

Tesis de Posgrado

Propiedades termoluminiscentes del tetraborato de sodio anhidro

Spano, Francisco

1990

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Spano, Francisco. (1990). Propiedades termoluminiscentes del tetraborato de sodio anhidro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2376_Spano.pdf

Cita tipo Chicago:

Spano, Francisco. "Propiedades termoluminiscentes del tetraborato de sodio anhidro". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2376_Spano.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FISICA

PROPIEDADES TERMOLUMINISCENTES
DEL TETRABORATO DE SODIO ANHIDRO

por: FRANCISCO SPANO

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO PARA OPTAR
AL TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

Director: DR. EDUARDO E. CASELLI

2376
ej. 2.

* 1990 *

"....La imprudencia no consiste en la elaboración de un modelo en rigor inevitable, sino en confundirlo con la riqueza total de lo existente."

A mi hijo PABLO SPANO

A mi padre PABLO SPANO

A JUAN DOMINGO PERON, por haber hecho lo necesario para que los hijos del pueblo accedan a situaciones que les eran inaccesibles.

RESUMEN

Se han estudiado las propiedades termoluminiscentes (TL) del compuesto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ anhidro y amorfo, excitado con radiaciones ionizantes de Co-60 y Cs-137 .

Las propiedades TL se han correlacionado con los resultados de mediciones espectrales (emisión y absorción óptica) y de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

La curva de emisión térmicamente estimulada (llamada "curva glow") del $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sin dopar se compone de dos máximos complejos que aparecen a temperaturas del orden de 120°C y 230°C cuando se utiliza una velocidad de calentamiento de $250^\circ\text{C}/\text{min}$.

El espectro de emisión presenta bandas con estructura centradas en 370 nm , 450 nm y 590 nm ; mientras que el espectro de absorción óptica muestra un pico amplio en 550 nm y se insinúa otro por encima de 350 nm .

La señal de RPE se corresponde con defectos que poseen un spin desapareado de valor $1/2$ interactuando con átomos de boro. Estos centros están relacionados sólo con el fenómeno TL que se da a temperaturas mayores que 150°C y con la emisión de fotones generada por impurezas que actúan como centros luminiscentes excitados por transferencia resonante de energía.

Se analizaron también muestras de SrB_4O_7 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y B_2O_3 de similares características con fines comparativos.

La información obtenida en estas experiencias ha permitido esbozar un modelo que explica las propiedades TL del compuesto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ anhidro y amorfo, modelo que, bajo determinadas condiciones, puede ser aplicado en general al resto de los compuestos borados.

INTRODUCCION

El desarrollo nuclear de la República Argentina crea necesidades que obligan a replantear e instrumentar métodos y técnicas de evaluación para campos de radiación de complejidad creciente. Para ello, hay que contar con distintos tipos de detectores activos y pasivos que permitan conformar sistemas de detección adecuados a esos requerimientos.

El presente estudio surgió como consecuencia de la implementación del " Proyecto de Desarrollo de Detectores para Radiaciones Ionizantes " que desde hace varios años han encarado la Gerencia de Area Asuntos Regulatorios de Seguridad Radiológica y Nuclear de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y el Laboratorio de Física del Sólido del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (UBA).

Todas las experiencias se llevaron a cabo en el mencionado Laboratorio, en distintas dependencias de la CNEA y especialmente en las instalaciones de la División Radiofísica que la nombrada Gerencia de Area posee en el Centro Atómico Ezeiza (CAE).

Existe un conjunto de detectores pasivos que, basados en el fenómeno de la luminiscencia, posibilitan realizar evaluaciones y discriminar los componentes de distintos campos de radiación. Son los llamados detectores termoluminiscentes (TL).

El fenómeno TL es conocido desde hace mucho tiempo. En 1663, R. BOYLE comunicó a la Real Sociedad de Londres que había observado una emisión luminosa cuando calentaba diamantes en la oscuridad. En 1705, H. OLDENBURG descubrió que las fluoritas naturales emitían luz cuando se las calentaba.

Otros conocidos científicos como H. BECQUEREL también realizaron experiencias relacionadas con la TL, y en 1904 M. CURIE observó que las propiedades TL de ciertos cristales podían recuperarse, luego de calentar las muestras, si se los exponía al elemento radiactivo radio.

En 1903, E. WIEDEMANN formuló la primer hipótesis satisfactoria sobre el origen de esa emisión luminosa.

Varios trabajos experimentales y teóricos fueron realizados por F. URBACH en 1930, y en 1945 RANDALL y WILKINS(1) desarrollaron un modelo que permitió llegar a un mejor entendimiento teórico y cuantitativo del fenómeno TL.

La aplicación de las sustancias TL con fines dosimétricos data de la década del '40. F. DANIELS(2) fue uno de los pioneros en el estudio de las propiedades del fluoruro de litio, el detector más conocido.

Este fenómeno, tratado originalmente como una simple curiosidad de laboratorio, dio lugar en la década del '60 a importantes aplicaciones en la Radiobiología, Radioterapia y Radioprotección. En estos años, el interés sobre el fenómeno continuó creciendo no sólo en las aplicaciones dosimétricas sino también en la Arqueología, en las Ciencias de la Tierra y -como herramienta experimental- en la Física del Sólido(3).

Pese a que las aplicaciones tecnológicas permitieron mejorar las técnicas de preparado y los equipamientos de lectura, el

conocimiento teórico del tema no evolucionó con igual ritmo : aún hoy no existe un modelo que permita describir íntegramente el fenómeno de la termoluminiscencia.

La emisión de luz térmicamente estimulada es una propiedad de un sinnúmero de sustancias, no sólo en estado sólido (cristalino y amorfo) sino también en solución.

La temperatura es el agente que induce la emisión, pero debe existir una excitación previa, una entrega de energía. En este caso se han utilizado las radiaciones ionizantes. Con la deposición de energía, éstas generan o ponen en evidencia imperfecciones de la estructura básica de un compuesto al modificar la configuración energética y de cargas.

Es común que se denomine "centros de color" a una amplia gama de defectos de variadas características, por analogía con los primeros estudios realizados con los aluros alcalinos.

En algunos materiales -los llamados "fósforos"- una fracción de la energía depositada (mecánica, electromagnética etc) es almacenada en esos defectos. Genéricamente, se podría hablar de portadores de carga atrapados en estados metaestables.

La vida media en esos estados depende de la temperatura . A la temperatura ambiente, se han observado valores que van desde 10^{-8} s hasta años. Al aumentarla, parte de esa energía almacenada puede convertirse en fotones. Son los llamados fotones TL, que no son otra cosa que el producto de una fosforescencia acelerada.

En ocasiones, la cantidad de luz emitida es proporcional a la excitación.

El mecanismo íntimo de los múltiples procesos que culminan con la aparición de un fotón depende de un conjunto de factores que impiden generalizar la descripción de las características TL de una sustancia a otra. Ello determina la necesidad de un análisis profundo caso por caso, tanto para la explicación como para el mejoramiento de la emisión de luz. Por otra parte, con sólo modificar determinados parámetros del detector TL (como su historia térmica) se puede variar significativamente su comportamiento frente a una misma excitación.

Los boratos puros, así como los compuestos alcalinos borados, revisten un especial interés para su estudio. Este tipo de compuestos dopados con distintos activadores se utilizan con frecuencia en la dosimetría de radiaciones ionizantes debido a que poseen un Z efectivo para RX y gamma muy similar al tejido humano. Por otra parte, en estado vítreo son componentes de matrices contenedoras de residuos radiactivos; y es sabido que los defectos relacionados con el fenómeno TL también lo están con los procesos que culminan generando daños por radiación.

El entendimiento de los mecanismos básicos del fenómeno de emisión de luz térmicamente estimulada, así como su gran aplicación tecnológica, justifican que se encare el análisis de las propiedades TL del compuesto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ anhidro.

Hoy en día, existe información sobre el comportamiento TL de algunos compuestos borados. Quizá el más conocido y estudiado sea el $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopado con Mn, Cu o Ag. Recientemente, se han iniciado estudios con sustancias del tipo $\text{B}_4\text{O}_7\text{M}$ con M= Mg, Ca y Ba. En verdad, más que información básica del fenómeno, es común hallar en la bibliografía las características dosimétricas de estos

compuestos.

En la práctica, el análisis de las propiedades TL se realiza utilizando compuestos dopados. Este hecho puede tener dos objetivos: por un lado, mejorar y estabilizar la respuesta de estos materiales. La contrapartida de esta mejora es que la perturbación que genera el activador, tanto en la curva glow como en la emisión espectral, puede enmascarar las propiedades intrínsecas de la matriz (de hecho, no se puede soslayar la influencia de impurezas presentes a nivel de trazas). El otro objetivo es contribuir a una mejor comprensión del fenómeno, puesto que algunos dopantes pueden incentivar la aparición de un defecto en particular y eliminar la existencia de otros.

En el caso del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, los dopantes controlan la emisión espectral y la intensidad de los distintos picos de su curva glow.

La única referencia encontrada sobre un estudio TL utilizando $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fue la de un trabajo, publicado en 1980, sobre el compuesto en estado vítreo. En ese año, durante una investigación sobre la posibilidad de emplear boratos alcalinos como dosímetros, NASIPURI(4) irradió con RX vidrios del tipo $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, con x variando entre 0 y 0,33, y observó la emisión de luz térmicamente estimulada. La autora indica que para $x=0$ la curva glow presenta dos picos en 75 °C y 150 °C. A medida que la concentración de Na_2O aumenta ambos picos crecen, pero el de 75 °C lo hace más rápido que el de 150 °C. Para un valor de $x=0,20$, la superposición de ambos picos conduce a un único máximo ancho y asimétrico. Por otra parte, a medida que x aumenta también aparecen picos adicionales entre 250 °C y 300 °C. Para la concentración $x=0,33$, la curva glow muestra un sólo máximo complejo cerca de los 100 °C y otros picos insinuados y no resueltos por encima de 220 °C. Al alcanzarse esta temperatura, se observa un valle pronunciado que separa a los máximos descriptos. Otra característica importante es que para las concentraciones menores que 0,33 el máximo de mayor temperatura predomina por sobre el ubicado a 100 °C.

NASIPURI sólo publicó curvas glow para distintas concentraciones de óxido de sodio y valores de dosis absorbida. Nada sugiere, en cambio, sobre los mecanismos que las generan.

Cuando estas sustancias boradas son irradiadas, también presentan centros paramagnéticos(PR). Existe actualmente abundante información sobre la presencia de estos centros en compuestos con estado vítreo y cristalino(5)(6)(7)(8)(9)(10).

En las décadas del '60 y del '70, se investigó exhaustivamente mediante Resonancia Paramagnética Electrónica(RPE) las estructuras de los centros PR generados por radiación gamma y RX en materiales del tipo $x\text{M}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, en donde M representa a un metal alcalino, Na, Li, K, Rb, Cs. Los resultados de estos trabajos indican la existencia de distintos centros PR, sin que haya un acuerdo total entre los investigadores acerca de la naturaleza de los mismos. Los centros mas importantes son:

* El centro boro-electrón (BEC), formado por un electrón atrapado en un orbital no ligado del átomo de boro interactuando con el spin nuclear de ese átomo.

* El centro boro-hueco-oxígeno (BOHC), descrito como un hueco atrapado en un átomo de oxígeno que une a un átomo de boro en coordinación 3 y otro en coordinación 4, interactuando con el spin nuclear de este último. Otros autores lo asignan a un hueco atrapado en un átomo de oxígeno no puente, interactuando con el boro.

* El centro metal alcalino-electrón (AMEC), formado por un electrón ligado a un ión alcalino.

La señal que predomina a temperatura ambiente es la que se corresponde con los centros BOHC; las restantes no son visibles, pese a que el AMEC es estable a esa temperatura. Esta es una de las características que diferencian a los centros PR de los compuestos borados con los de otras sustancias como los silicatos. En los primeros, la mayoría de los centros PR son estables hasta temperaturas por encima de los 150 °C (17). En definitiva, la señal de RPE medida resulta de la combinación de las señales correspondientes a esos centros, dependiendo la contribución de cada uno de ellos de la temperatura de excitación y medición, de la fracción molar x y del tipo de metal alcalino(6)(7).

LEE y BRAY(5)(6) observaron señales de centros PR tipo BOHC compuestas por 4 y 5 líneas, y concluyeron que existen dos tipos de centros asociados con un átomo de boro, siendo la interacción hiperfina con un núcleo de B11 (spin nuclear 3/2) la responsable del espectro. También encontraron que el calentamiento de las muestras irradiadas durante una hora a 200 °C no destruye completamente a los centros, pero que el calentamiento por 10 minutos a 250 °C permite eliminar a la señal.

Por otra parte, GRISCOM(7)(8) indica que las señales de 4 y 5 líneas se pueden explicar mediante la existencia de un solo centro PR, (hueco atrapado en un átomo de oxígeno que liga a un grupo BO3 con otro del tipo BO4). Este autor resalta la importancia de la perturbación que experimenta el centro PR a medida que se modifica la concentración x , y reproduce los espectros asumiendo valores fijos para las componentes del tensor giromagnético g_1 y g_2 y una distribución de valores para g_3 (7). SYMONS(9), sin embargo, sugiere que un hueco atrapado en un átomo de oxígeno que no está ligado a dos átomos de boro, (oxígeno no puente) explicaría también los espectros tipo BOHC que se observan.

En 1965, BEEKENKAMP(11) publicó una tesis doctoral sobre la estructura de los vidrios borados con metales alcalinos, alcalinos térreos y borofosfatos, utilizando para la investigación mediciones exhaustivas de RPE y absorción óptica en vidrios de concentración x variable. Para sistemas vítreos borados con Li, Na, K, Rb y Cs, los resultados son cualitativamente similares a los de las referencias (5) a (8). Las mediciones de absorción óptica tomadas por este autor concuerdan con las publicadas por YOKOTA(12) en el año 1954, pero no todas las bandas de absorción son asignadas al mismo tipo de defecto PR.

Dado que ambos fenómenos -esto es, la creación de centros PR y de centros TL - ocurren en el Na2B4O7 irradiado, es natural

preguntarse si los primeros participan en el fenómeno de la termoluminiscencia observado, cuestión que no estaba resuelta con anterioridad a este trabajo.

En cuanto a la estructura que poseen estos compuestos, KROGH-MOE (13)(14)(15)(16) y otros autores aportaron abundante evidencia experimental. Se sabe que los sistemas amorfos-vítreos poseen unidades estructurales básicas similares a las del estado cristalino de estequiometría equivalente. La diferencia entre estos estados de agregación es que el orden de largo alcance del sistema cristalino se pierde, debido a las uniones caóticas de estas unidades básicas entre sí. Este hecho, sin embargo, hace que -en términos generales- el contorno inmediato de un átomo sea similar en ambos estados.

Los compuestos borados con metales alcalinos poseen unidades estructurales básicas formadas por grupos BO_3 y BO_4 , con dos tipos de oxígenos: aquellos que ligan a dos átomos de boro y los que sólo están unidos con un átomo de boro.

El conocimiento de la configuración estructural de estos compuestos es muy importante, puesto que sus propiedades varían con el cambio de la concentración x de óxido alcalino y el estado de agregación.

Por otra parte, conocer la estructura significa tener una idea sobre los posibles defectos que pueden darse -tanto en forma intrínseca como inducidos por la radiación.

En el momento de realizar este trabajo no se contaba con suficientes resultados experimentales que permitieran formular un modelo que explicara el fenómeno TL en los compuestos diboratos y, en especial, para el $Na_2B_4O_7$. No se había realizado un estudio conjunto mediante mediciones de TL, RPE y composición espectral de la luz.

El objetivo de este estudio es encarar esta tarea para el compuesto $Na_2B_4O_7$ anhidro y amorfo.

Puesto que las mediciones de la TL no permiten per se conformar el modelo, se realizaron mediciones de absorción y emisión espectral, mediciones de RPE de los centros paramagnéticos y estudios de difracción de RX para determinar el estado de agregación del material. También se analizaron muestras de $Li_2B_4O_7$, B_2O_3 y SrB_4O_7 con fines comparativos. Los resultados se han correlacionado.

Este trabajo aporta evidencia experimental original resultante de las experiencias mencionadas. La información que se presenta en el capítulo 3 ha permitido sugerir un modelo que describe las características TL del $Na_2B_4O_7$. Bajo determinadas condiciones, puede ser generalizado para un conjunto de compuestos borados.

CAPITULO 1

TEORIA BASICA DE LA TERMOLUMINISCENCIA

La luminiscencia es un fenómeno que consiste en la emisión luminosa de origen no térmico que, bajo determinadas condiciones de excitación, presentan algunas sustancias dieléctricas o semiconductoras. Ello ocurre cuando parte de la energía absorbida se vuelve a emitir en forma de radiación electromagnética dentro del rango visible o cercano al mismo.

Existe una clasificación en función de la escala de tiempos y de la dependencia entre la intensidad emitida y la temperatura.

Si la emisión ocurre durante la excitación o en tiempos del orden de 10^{-8} s, el proceso se conoce como fluorescencia. En este caso, las bandas espectrales sólo se trasladan o se ensanchan a medida que aumenta la temperatura de la sustancia.

Cuando la emisión persiste, luego de finalizada la excitación, por tiempos mayores que 10^{-8} s, se habla de fosforescencia.

Este proceso depende fuertemente de la temperatura a la que se encuentra la muestra, y el sistema vuelve al equilibrio con una entrega adicional de energía (estímulo).

La termoluminiscencia (TL) se puede definir como la emisión luminosa térmicamente estimulada. El estímulo térmico libera la energía reconvertida que la excitación previa depositó en la sustancia. Podría interpretarse como una fosforescencia acelerada por el aumento de la temperatura.

El fenómeno se describe utilizando tres elementos fundamentales:

* Los portadores de carga, que pueden ser electrones, huecos o eventualmente iones móviles.

* El centro trampa, que afecta la movilidad de los portadores de carga y es responsable de la persistencia de la emisión luego de finalizada la excitación.

* El centro luminiscente, que participa en la recombinación radiativa de los portadores de carga.

Un cristal perfecto no posee la propiedad de la TL. El mecanismo de este fenómeno se explica suponiendo que la banda prohibida contiene un conjunto discreto de niveles metaestables aceptores y donores. Estos niveles son generados por las imperfecciones intrínsecas del material (vacancias, ubicación intersticial de átomos de la red) o mediante la presencia de impurezas llamadas activadores. 1*

1* Se ha referido el estado cristalino por comodidad; este fenómeno no es privativo de ese estado ni tampoco de la condición de sólido, puesto que la TL también es observada en cuerpos amorfos o en soluciones.

En el caso de este estudio, las radiaciones ionizantes generan pares de huecos (h) y electrones (e⁻) que se trasladan por las bandas de valencia y conducción. La mayoría vuelve en forma inmediata al estado fundamental (Figura 1a); este proceso puede estar acompañado o no por emisión de luz, pero una fracción es capturada en los niveles trampa (Figura 1b).

Según la profundidad del nivel de energía de estas trampas, los portadores pueden liberarse con alguna facilidad a temperatura ambiente o permanecer en ellas durante un tiempo considerable. Cuando se eleva la temperatura de la muestra, aumenta la probabilidad de escape y recombinación. Aquí se observa el fenómeno termoluminiscente (Figura 1c). Para cada nivel trampa -a partir de una cierta temperatura- ocurre una liberación significativa de portadores de carga. Ello se refleja en la aparición de picos en la intensidad TL emitida en función de la temperatura de la muestra. Esta gráfica se la conoce como "curva glow".

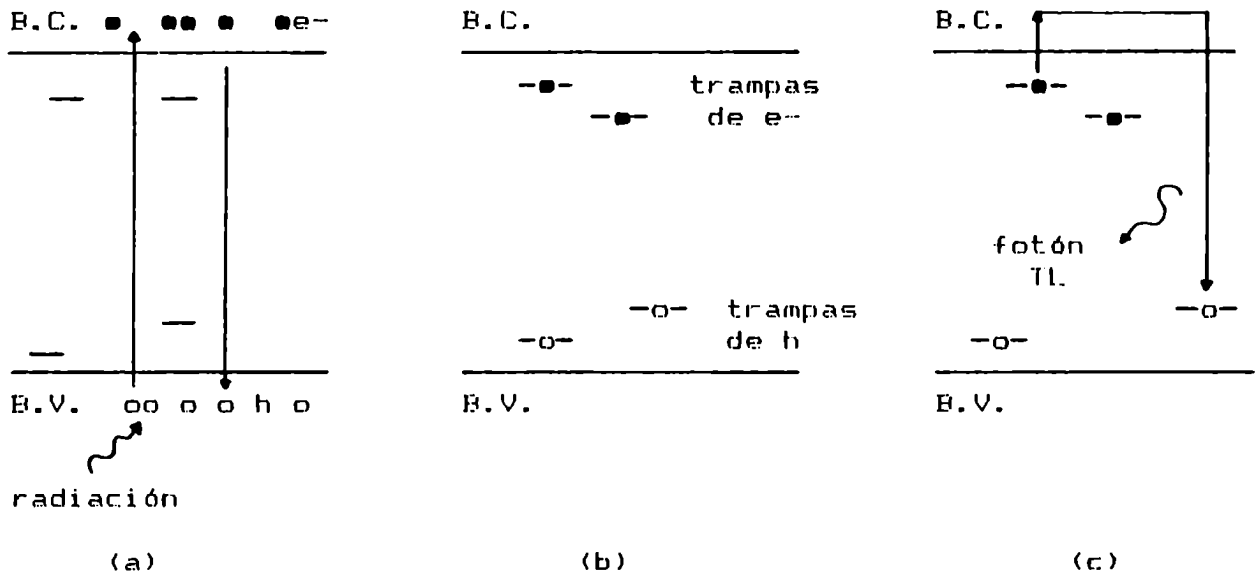


Figura 1: Mecanismo de la termoluminiscencia en una estructura cristalina. a) Durante la excitación. b) Luego de finalizada la irradiación. c) Calentamiento de la muestra, liberación y recombinación de los portadores de carga.

En dicha curva están incluidas todas las longitudes de onda emitidas por la muestra. Si se grafica la intensidad total de la luz entregada en función de la longitud de onda, se obtiene la curva de emisión espectral. Por otra parte, es común evaluar la intensidad correspondiente a una dada longitud de onda como función de la temperatura.

La recombinación de h y e⁻ no necesariamente genera fotones, es decir, la gran mayoría de estas recombinaciones son no radiativas.

Generalmente se denomina a las trampas de h centros de recombinación, y si la energía que se libera se realiza predominantemente en forma de fotones se reconocen como centros luminiscentes.

La cinética del fenómeno TL se puede describir cualitativamente en base al proceso de recombinación indicado en la Figura 1c. El modelo que a continuación se detalla, fue presentado por RANDALL y WILKINS(1) en el año 1945.

Se asume que, luego de la irradiación, n electrones ocupan los niveles trampa de e^- y simultáneamente $m=n$ huecos lo hacen con los niveles metaestables para h .

Durante el calentamiento de la muestra, el e^- es liberado de su trampa. Asimismo, se asume que la probabilidad de recaptura por otra trampa es despreciable y que la vida media en la banda de conducción es pequeña; por lo tanto, el e^- liberado se recombina casi inmediatamente con un h .

Estas son hipótesis que llevan a la denominada cinética de primer orden (C1). Cuando la probabilidad de recombinación con un h es del mismo orden de magnitud que la de recaptura por una trampa se habla de cinética de segundo orden (C2).

Cuál de las cinéticas ocurre depende de la cantidad relativa de trampas y centros de recombinación, de su naturaleza y de la configuración espacial de estos entes.

Cuando la muestra se encuentra a una temperatura T , la probabilidad de escape por unidad de tiempo y por electrón $p(T)$, tiene la expresión:

$$p(T) = s \cdot \exp(-E/kT) \quad \langle 1 \rangle$$

donde :

E = profundidad del nivel trampa por debajo de la banda de conducción. Se la llama energía de activación.

k = constante de BOLTZMANN

s = factor de frecuencia o preexponencial; tiene unidades de $1/s$ y se asume que es muy poco dependiente de la temperatura.

T = temperatura de la muestra en grados Kelvin (K).

Se asume que el tiempo de vida media en una determinada trampa es la inversa de la expresión $\langle 1 \rangle$.

Bajo estas hipótesis - y considerando una cinética C1 - la intensidad de luz emitida (I) medida a una dada temperatura es proporcional a la velocidad de escape de los e^- de sus trampas; ésta, a su vez, es proporcional a la cantidad $n(t)$ existente en ese momento. Por lo tanto:

$$I(t) \propto -dn/dt = n \cdot s \cdot \exp(-E/kT) \quad \langle 2 \rangle$$

donde el signo " - " (menos) indica que el número de e^- atrapados decrece a medida que I aumenta.

Si la muestra es calentada a una velocidad de calentamiento constante con el tiempo - es decir, $dT = B \cdot dt$ -, se puede

sustituir en <2> e integrando se obtiene:

$$n(T) = n_0 \cdot \exp\left(-\int_{T_0}^T s/B \cdot \exp(-E/kT) dT\right) \quad \langle 3 \rangle$$

donde T_0 indica la temperatura a partir de la cual se inicia el calentamiento y n_0 , la cantidad de trampas de e^- llenas a esa temperatura.

La expresión <3> permite calcular la cantidad de e^- que aún restan por liberar luego de que la muestra haya alcanzado la temperatura T .

Se afirmó presedentemente que la intensidad de luz es proporcional a la cantidad de e^- que se escapan; en rigor, lo es con la cantidad de centros luminiscentes que son llenados -dado por dm/dt -, pero en este modelo esas expresiones son iguales en valor.

Entonces, la expresión analítica para la intensidad $I(T)$ es finalmente:

$$I(T) = A \cdot n_0 \cdot s \cdot \exp(-E/kT) \cdot \exp\left(-\int_{T_0}^T s/B \cdot \exp(-E/kT) dT\right) \quad \langle 4 \rangle$$

donde A es la constante de proporcionalidad.

La gráfica de $I(T)$ es la curva glow. Si se representa la expresión <4>, se obtiene una curva de emisión con un solo pico - puesto que E y s caracterizan a la trampa. Junto con la velocidad de calentamiento B , E y s determinan la temperatura a la cual ocurre un vaciado significativo de las trampas.

En la práctica, es común encontrar materiales TL con curvas glow compuestas por varios picos o máximos. En una primera aproximación, se asume que cada nivel trampa se comporta como <4> y se desprecia la interacción entre niveles. De hecho, se presentan un conjunto de alternativas como :

- a) Un solo nivel trampa de e^- con la posibilidad de recombinarse con varios centros luminiscentes. En ese caso la glow tendrá un solo pico, pero su composición espectral será múltiple.
- b) La situación totalmente inversa.
- c) Los casos mencionados en a) y b) con probabilidad de reatrapamiento (cinética C2).
- d) Niveles trampa con energías de activación no fijas, sino que responden a una distribución.

Cuando se plantea un modelo realista para resolver, se debe realizar una serie de suposiciones que en general no son del todo justificables. Es común discriminar entre los electrones que se encuentran atrapados (n) y los que se encuentran en la banda de conducción (n_c). Sobre esta última cantidad, se suelen realizar las suposiciones mencionadas.

Amén de una posible distribución de valores para una misma

energía de activación, es posible que dos o más trampas de distinto origen tengan energías que se correspondan con temperaturas de desactivación próximas en la curva de emisión. En este caso los picos asociados con cada una de ellas se superponen, observándose en la curva glow un único máximo. Algunos indicios que hacen suponer este hecho son:

- * Asimetría de los picos, que aparece cuando al menos dos de ellos de distinta altura se superponen parcialmente.

- * Corrimiento del máximo. Si se mantiene un material TL a temperatura constante, se observa que los picos de la curva de emisión disminuyen paulatinamente - más rápido los de menor temperatura. Si un máximo resulta de la superposición de dos o más picos, el decaimiento parcial afectará más al pico de menor período de decaimiento, observándose un corrimiento de la temperatura de aparición de la envolvente hacia la región de mayor temperatura.

La expresión <4> puede ser evaluada sólo por integración numérica; cualitativamente, se aprecia que la competencia entre ambos términos exponenciales genera la forma del pico glow. Si se deriva para obtener la temperatura del máximo (T_m) se tiene que ésta es función de los parámetros de la trampa y de la velocidad de calentamiento. El resultado se indica en la expresión <5>.

$$(B.E)/(k.T_m^2) = s.exp(-E/kT_m) \quad <5>$$

De esta expresión pueden rescatarse características de la $I(T)$ que, de hecho, se observan en las experiencias:

- * Para una velocidad de calentamiento B constante, T_m se traslada a mayor temperatura si E aumenta o s disminuye.

- * Para una dada trampa, T_m se traslada a mayor temperatura si B aumenta.

Toda la luz emitida (S) se obtiene integrando la expresión de $I(T)$ o de $I(t)$. Resulta entonces que:

$$S = \int_{t_0}^t I(t) dt = -A. \int_{t_0}^t (dn/dt) dt = -A. \int_{n_0}^0 dn = A.n_0 \quad <6>$$

Esta suma es proporcional al número de cargas atrapadas al comenzar el proceso de calentamiento. Puesto que éstas son -en una muy buena aproximación- proporcionales a la excitación inicial, cuando se utiliza a las radiaciones ionizantes para excitar se encuentra que la integral de la curva glow es proporcional a la dosis absorbida por la muestra.

CAPITULO 2

CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS EMPLEADAS, EQUIPAMIENTO Y METODOS DE INVESTIGACION

En este capítulo se comentan en forma resumida las características de las muestras empleadas, el equipamiento utilizado en las distintas experiencias y los métodos de investigación. En particular, se describen los equipos para el análisis por RX y la preparación de algunas de las muestras, y los sistemas empleados para las mediciones de la termoluminiscencia, emisión espectral, absorción óptica y de resonancia paramagnética electrónica. Asimismo, se describen los sistemas utilizados para la irradiación de las muestras.

2.1 CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS

Las primeras determinaciones se realizaron con muestras preparadas en el laboratorio de la División Microradioquímica de la Gerencia de Area Asuntos Regulatorios de Seguridad Radiológica y Nuclear (GA ARSRN) de la CNEA.

El Na₂B₄O₇ anhidro se obtuvo disolviendo en agua bidestilada piedras del compuesto en estado decahidratado provisto por la firma BDH, de calidad pa. Luego de filtrar el agua, se rescataron microcristales del compuesto aún decahidratado. Un tratamiento térmico a 650 °C durante varias horas permitió eliminar las 10 moléculas de agua, quedando el compuesto en forma de polvo anhidro y amorfo.

El B₂O₃ se preparó manteniendo ácido bórico anhidro de calidad suprapur - provisto por la misma firma - a una temperatura de 460 °C durante 6 horas; de ese modo, se obtuvo también un compuesto amorfo y anhidro en forma de polvo.

Por otra parte, se contó con Li₂B₄O₇:Mn (0,2% molar), sinterizado en forma de pastillas de 3x3x0,9 mm³, de la firma Harshaw. Este tipo de material se provee bajo el nombre comercial de TLD-B00, y es utilizado como detector de radiación gamma y RX.

Las muestras de SrB₄O₇ anhidro se prepararon con ácido bórico anhidro y nitrato de estroncio - provisto por la firma J.T.Baker- de calidad pa. El resultado de la reacción se mantuvo durante 1 hora a una temperatura cercana a los 1 000 °C. Luego, se vertió la masa fundida en un recipiente de acero inoxidable y se la dejó enfriar para finalmente pulverizarla. Se trabajó fuera del horno, en campana con atmósfera controlada para evitar contaminaciones e hidratación de las muestras.

Con estas sustancias, se realizaron mediciones de difracción de

RX, TL y RPE. Los resultados - especialmente los de la TL - dependían fuertemente de la partida, e inclusive se tenían diferencias de respuesta frente a un mismo estímulo entre muestras de una misma preparación.

Se decidió entonces obtener materiales con respuesta más uniforme, para eliminar algunas variables que afectarían las determinaciones.

En consecuencia, se trabajó en una segunda etapa exclusivamente con sustancias provistas por la firma Merk, todas en forma de polvo, anhidras y amorfas de calidad pa - salvo el B203-M169 (Merk-169), que era de calidad suprapur. Las experiencias que se detallan en el Capítulo 3 se han realizado con estas muestras, excepto alguna aclaración explícita en sentido contrario.

Se les efectuó un control de impurezas. En la Tabla 1 se indican los resultados obtenidos para el Na₂B₄O₇-M6306 (Merk-6306) y el Li₂B₄O₇-M5699 (Merk-5699). Este control se efectuó en el Departamento de Química de la Gerencia de Desarrollo de la CNEA.

Tabla 1:

Control de impurezas para los compuestos Na₂B₄O₇-M6306 (Merk-6306) y Li₂B₄O₇-M5699 (Merk-5699).

ELEMENTOS (g/100g de muestra)	Li ₂ B ₄ O ₇ -M5699 (Merk-5699)	Na ₂ B ₄ O ₇ -M6306 (Merk-6306)
Al	0,1 a 0,3	≈ 0,1
Si	≈ 0,03	0,03 a 0,1
Fe	≈ 0,003	0,03 a 0,1
Mg	< 0,0003	< 0,0003
Cu	< 0,001	< 0,001
Ag	< 0,001	0,001 a 0,003
Ti	≈ 0,01	< 0,003
Ba	≈ 0,0001	≈ 0,0001
Sr	< 0,001	< 0,001
Cs	0,0003 a 0,001	0,0003 a 0,001
Mn	< 0,0003	< 0,0003

Todas las mediciones se realizaron utilizando muestras en estado virgen y sin ningún tratamiento térmico previo, con la excepción

de las evaluaciones llevadas a cabo con muestras reutilizadas. Debido al alto grado de higroscopía de todos estos compuestos, se trabajó permanentemente en ambiente seco. Los análisis de difracción de RX se efectuaron utilizando dos técnicas. En una de ellas, se trabajó con una cámara DEBYE. El equipo - de la firma Philips - era un Norelco Microfoco a 36 kV pico, 0,1 mA y ánodo de cobre ($K\alpha_1$; 0,153 nm). Los tiempos de exposición eran de 7 a 20 horas con película fija. Estas mediciones se efectuaron en el laboratorio del grupo de polímeros de la Gerencia de Fuentes Intensas de la CNEA. Otro grupo de mediciones se realizaron con un difractómetro Philips de goniómetro horizontal, monocromador de grafito y radiación de cobalto ($K\alpha_0$). En este caso, el haz, la muestra y el detector eran móviles. Estas evaluaciones se realizaron en el laboratorio del grupo de materiales de la CNEA. Con estas mediciones, se determinó el estado de agregación de las distintas muestras y los tiempos adecuados de manipuleo para que durante las distintas experiencias las sustancias no sufrieran cambios estructurales significativos.

2.2 SISTEMA Y METODOS EMPLEADOS PARA LAS MEDICIONES DE LA TERMOLUMINISCENCIA

Los componentes esenciales de un sistema experimental para la evaluación de la TL son: el sistema de calentamiento - que aumenta la temperatura de la muestra en forma controlada -, el detector - que convierte la luz emitida en señal eléctrica con un medidor adecuado de esa señal - y un graficador. Para este tipo de determinaciones se construyó un equipo experimental, cuyos elementos y características principales se describen a continuación:

* Una cámara oscura, en la que está instalado un horno cuyo elemento calefactor es una plancha de Kantal de 3x5 cm² de superficie y 0,025 cm de espesor que provee un buen contacto térmico con la muestra.

Por el calefactor circula una corriente manejada por un controlador de temperatura. La plancha de Kantal posee una termocupla tipo J de hierro-constantán, soldada en su parte inferior, cuya señal es utilizada como realimentación por el equipo que maneja el calentamiento. Iniciado el ciclo de lectura, por la plancha de Kantal comienza a circular una corriente regulada del orden de 50 A de máxima, que eleva la temperatura de la plancha y de la muestra.

El horno posee, en su parte superior y por encima de la muestra, una ventana de cuarzo que permite el paso de la luz emitida. Este filtro, junto con el flujo de nitrógeno que se inyecta dentro del horno, cumple la función de absorber el exceso de radiación

térmica emitida por el calefactor y la muestra, evitando el aumento de la temperatura dentro de la cámara que contiene al fototubo y la presencia de radiación espúrea en la curva glow del material.

* Un controlador de temperatura. Se construyó un dispositivo electrónico que maneja la potencia entregada al sistema. Este módulo genera rampas de calentamiento lineales con velocidades comprendidas en el rango de 10 °C/min a 1 000 °C/min. La temperatura de trabajo se extiende desde la ambiente hasta 430 °C. Se puede programar la temperatura inicial, la final y la rampa de calentamiento. El equipo entrega una señal analógica que permite graficar la temperatura a la que se encuentra la muestra en función del tiempo o como abscisa de la intensidad de emisión del fósforo.

* Por encima de la cámara de calentamiento, se instaló la cavidad que contiene al detector de luz. Como transductor fotosensible, se utilizó un tubo fotomultiplicador instalado a menos de 2 cm de la superficie emisora. Se trabajó con dos tipos de detectores:

a) un EMI 9558QA de 50 mm de diámetro, con ventana de cuarzo, 11 dinodos, trialcali y de respuesta espectral tipo S-20. Su rango de detección se extiende desde 165 nm a 850 nm. Este fototubo se utilizó básicamente para el análisis espectral de la luz emitida;

b) un EMI 6097B de 50 mm de diámetro, con ventana de borosilicato, 11 dinodos (CsSb) y respuesta espectral tipo S-11. Su rango de detección se extiende desde 320 nm a 650 nm.

Ambos detectores se alimentaron con una fuente de alta tensión Fluke 3719, estabilizada a tensiones de trabajo entre 850 V y 1 100 V.

* La señal del fototubo se evaluó con un electroméetro Kitly 610C, con salida a graficador, y un picoamperímetro Harshaw 2000B. Este equipo permite integrar la señal, por lo que se podía contar con la intensidad total emitida o simultáneamente con la intensidad punto a punto.

Para la obtención de las curvas glow en forma simultánea se conectó la señal de temperatura y la de intensidad de luz a un registrador HP modelo 7004B X-Y, X-t con una sensibilidad de 0,25 mV/cm y velocidades de barrido entre 0,25 s/cm y 50 s/cm. El diagrama en bloque del sistema lector TL se presenta en la Figura 2.

La conformación del elemento calefactor, así como la cantidad de muestra y velocidades de calentamiento utilizadas, permitieron obtener una variación de temperatura del orden de 1 °C entre la parte inferior de la plancha de Kantal y la superficie de la muestra que no estaba en contacto con el calefactor(18)(19).

Estos valores fueron comprobados experimentalmente midiendo con dos termocuplas - una por debajo de la plancha y otra por encima. Se trabajó con muestras en estado de polvo con una masa del orden de los 10 mg, depositadas sobre el portamuestras, tratando de que la película de material fuera uniforme y de espesor menor que 1 mm. En los casos más desfavorables, el error en la medición de la temperatura no superó el 5%.

Todas las evaluaciones se llevaron a cabo en el laboratorio de la División Radiofísica en el Centro Atómico Ezeiza (CAE) de la CNEA.

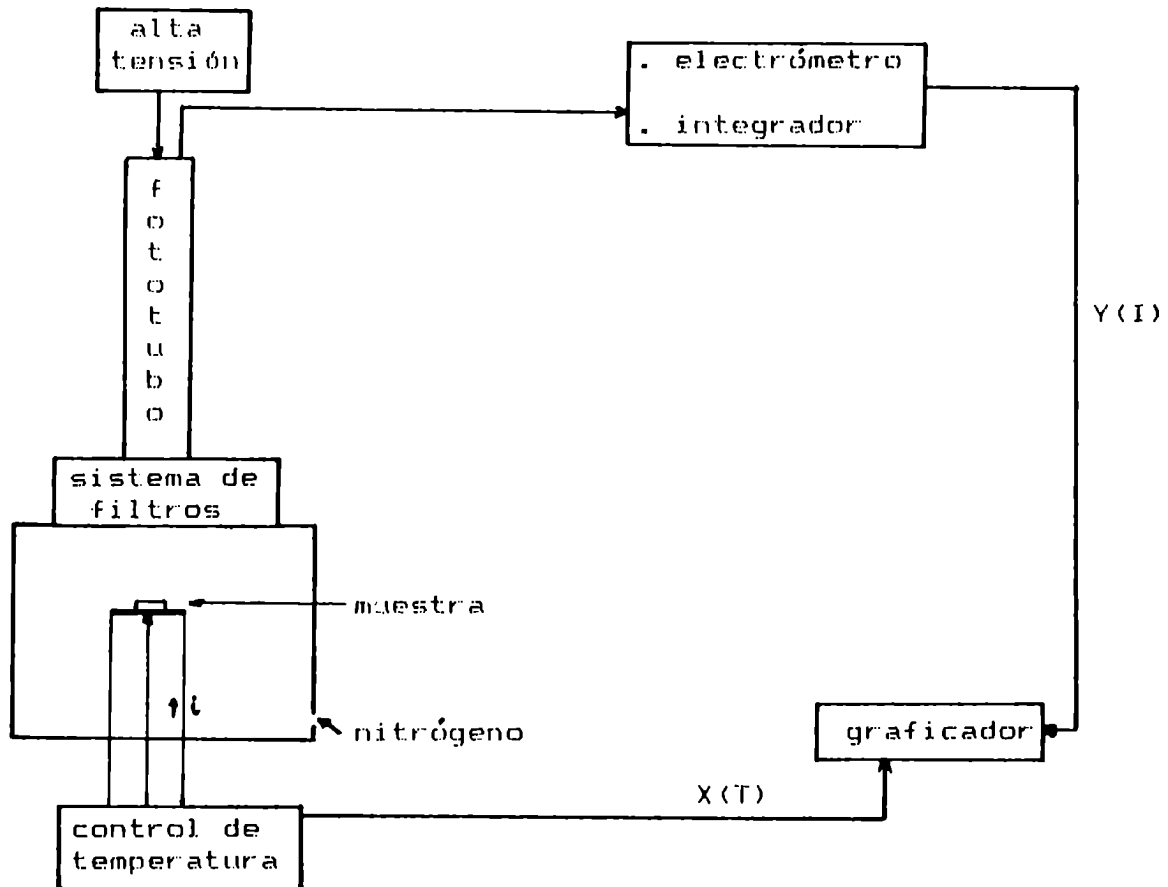


Figura 2 : Diagrama en bloque del sistema lector de la emisión termoluminiscente.

Cuando se comenzó a estudiar el fenómeno de la fosforescencia, el método de análisis utilizado era el de obtener la medida de la intensidad de luz emitida en función del tiempo. La muestra era mantenida a una temperatura constante y se realizaban determinaciones a distintas temperaturas.

La medición de la intensidad de luz, haciendo variar la temperatura de la muestra en forma simultánea con un perfil determinado, fue sugerido por URBACH. Este método comenzó a utilizarse extensivamente luego de los trabajos de RANDALL y WILKINS(1).

La técnica consiste en:

- a) El fósforo es excitado a una temperatura baja, generalmente a temperatura ambiente para estabilizar a los portadores de carga removidos de sus posiciones habituales.
- b) Para la excitación se suele utilizar mecanismos muy variados - por ejemplo, deformación mecánica, luz ultravioleta, radiación gamma, partículas cargadas etc.
- c) La muestra se calienta luego a una velocidad de calentamiento constante en el tiempo y se mide la emisión de luz. Para el análisis de algunas propiedades también se suele utilizar ciclos de calentamiento no lineales.

De esta forma, se produce el despoblamiento de los niveles trampa a medida que la temperatura aumenta; los menos profundos se desactivan primero, y a cada temperatura se van despoblando aquellos niveles cuyo potencial pueda ser superado por los portadores de carga energizados.

La existencia de distintos niveles trampa se refleja en la curva glow, que presenta diferentes máximos. Esta gráfica puede ser tan simple como aquella que contiene un sólo pico (único nivel trampa) o compleja como en el caso del LiF cuya curva glow posee mas de 15 picos discriminados (3).

El análisis se dificulta cuando los distintos niveles trampa no tienen una energía bien definida, sino que responden a una distribución o sus valores están muy próximos - cosa bastante frecuente en compuestos amorfos.

La obtención de la curva glow es fundamental para la caracterización de las propiedades TL de una sustancia.

El análisis de esta curva es el camino para obtener los parámetros que definen al fenómeno: las energías de activación, factores de frecuencia, tipo de cinética que gobierna las distintas recombinaciones de portadores de carga, probabilidad de escape, etc.

En este trabajo, las curvas glow se tomaron efectuando calentamientos entre la temperatura ambiente (TA) y 430 °C. En algunos casos, se trabajó con calentamientos interrumpidos y con muestras tratadas termicamente a priori de la lectura TL. Esta técnica de borrado parcial se utilizó básicamente para el estudio de la correlación TL-RPE y el análisis de la existencia de picos glow solapados.

Las distintas técnicas utilizadas para la obtención de las energías de activación y factores preexponenciales son tratados en el Capítulo 3, puesto que se consideró conveniente presentarlas junto con los resultados experimentales.

2.3 SISTEMAS Y TECNICAS EMPLEADAS PARA LAS MEDICIONES ESPECTRALES

2.3.1 MEDICION DE LOS ESPECTROS DE EMISION

Las mediciones de los espectros de emisión se realizaron con un horno de calentamiento similar al utilizado en las evaluaciones de la intensidad total, pero se instaló un monocromador EU-700/E entre el horno y el fototubo EMI 9558QA.

El monocromador posee un montaje tipo CZERNY-TURNER simple, con entrada y salida en eje óptico común, una abertura de $f/6,8$ a 200 nm y una longitud focal de 35 cm. El poder de resolución es menor que 0,1 nm, con un ancho medio de pico menor que 0,05 nm utilizando rendijas de 3 mm de alto. El rango óptico de longitud de onda se extiende desde 190 nm a 1 000 nm (primer orden) y se puede medir con errores de 0,1 nm. El ancho de rendija es variable entre 5 y 2 000 micrones.

Se contaba con una red de difracción de 1 180 líneas/mm, con dimensiones de 48x48 mm² y con una longitud de onda de blaze de 280 nm. El barrido en longitud de onda se realiza en forma manual o con un controlador que permite seleccionar la velocidad de barrido.

La salida del fototubo se conectó al picoamperímetro Harshaw - el cual permite evaluar corrientes del orden de $1 \text{ E-}12 \text{ A}$ -, y éste al graficador HP.

La medición espectral de fuentes de luz con flujos de luminosidad extremadamente bajos (nanolumens) es muy difícil. La situación se agrava cuando la emisión no es constante en el tiempo - como en este caso -, y además cuando se superpone con la emisión provocada por la radiación del elemento calefactor. En el equipo utilizado para las mediciones de la TL, el fototubo se encontraba a una distancia de 2 cm de la muestra. Aquí, por la configuración mecánica del monocromador y el hecho de que las muestras estaban disponibles en forma de polvo, se debió armar un sistema óptico que recogiera la emisión hacia arriba que realiza la muestra, la desviara en 90° y la concentrara en la entrada del monocromador.

Este hecho sumado a que el fototubo se encontraba a una distancia efectiva del orden de 70 cm de la superficie emisora - disminuyó aún más el valor de la intensidad a medir. 1*

1* El orden de magnitud de la señal, cuando el monocromador permitía el pasaje de la intensidad emitida por la muestra a toda longitud de onda, era de $1 \text{ E-}12 \text{ A}$ a $1 \text{ E-}11 \text{ A}$, mientras que con el equipo de lectura TL se medía entre $1 \text{ E-}6 \text{ A}$ a $1 \text{ E-}8 \text{ A}$ para un mismo estímulo.

Estas dificultades se resolvieron optimizando el fondo del sistema lector y la recolección de luz.

Para lo primero, se estabilizó por efecto Peltier la temperatura de la cámara que contenía al fototubo a un valor de 5 °C.

Para lo segundo, se mejoró el sistema óptico recolector y se utilizaron velocidades de calentamiento que permitían que en 15 s se llegara a 430 °C. Resultó preciso trabajar con valores de rendijas relativamente grandes (\approx 1 500 micrones), pero la resolución típica fue mejor que 2,5 nm.

Finalmente, se logró trabajar a niveles de corriente de 1 E-12 A con una muy buena estabilidad. En estas condiciones, la técnica que a continuación se detalla resultó adecuada para medir la emisión espectral(19).

En primer lugar, se inspeccionó la forma de la emisión para determinar la existencia de líneas finas mediante barridos en el rango a medir. Se procedió entonces de la siguiente forma:

Las muestras, luego de pesadas, se calentaron en 15 s hasta 430 °C, y se midió toda la intensidad emitida con el monocromador fijado en un valor de longitud de onda. Luego de dejar enfriar al horno con la muestra aún en el sistema calefactor, se repitió la lectura para evaluar la medición de fondo a esa longitud de onda. Las mediciones se realizaron mediante corrimientos en longitud de onda de 5 nm y 10 nm. Cada posición del monocromador fue utilizada para efectuar entre 3 y 6 lecturas de muestra irradiada y de fondo. Finalmente, se promediaron los valores obtenidos.

La intensidad medida a cada longitud de onda fue corregida teniendo en cuenta la eficiencia del fototubo y del monocromador. En la Figura 3 se presenta el diagrama en bloque del sistema experimental utilizado para las mediciones de la emisión espectral con monocromador.

La necesidad de medir con velocidades de calentamiento rápidas impidió realizar mediciones para determinar la composición espectral de la luz a una dada temperatura. Para resolver este problema, se modificó la torre de calentamiento del equipo lector de la TL descrito en 2.2 . Se interpuso un dispositivo entre la muestra y el fototubo que permitía introducir filtros de respuesta espectral conocida (ver el diagrama en bloque de la Figura 2). Se trabajó con un conjunto de 20 filtros de la firma Schott pasa banda y pasa altos. Las características de transmisión de estos filtros fue verificada.

En estas condiciones, el fototubo se encontraba a menos de 4 cm de la superficie emisora; así se pudo trabajar con velocidades de calentamiento lentas y conocer, por lo tanto (dentro del poder de resolución de los filtros), la longitud de onda que contribuía a cada máximo de la curva glow.

Doce de los veinte filtros eran del tipo pasa alto, identificados como: WG305, WG320, WG345, WG375, GG395, GG420, GG455, GG495, OG530, OG575, RG610 y RG645. El valor numérico de la identificación se corresponde con la longitud de onda en donde la transmisión es del 50%. En un intervalo del orden de 10 nm, centrado en esa longitud de onda, la transmisión variaba desde 0 a su valor máximo - que en promedio era del 90%.

Se utilizó la siguiente metodología de trabajo:

Se midieron curvas glow y lecturas de fondo con cada uno de estos filtros. Elegidas las temperaturas de interés, se tomó la intensidad correspondiente a esas temperaturas en cada una de las curvas glow. Estas intensidades se restaron de a pares y el resultado de esa diferencia fue asignado a la longitud de onda correspondiente al punto medio del intervalo definido por las longitudes de onda con transmisión 50% del par de filtros. La intensidad asignada a esa longitud de onda fue corregida en base a la respuesta espectral del fototubo. Todas las evaluaciones se realizaron en el laboratorio de la División Radiofísica en el CAE de la CNEA.

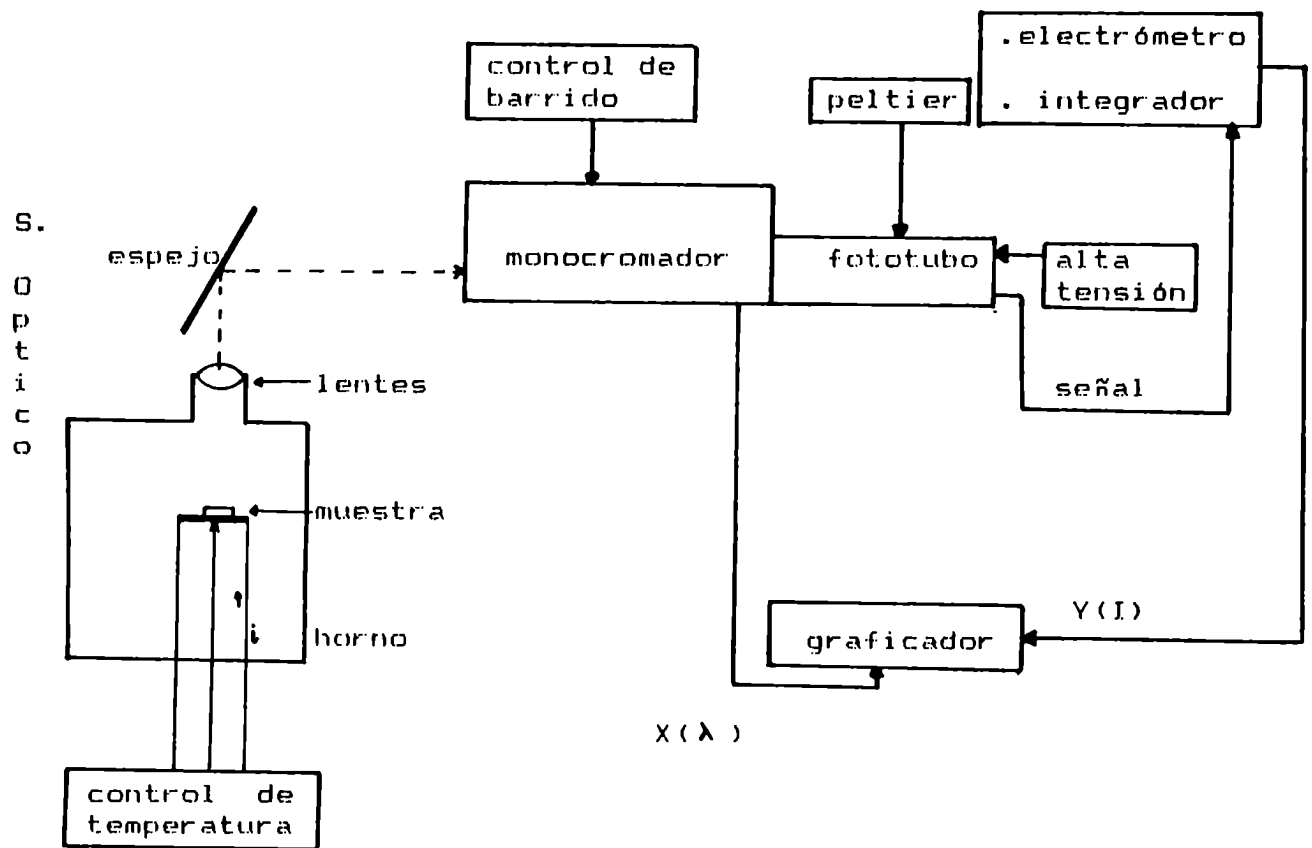


Figura 3: Diagrama en bloque del sistema de medición de la emisión espectral con monocromador.

2.3.2 MEDICION DE LA ABSORCION OPTICA

Las mediciones de absorción óptica se realizaron a temperatura ambiente. En una de las técnicas utilizadas, se trabajó con el monocromador EU-700/E y el fototubo EMI 9558QA como detector. La fuente de luz era una lámpara de tungsteno con fuente de alimentación regulada.

Se construyó un dispositivo que actuaba de portamuestras utilizando dos filtros neutros de 0,5 mm de espesor cada uno. Entre ellos, se depositó la sustancia en forma de polvo y se comprimió hasta conseguir un espesor uniforme en toda la superficie absorbente. Los espesores de material utilizados estaban comprendidos entre 0,5 mm y 0,8 mm.

El diagrama en bloque del conjunto de elementos utilizados en la experiencia se presenta en la Figura 4.

Interponiendo la muestra entre la fuente de luz y la entrada al monocromador, se efectuaron barridos en el rango de longitud de onda comprendido entre 290 nm y 800 nm, a distintas velocidades y con tres valores de rendijas diferentes (135, 200 y 2 000 micrones). Se efectuaron las siguientes mediciones:

- * Lámpara sola.
- * Lámpara y los dos filtros neutros de 0,5 mm de espesor cada uno.
- * Lámpara con un solo filtro de 1 mm de espesor.
- * Lámpara y dispositivo portamuestra con sustancia no irradiada.
- * Con muestra irradiada.
- * Con muestra irradiada y evaluada con el equipo lector TL hasta 420 °C.
- * Con muestra irradiada pero con distintos filtros pasa altos interpuestos entre la fuente de luz y la muestra.

El coeficiente de absorción óptica α (cm⁻¹) se indica en la expresión <7>:

$$\alpha = - (1/x) \cdot \ln(I/I_0) \quad \langle 7 \rangle$$

donde :

I_0 = intensidad de luz transmitida a una dada longitud de onda, medida con muestra no irradiada.

I = intensidad de luz transmitida a la misma longitud de onda por la muestra irradiada.

x = espesor de la muestra (0,7 mm).

La muestra no irradiada se tomó como referencia y, por lo tanto, estos resultados se corresponden exactamente con el cambio en la absorción óptica provocado por las radiaciones ionizantes.

También se realizaron mediciones de densidad óptica por transmisión con un lector Macbeth TD-504. Este equipo es un fotómetro colorímetro de lectura digital que permite medir la densidad óptica por transmisión dentro del rango de 0 a 4,0. El valor de la densidad óptica medido fue definido del modo usual:

$$D = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \langle 8 \rangle$$

donde I_0 e I son las intensidades de luz definidas para $\langle 7 \rangle$.

Este equipo posee una lámpara de halógeno con filamento de tungsteno de alta estabilidad. El detector de luz es un fototubo con respuesta tipo S-4 extendida, y el área de lectura es de diámetro variable entre 3 mm y 1 mm. Las muestras medidas se prepararon en la forma ya descrita.

Todas las mediciones se realizaron en el laboratorio de la División Radiofísica en el CAE de la CNEA.

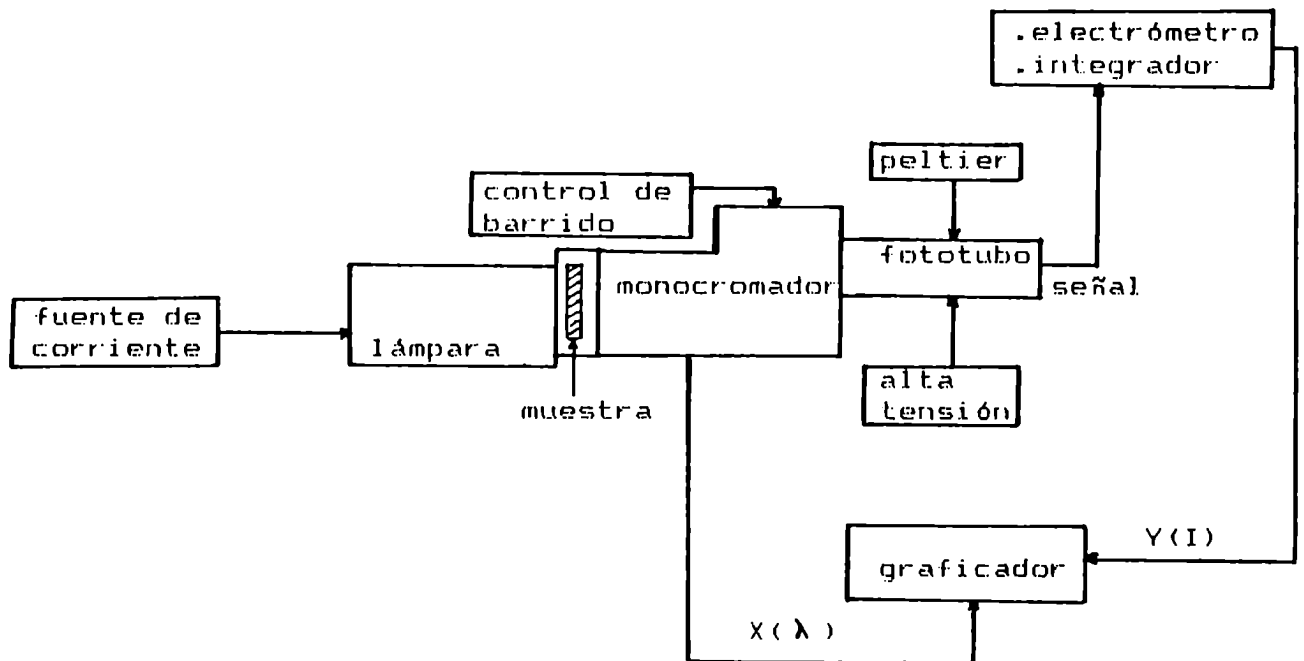


Figura 4: Diagrama en bloque del sistema utilizado para las mediciones de absorción óptica con monocromador.

2.4 EQUIPAMIENTO Y TECNICAS EMPLEADAS PARA LA MEDICION DE LA RPE

Las mediciones de resonancia paramagnética electrónica fueron realizadas en el laboratorio del mismo nombre, perteneciente al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA.

Se utilizó un espectrómetro Varian de banda X, modelo V4502, asociado con un electroimán de la misma marca, modelo V3603. El diagrama en bloque del equipo se muestra en la Figura 5.

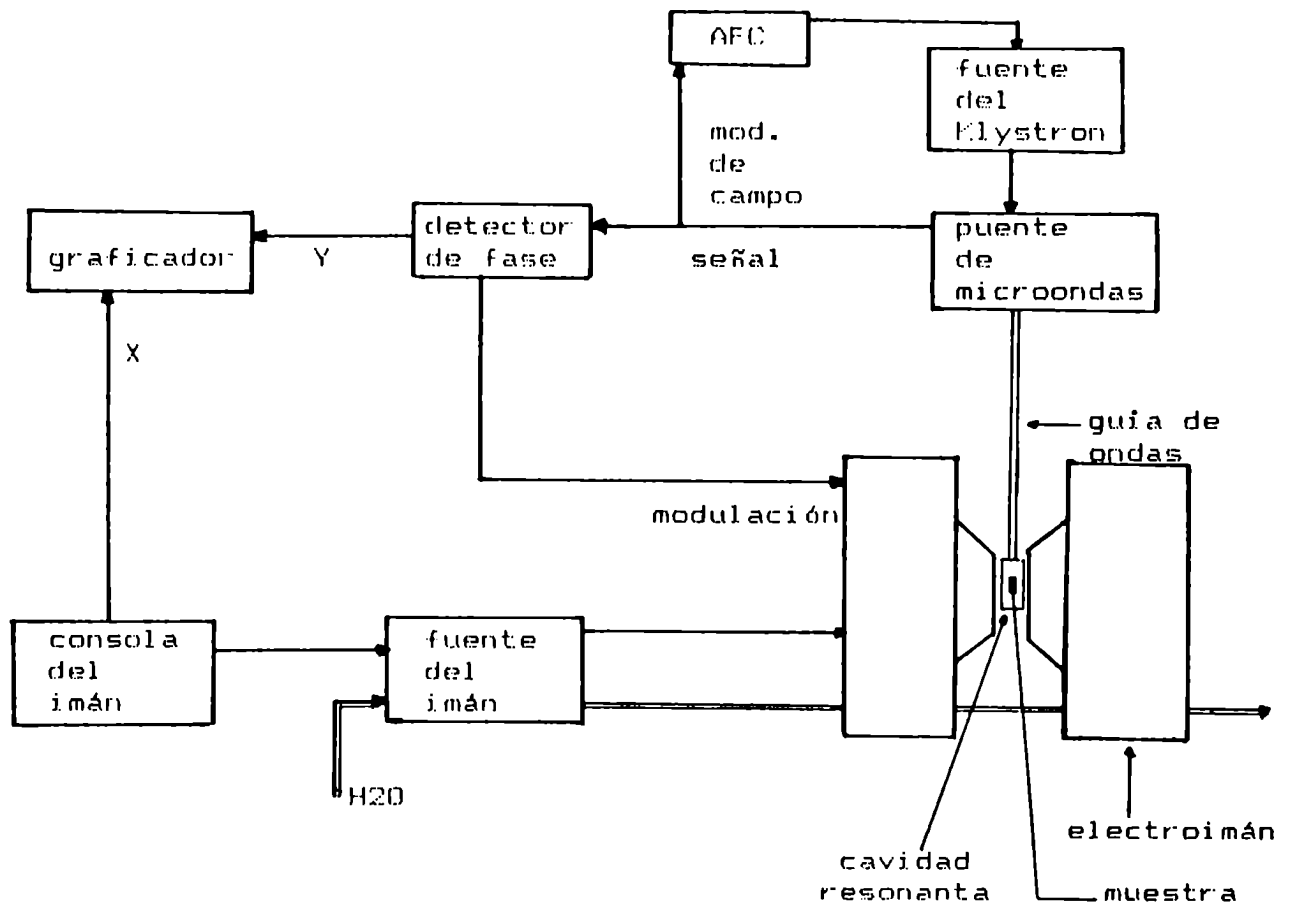


Figura 5: Diagrama en bloque del espectrómetro de RPE.

Para medir el campo magnético se utilizó un equipo de resonancia magnética de protones Newport MAG F2, mientras que la frecuencia de microondas se midió con una cavidad resonante calibrada Hewlett Packard HP X532B y un bolómetro HP 430C para detectar la resonancia.

Las mediciones se realizaron con el método habitual de barrer el campo magnético dejando la frecuencia de microondas fija, para lo cual la consola de control del electroimán permite efectuar barridos desde 0,5 min hasta 100 min, con amplitudes entre 250 mG hasta 10 kG. El control automático de frecuencia del oscilador de microondas (klystron) se realizó utilizando la frecuencia de resonancia de la cavidad portamuestras, para lo cual se moduló la tensión de reflector del klystron con una señal de 10 kHz. La señal de error se detectó con un equipo sensible a fase (lock-in), cerrándose el lazo de control que actúa sobre la tensión de reflector.

La detección de la señal de resonancia paramagnética se llevó a cabo por medio de otro detector sensible a fase, que opera en la frecuencia de 100kHz. La correspondiente modulación de campo magnético se realizó mediante bobinas dispuestas alrededor de la cavidad resonante. La señal detectada se envió a un registrador X-Y, cuyo eje X está controlado por una tensión proveniente de la consola de control del electroimán, proporcional al campo. Se obtuvo así un gráfico cuya forma corresponde a la derivada de la línea de resonancia respecto del campo magnético.

Para colocar la muestra dentro de la cavidad resonante del espectrómetro, se utilizó un portamuestras de cuarzo sostenido por una pieza de teflon presionada por el mandril de la cavidad. Debido a que la constante dieléctrica de la muestra, del portamuestras y de la varilla de teflon son distintas que la del aire, la introducción de la muestra en la cavidad resonante modifica la frecuencia de resonancia de la misma. Este hecho resulta de suma utilidad, ya que permite disponer de un sensible método de ajuste de la posición de la muestra dentro de la cavidad.

Se efectuaron mediciones de la señal de RPE de muestras irradiadas y no expuestas, controlando el tiempo transcurrido entre la medición y el fin de la irradiación. Se investigó la señal de RPE de muestras con distinto grado de humedad.

Para correlacionar la señal de los centros PR con la emisión TL, se efectuaron mediciones de RPE con la técnica de decaimiento parcial a distintas temperaturas descrita por NAMBI(20)(21).

El método consiste en sucesivos calentamientos de una misma muestra durante un tiempo fijo a temperaturas crecientes, midiendo entre cada paso el área de la curva de RPE; esta última da cuenta de la cantidad de centros PR remanentes en la muestra a temperatura ambiente.

El objetivo es determinar si la desactivación de los centros PR ocurre a temperaturas cercanas a la emisión TL. Si los centros que producen la emisión de luz son los mismos que dan cuenta de la señal de RPE, es de esperar que la emisión ocurra en temperaturas próximas a aquellas en las que se produce la mayor disminución de señal de resonancia de spins(21).

La temperatura correspondiente al máximo de la curva glow T_m es siempre mayor que la temperatura en la cual se observa la desactivación de centros PR asociados, siendo la diferencia mayor a medida que la velocidad de calentamiento utilizada para la lectura TL aumenta(45). Este hecho se explica teniendo en cuenta que:

Si los e- o h no son recapturados luego de su liberación de las respectivas trampas, la cantidad de e- o h atrapados a un tiempo t de finalizada la excitación y a una dada temperatura T está dada por:

$$n(t) = n_0 \cdot \exp(-p \cdot t) \quad \langle 9 \rangle$$

donde p es la probabilidad de escape presentada en <1>, y n₀ la cantidad de e- o h atrapados a t=0.

Si la muestra es sometida a sucesivos calentamientos a temperaturas crecientes T_j, el cociente r_j entre la señal de RPE luego del paso j y la señal medida antes del primer paso de calentamiento está dado por:

$$r_j = \exp(-s \cdot t \cdot \&(T_1, T_2, \dots, T_j)) \quad \langle 10 \rangle$$

donde t es la duración de cada paso de calentamiento y & posee la siguiente expresión:

$$\&(T_1, T_2, T_3, \dots, T_j) = \sum_{i=1}^j \exp(-E/kT_i) \quad \langle 11 \rangle$$

Este resultado se obtiene asumiendo que el factor de frecuencia s depende poco de la temperatura.

También se asume que la disminución de la cantidad de e- o h atrapados es despreciable durante el calentamiento de la muestra a la temperatura T_j y enfriamiento a temperatura ambiente. Esta condición se asegura, optimizando el tiempo de recocido t.

Tomando valores típicos para s (1 E10 1/s) y para E (1eV), se han calculado los cocientes r_j; los resultados se muestran en la Figura 6 para tiempos de recocido comprendidos entre 1 min y 10 min. La temperatura de recocido se ha tomado entre 20 °C y 400 °C, con incrementos de 20 °C. También se muestra el caso de dos niveles trampa con distintas energías de activación y factores de frecuencia no iguales (6b) e iguales (6c).

Para el caso en que la población de e- o h desatrapados de un nivel trampa pueble a otro nivel, se obtiene un resultado similar. En la figura mencionada se puede apreciar que la región de máxima pendiente de las curvas - o sea, de máxima desactivación de centros PR - depende del tiempo de recocido t y de la temperatura. También se puede apreciar que, para el caso específico de los dos niveles trampa con factores de frecuencia distintos, el plató entre las dos zonas de desactivación no existe. Para este caso también se han calculado las temperaturas de aparición de los máximos de la curva glow con una velocidad de calentamiento de 250 °C/min, resultando de 120 °C y 230 °C respectivamente.

DECAIMIENTO PARCIAL DE LA SEÑAL DE RPE

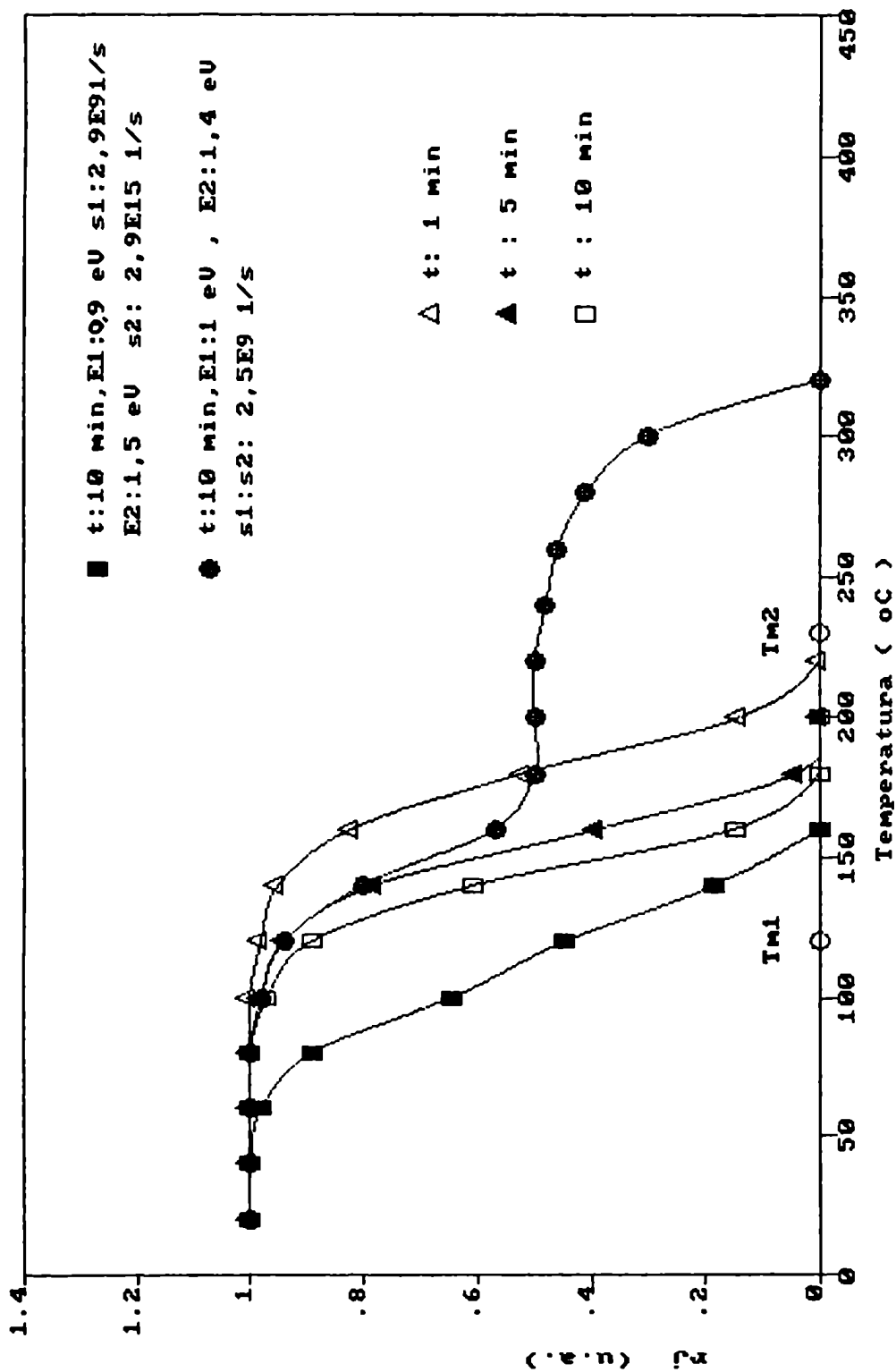


Figura 6: Simulación numérica del proceso de desactivación de centros PR con el aumento de la temperatura. Método de decaimientos parciales.

La desactivación de centros PR relacionados con procesos TL, a temperaturas menores o iguales que la temperatura de aparición de los máximos de la curva glow, ha sido observada por otros autores (20) (21) (40). Se puede demostrar que ello ocurre siempre que la velocidad de calentamiento B es mayor que B_0 , definida por:

$$B_0 = (T_j - T_{j-1}) / t \quad \langle 12 \rangle$$

donde T_j y T_{j-1} son las temperaturas de dos recocidos sucesivos y t el tiempo de recocido. Este resultado ha sido utilizado para determinar la relación entre las temperaturas de desactivación de centros PR y las distintas regiones de la curva glow.

Finalmente, se indica que todas las mediciones de la señal de RPE, en general, y las realizadas con el método de decaimiento parcial a distintas temperaturas, en particular, fueron acompañadas con evaluaciones de la TL.

Para analizar la correspondencia entre los máximos de la curva glow y los escalones de desactivación de centros PR, se midieron también muestras a las que se les había eliminado en un calentamiento previo el máximo glow - identificado como MI.

La señal de RPE fue tomada para todas las muestras enumeradas en el punto 2.1 de este capítulo.

2.5 SISTEMAS DE IRRADIACION.

Todas las irradiaciones se realizaron a temperatura ambiente, tanto con la fuente de Cs-137 como con la de Co-60.

Las exposiciones con Cs-137 se efectuaron con una fuente calibrada por el Centro de Calibraciones Patrón de la Gerencia de Fuentes Intensas de la CNEA. Esta fuente - perteneciente a la División Radiofísica - entrega un valor de exposición de 0,8 R/h a un metro de distancia, y se utilizó para la irradiación de muestras a bajos valores de exposición.

Las irradiaciones hasta valores de 1 EB R se efectuaron con radiación gamma de Co-60 en el sector de Fuentes Intensas de la Gerencia antes mencionada. Todos los valores de exposición utilizados en las distintas experiencias fueron controlados por el Centro de Calibración. Utilizando como variable el tiempo, se irradiaron muestras dentro de un intervalo de exposición de 10 R a 1 EB R.

En todo momento, se tuvo especial cuidado de que las muestras no absorbieran humedad ni estuvieran expuestas a la luz desde el momento en que comenzaba la irradiación hasta que finalizaban las mediciones.

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los distintos experimentos realizados con muestras de tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), traborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), óxido de boro (B_2O_3) y tetraborato de estroncio (SrB_4O_7) - todas en forma de polvo anhidro y expuestas a radiación gamma de Co-60 y Cs-137 .

Para dar mayor claridad a la presentación se trató de seguir un procedimiento similar para todas las muestras; y las experiencias se ordenaron en diferentes apartados, de manera tal de aproximarse gradualmente a la comprensión del fenómeno analizado.

En este sentido, se presentan los resultados que se han encontrado a partir de las siguientes mediciones experimentales:

(a) Difracción de rayos X.

Se efectuaron análisis de difracción de Rx utilizando técnicas para polvos, a fin de determinar el estado de agregación de los compuestos.

(b) Mediciones de termoluminiscencia.

Se determinó la curva de intensidad de emisión en función de la temperatura (curva glow) bajo diferentes condiciones experimentales. Asimismo, se obtuvieron por diferentes métodos los parámetros que caracterizan a los máximos de esa curva. Se realizó un estudio comparativo de las curvas glow de todos los compuestos analizados.

(c) Espectros de emisión luminosa.

Se midieron por diferentes métodos los espectros de emisión total hasta 430°C y a diferentes temperaturas, con el objeto de estudiar la longitud de onda correspondiente a cada máximo de la curva glow y analizar los procesos de recombinación en los centros luminiscentes de los portadores de carga liberados por el aumento de la temperatura.

(d) Espectro de absorción óptica.

Se determinó la variación del espectro de absorción óptica provocada por las radiaciones ionizantes en muestras de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

(e) Mediciones de resonancia paramagnética electrónica.

Se efectuaron determinaciones de RPE con muestras no irradiadas y expuestas a radiación gamma, a fin de analizar la existencia de centros paramagnéticos y su posible correlación con los centros termoluminiscentes.

Debido a la diversidad de experimentos encarados para obtener información que permitiese plantear un modelo del comportamiento TL del Na₂B₄O₇ anhidro, se consideró conveniente presentarlos bajo el siguiente esquema:

* Un comentario inicial que incluye lo necesario para el entendimiento y justificación del experimento.

* La parte experimental propiamente dicha.

* Comentarios y discusión de sus resultados.

El análisis parcial de los resultados contribuye a ordenar y simplificar la discusión final que se ofrece en el Capítulo 4.

3.1 ESTRUCTURA DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS

En este apartado se indican las características cristalinas y amorfas de los distintos compuestos utilizados y se rescatarán de estos estados de agregación las propiedades comunes que interesan. Se analiza el estado vítreo.

Asimismo se proporcionan las determinaciones experimentales de difracción de RX, realizadas con muestras de Na₂B₄O₇ anhidras provistas por la firma Merck.

Finalmente, se efectúa un análisis sobre los posibles tipos de defectos que pueden encontrarse: los intrínsecos y los generados por la radiación.

3.1.1 ESTADO CRISTALINO Y AMORFO DE LOS COMPUESTOS ANALIZADOS

Los cuerpos sólidos se pueden dividir en dos grandes ramas, diferenciadas una de la otra por sus propiedades físicas: los compuestos cristalinos y los compuestos amorfos.

Un sólido en equilibrio termodinámico debe ser un cristal.

Los sólidos amorfos, desde el punto de vista termodinámico, se encuentran en un estado metaestable y con el transcurso del tiempo deberían cristalizar. De hecho, los tiempos de relajación son tan grandes que se comportan como estables durante un tiempo prácticamente ilimitado(22).

Estructuralmente, y de acuerdo a criterios utilizados en difracción de RX, el rasgo fundamental del estado cristalino es el orden que poseen sus elementos constitutivos. Por otra parte, el estado amorfo no cuenta con un ordenamiento determinado.

Como modelo de sistema amorfo pueden servir los vidrios. Estos son materiales que aún cuando se encuentran fundidos conservan una unión suficiente entre sus componentes, produciendo un líquido altamente viscoso. La gran viscosidad provocada por las uniones transitorias evita el reacomodamiento atómico necesario para la cristalización cuando la masa líquida es llevada a temperaturas en las que la energía libre de la fase cristalina es menor que la energía libre de la configuración con uniones aleatorias(23).

Un análisis de difracción de RX mostrará que un vidrio es un cuerpo amorfo; en ese sentido se lo incluye como un subgrupo de una de las ramas antes mencionada, puesto que no todo sólido amorfo es un vidrio(24)(25).

La característica fundamental que diferencia a los sistemas vítreos de otras sustancias en estado desordenado es la variación de sus propiedades fisicoquímicas en forma continua y reversible con la temperatura(25).

En general, se preparan mediante la fusión de una mezcla homogeneizada de óxidos. Estos se clasifican en formadores y modificadores de estructura. Los primeros, como el SiO_2 y el B_2O_3 , forman la estructura básica conformando cadenas desordenadas; los modificadores, como el Na_2O y el Li_2O , son los que controlan las propiedades físicas.

ZACHARIASEN(26) desarrolló una teoría sobre el estado vítreo llamada Teoría Reticular Estructural(TRE). Esta teoría indica que las partículas que forman al vidrio están agrupadas en una red tridimensional irregular; pero en zonas muy pequeñas de ese retículo, la disposición de los átomos es similar al estado cristalino que se forma al devitrificar la sustancia.

El análisis y obtención de la estructura de los compuestos borados tuvo un gran auge en la década del '60 y parte de la del '70. Se estudió la estructura de un sinnúmero de compuestos en estado vítreo y cristalino de estequiometría equivalente(13)(14)(24)(27).

Los investigadores concuerdan que existen grupos básicos estructurales (elementos estructurales identificables compuestos

existencia de las unidades básicas estructurales presentadas en la Figura 7 para compuestos en estado cristalino y amorfo. Por consideraciones termodinámicas y mediciones de absorción en el infrarrojo concluye que no todos los grupos borados existentes en el estado ordenado se dan necesariamente en el estado amorfo de estequiometría equivalente.

Un vidrio borado se representa como $xMO(1-x)B_2O_3$, donde M puede ser un metal alcalino y x la concentración del óxido de ese metal.

En el compuesto B_2O_3 , tanto en estado vítreo como en el cristalino, el ión boro se encuentra en coordinación 3 con los oxígenos y cada átomo de oxígeno une a 2 átomos de boro. En el estado vítreo (densidad= 1,839 g/cm³), estos grupos BO_3 conforman una estructura tridimensional parcialmente ordenada, con uniones al azar de anillos con 6 grupos. Algunos autores plantean la existencia, de un reducido número de átomos de boro en coordinación 4, pero es generalmente aceptada la idea de que lo predominante son los grupos BO_3 (6) (25) (26) (29) (30) (31) (32) (33). Cuando se agrega una determinada cantidad xMO , el exceso de oxígeno introducido provoca que cierto número de átomos de boro adopten el estado de oxidación 4 y/o aparezcan oxígenos no puente. Estas dos posibilidades dependen fuertemente del valor de la concentración de óxido alcalino presente en la mezcla. BEEKENKAMP(11) y ABE(46) proponen dos reglas estructurales para la formación de vidrios borados con agregado de óxidos alcalinos:

- * los grupos BO_4 no se unen entre sí; y
- * un oxígeno no puente sólo aparece en unidades BO_3 .

Aunque durante la formación del vidrio pueden darse varios tipos de unidades estructurales, estos autores indican que en el equilibrio predominan las que se presentan en la Figura 8.

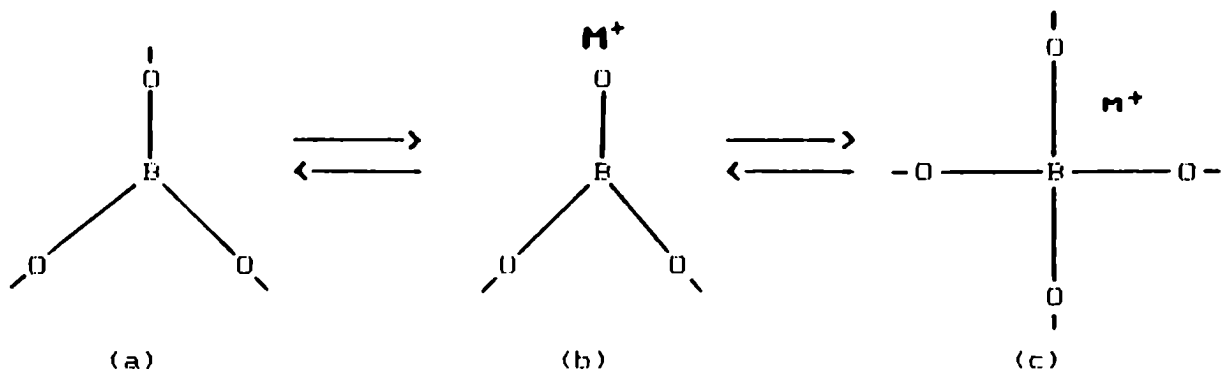


Figura 8: Unidades estructurales estables durante la formación del compuesto vítreo(11).

Distintos autores como WARREN(25), KROGH-MOE(13) y BEEKENKAMP(11) concuerdan en que la introducción de una pequeña cantidad de MO genera grupos BO4 exclusivamente. Esta situación conforma un buen entorno al ión alcalino. A medida que la concentración de óxido aumenta, no sólo se forman estos grupos sino que comienzan a formarse grupos con oxígenos no puente. BEEKENKAMP(11) proporciona las expresiones analíticas de este comportamiento para sistemas del tipo $xMO(1-x)B_2O_3$ y valores de $x < 0,60$. Estas expresiones - números <13> y <14> -, han sido graficadas en la Figura 9.

$$N_4 = (x / (1-x)) \cdot (1 / (1 + \exp(11,5 \cdot x - 4,8))) \quad \langle 13 \rangle$$

$$X = (x / (1-x)) \cdot (1 - (1 / (1 + \exp(11,5 \cdot x - 4,8)))) \quad \langle 14 \rangle$$

donde: N_4 es el número de átomos de boro en coordinación 4; y X es el número de oxígenos no puente por unidad fundamental.

Es importante resaltar el valor de la concentración de óxido alcalino, donde se inicia la aparición de los oxígenos no puente. Mc SWAIN(34) observó un marcado aumento en el coeficiente de absorción a 200 nm en vidrios borados con Na_2O . Ello ocurría para una concentración del óxido alcalino comprendida entre 0,15 y 0,20. Este cambio es atribuido a la excitación de un electrón perteneciente a un oxígeno no puente(34)(35).

WARREN(25)(36) y BEEKENKAMP(11) obtienen valores entre $x=0,13$ y 0,15.

Esta descripción general, basada en la teoría estructural reticular, se aplica a todos los vidrios borados con agregado de óxidos alcalinos como modificadores.

Para el compuesto $Na_2B_4O_7$ anhidro o $0,33Na_2O, 0,77B_2O_3$ se cumplen los porcentajes inferidos por este análisis general del estado vítreo, con la particularidad de que ello ocurre tanto para el estado amorfo como para el cristalino.

En 1973, KROGH-MOE(15) determinó la estructura cristalina del compuesto $Na_2B_4O_7$ anhidro.

La unidad fundamental está formada por grupos di-pentaboratos (Figura 7b con dos unidades BO4) y un grupo triborato (Figura 7c). También cuenta con un oxígeno no puente que pertenece al grupo triborato.

Debido a la existencia de un oxígeno no puente, la proporción de átomos de boro en coordinación 4 es de 3/8 y no de 1/2 - como es lo normal en los compuestos anhidros(15).

Los iones sodio están coordinados con 6 átomos de oxígeno, con distancias entre 0,2260 nm y 0,2809 nm.

Esta distribución algo extendida de distancias Na-O es típica de las estructuras de los boratos(15).

La densidad de este compuesto es de 2,272 g/cm³.

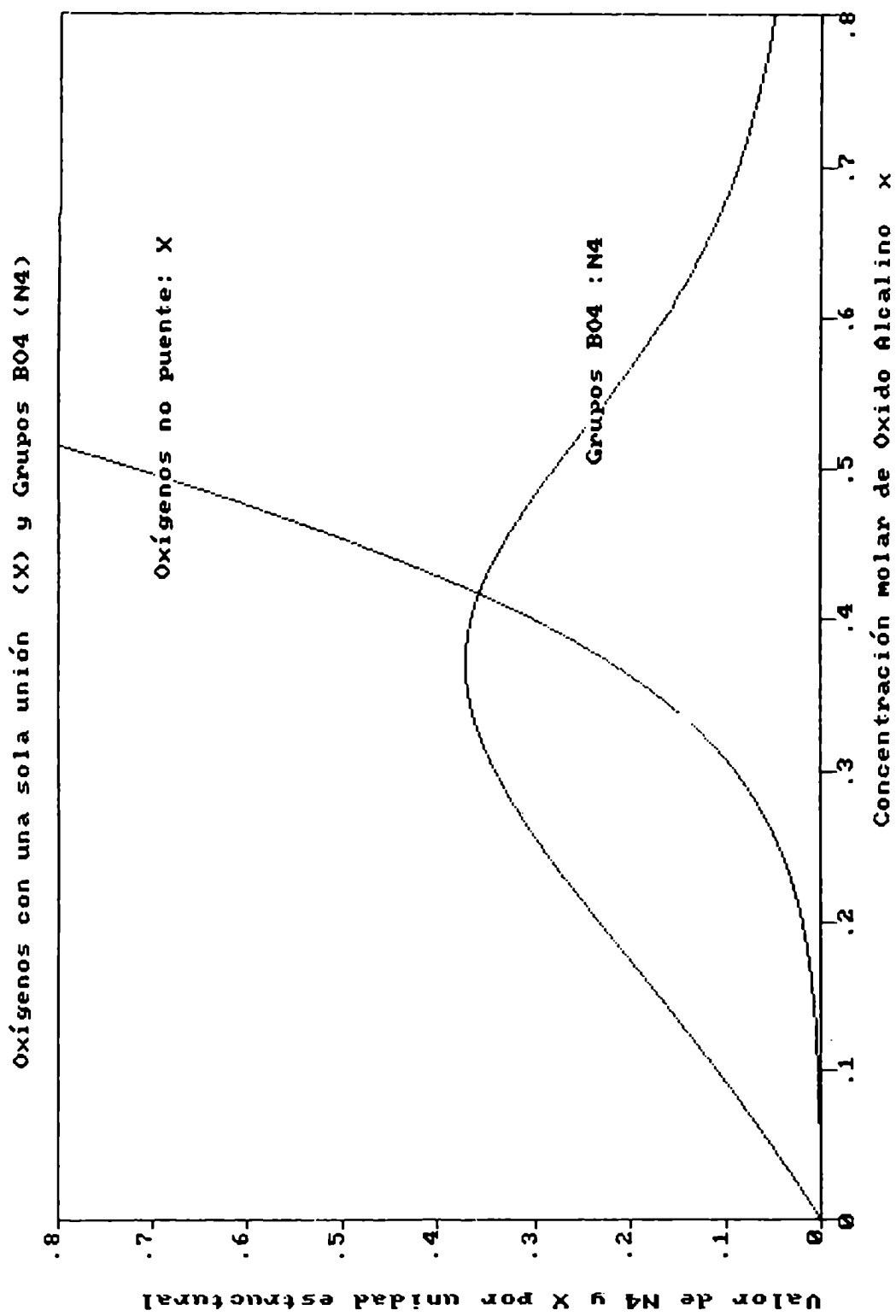


Figura 9: Átomos de boro en coordinación 4 (N4) y átomos de oxígeno no puentes (X) por unidad fundamental como función de la concentración del óxido alcalino. Beekenkamp (11).

KROGH-MOE(14)(15) analizó también la estructura cristalina del compuesto $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ anhidro.

Consiste en dos estructuras tridimensionales interpenetradas, formadas cada una de ellas por grupos diboratos exclusivamente (Figura 7d).

El ión litio está coordinado con 4 oxígenos con distancias comprendidas entre 0,1970 nm y 0,2140 nm - un promedio de 0,2050 nm.

El quinto oxígeno está a 0,2630 nm y los otros a una distancia de 0,2850 nm o más. Estas distancias hacen que el número de coordinación Li-O no sea exactamente 4 y son consistentes con la idea de que la interacción B-O está reducida por la fuerte interacción entre el litio y el oxígeno. En promedio, el ión litio está más cerca de los oxígenos que el ión sodio.

Finalmente, el compuesto cristalino B_2O_3 anhidro está formado por folias bidimensionales de grupos boroxol en las que todos los oxígenos se encuentran compartidos por otros grupos BO_3 (30). Las distancias B-O varían entre 0,1280 nm y 0,1440 nm, con un promedio de 0,1370 nm y una densidad de 2,56 g/cm³.

Este compuesto cristalino se funde a 450 °C y se hidrata mucho más rápido que los anteriores.

Los primeros trabajos publicados sobre la estructura de este material indicaban una configuración en espiral de grupos BO_4 (29). Esto fue desmentido posteriormente, pero varios autores indican la posible existencia de una cantidad muy reducida de átomos de boro en coordinación 4 (24).

En relación a las uniones de grupos BO_3 y BO_4 entre sí, se puede indicar que en general predominan las del tipo BO_3 - BO_4 por sobre las uniones de unidades BO_4 - BO_4 y BO_3 - BO_3 . Estos grupos borados son predecesores de defectos cuando el material es expuesto a radiaciones ionizantes(11).

Para finalizar este análisis, se insiste en que el conocimiento de la estructura de un compuesto permite un mejor entendimiento de la conformación de los centros de color inducidos por la deposición de energía, y se destaca que:

* Muchos resultados experimentales avalan la TRE de vidrios dada por ZACHARIASEN(26) y permiten concluir que un compuesto amorfo, que presenta estados vítreos, posee un ordenamiento local similar al que tendría en estado cristalino. Ese orden es de corto alcance, y eventualmente se podrían dar algunas unidades estructurales "nuevas" como consecuencia de la ruptura de uniones atómicas(13)(25)(26).

* Si este hecho se acepta, se puede asumir que muchas de las propiedades físicas - en especial aquéllas que dependen de la configuración local - se dan por igual en ambos estados de agregación.

3.1.2 ESTRUCTURA DEL Na₂B₄O₇-M₆306

Las figuras de difracción de RX que se obtienen al analizar un compuesto en estado amorfo o vítreo están conformadas por unos pocos anillos (uno o dos), de gran espesor y difusos, más un fondo general ennegrecido.

Cuanto más desordenada está la sustancia, estas características se acentúan hasta llegar a la eliminación total del sistema de anillos y sólo se obtiene un fondo discontinuo ennegrecido.

Las figuras de difracción de un compuesto amorfo dan cuenta, a lo sumo, de la interacción del haz con el contorno más inmediato de una determinada configuración atómica que eventualmente pudiera tomarse como unidad estructural. El análisis no abarca todo el retículo; sólo indica la simetría de los átomos vecinos.

WARREN(25) analizó la difracción de RX por un conjunto de vidrios borados con distinta proporción de óxido de sodio. Esas figuras de difracción muestran que el aumento de la concentración del óxido alcalino está acompañado por la aparición de nuevos anillos de mayor nitidez.

La existencia de estos anillos en el estado amorfo-vítreo prueba que hay una estructura general con un determinado ordenamiento que comprende a contornos inmediatos pero no a una repetición regular en todo el volumen de la muestra. Como ya se expresó, ese orden local para el Na₂B₄O₇ anhidro es similar, en promedio, en el caso amorfo y cristalino.

Se realizaron mediciones de difracción de RX con métodos para polvos, con el fin de caracterizar el estado de agregación de la sustancia Na₂B₄O₇-M₆306. La gran capacidad de hidratación que poseen estos compuestos hizo necesario determinar, además, los tiempos más adecuados para el manipuleo de las muestras, para evitar que no se produjeran cambios estructurales durante el desarrollo de los distintos experimentos.

El compuesto en forma de polvo, con un tamaño de grano de entre 80 y 200 Mesh, fue evaluado en primera instancia con una cámara de DEBYE; finalmente, se tomaron diagramas de difracción de RX por difractometría.

Con el primer método, se obtuvieron diagramas formados por un fondo uniforme ennegrecido y dos anillos insinuados - diagramas típicos de una sustancia desordenada. Con este método, los tiempos de evaluación resultaron muy grandes - del orden de 10 a 20 horas -; y en la mayoría de las determinaciones se pudieron observar las variaciones estructurales generadas por la hidratación de la muestra.

El análisis de esos diagramas indicó que se correspondían con material pentahidratado en estado cristalino. Se realizaron entonces mediciones de difracción de RX por difractometría, puesto que este método permitía obtener diagramas con tiempos de exposición relativamente cortos - del orden de 0,5 a 1 hora. De esta forma, se pudieron analizar los tiempos involucrados en los cambios de estructura por hidratación.

En el transcurso de estos experimentos la muestra permaneció

ubicada en la cavidad de medición, expuesta a la humedad y a la temperatura ambiente. Las evaluaciones realizadas durante un tiempo de hasta 6 horas de permanencia en esas condiciones, entregaron diagramas correspondientes a un estado amorfo. A partir de ese tiempo, se comenzó a insinuar la existencia de material en estado cristalino pentahidratado. Al cabo de 24 horas, toda la muestra estaba en esas condiciones.

Ese material, tratado térmicamente a una temperatura cercana a los 500 °C, volvía a entregar diagramas de estado amorfo.

En estado natural este compuesto se encuentra en condición decahidratada, pero existe una transformación al estado pentahidratado cristalino con una temperatura óptima de formación de 50 °C. Esto también se produce a temperatura ambiente en tiempos mas prolongados. Si se parte de material anhidro ocurre el mismo proceso.

De este conjunto de mediciones se concluyó que:

* El compuesto Na₂B₄O₇-M₆306 se encontraba en estado amorfo cuando se evaluaba en condiciones de sequedad o el tiempo de medición era menor que 6 horas. Los diagramas de difracción coincidían con los obtenidos por WARREN(25) para el sistema vítreo de estequiometría equivalente al compuesto analizado aquí.

* Todas las muestras en estado anhidro luego de la hidratación - que se realizaba simplemente exponiendo el compuesto a la humedad y temperatura ambiente durante un tiempo mayor que 6 horas - daban figuras de difracción en donde se observaba una gran proporción de material en estado pentahidratado cristalino.

Los distintos experimentos se diagramaron en función de ese tiempo, con el fin de asegurar la condición de estado anhidro amorfo.

3.1.3 DEFECTOS ESTRUCTURALES, INTRINSECOS Y PROVOCADOS POR LA RADIACION IONIZANTE COMO PREDECESORES DE CENTROS DE COLOR.

Cuando la radiación ionizante no produce cambios estructurales, sólo el estado de carga de los defectos preexistentes o de impurezas puede sufrir variaciones con el proceso de absorción de energía. Las modificaciones ocurren por la captura o pérdida de electrones generados por la ionización.

Sin embargo, es común que se produzcan cambios estructurales por ruptura de uniones químicas y desplazamientos de átomos. 1*

1* Los sólidos amorfos, al poseer estructuras desordenadas y grandes intersticios, permiten la migración de átomos hacia posiciones no naturales con mayor facilidad.

Pese a que las radiaciones con mayor entrega de energía por unidad de camino recorrido en el material (LET) provocan una cantidad mayor de modificaciones en la estructura, en muchos compuestos como el cuarzo, vidrios de silicatos o boratos la radiación gamma o RX ya es suficiente para romper ligaduras y generar desplazamientos(42)(47). En la Tabla 2 se presenta el número de desplazamientos atómicos producidos en un material con Z menor que 30 por unidad de fotón o partícula incidente(38).

Tabla 2:

Número de desplazamientos por unidad de partícula incidente generados por distintas radiaciones ionizantes para un material con un número atómico menor que 30.

Radiación	Energía (MeV)	Desplazamientos/ partícula
alfa	< 5	30-100
beta	< 5	0,01-0,1
gamma	< 3	0,001
neutrones	< 5	40-200

Es posible que el concepto de vacancia preexistente o generada por efectos de la radiación - que se aplica en el caso típico de un cristal iónico - no sea enteramente apropiado para sustancias parcialmente covalentes como el cuarzo o para un compuesto con uniones mixtas como el Na₂B₄O₇. El concepto de vacancia es, en este caso, más amplio e involucra desde la falta de un átomo individual hasta un grupo estructural como el B₂O₃ (37).

Las sustancias TL más eficientes (alta relación entre la cantidad de energía empleada para excitar y la luz emitida), suelen estar dopadas con impurezas o las poseen en forma natural. Unas pocas partes por millón, del orden de 10 ppm, estabilizan y/o generan centros de recombinación y atrapamiento de los portadores de carga. Estas impurezas pueden ubicarse en forma intersticial o sustitucional. Por otra parte, cuando ocurre una descompensación de carga por la presencia de una impureza (por ejemplo, Ca²⁺ en reemplazo del Na⁺), es común que aparezcan vacancias del ión natural en las cercanías del dopante. Se da así la posibilidad de defectos estructurales complejos.

La proporción relativa de los distintos centros, la historia térmica y tecnológica, y el tipo y magnitud de la radiación utilizada como excitación afectan el comportamiento general del

fósforo. Estos hechos se traducen, en definitiva, en la complejidad y variación de la curva glow.

La configuración estructural de un compuesto amorfo como el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ permite una gran variedad de imperfecciones. Teóricamente, pueden darse las siguientes posibilidades:

- 1- Una vacancia de boro.
- 2- Una vacancia de oxígeno.
- 3- Un átomo de boro en posición intersticial.
- 4- Un átomo de oxígeno en posición intersticial.
- 5- Reemplazo de un átomo de boro por otro catión.
- 6- Reemplazo de un átomo de oxígeno por otro anión.
- 7- Un catión intersticial distinto al boro o metal alcalino.
- 8- Un anión intersticial distinto al oxígeno.
- 9- Combinaciones de las anteriores.

Se analizará brevemente la posibilidad de ocurrencia de cada uno de estos casos(39).

1- Es poco probable, debido a la gran energía de ligadura entre el oxígeno y el boro en coordinación 3 o 4.

2- Un átomo de oxígeno puede estar doblemente unido o sólo una vez (oxígeno no puente). La posibilidad de una vacancia es mayor en este último caso.

3- Es poco probable por lo señalado en 1-.

4- En este caso hay que distinguir dos situaciones:

a) un ión oxígeno no puente que forma parte de la estructura B-O común en estos compuestos (el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en el estado cristalino ya posee un oxígeno no puente en forma natural).

b) El oxígeno intersticial propiamente dicho que no forma parte de la estructura B-O. Este caso es poco probable por la fuerte tendencia a unirse con el boro, por lo menos en una sola unión. Igualmente puede ocurrir bajo determinadas circunstancias - por ejemplo ubicándose en las cercanías de impurezas.

5- El reemplazo de un átomo de boro por otro catión es muy común (Al^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5-} , Mn^{2+} , Mg^{2+}).

6- El reemplazo de un átomo de oxígeno por otro anión no habría que descartarlo, pero en la práctica no es muy importante en sus consecuencias(39).

7- La aparición de un catión intersticial es muy común.

8- La existencia de un anión distinto al oxígeno en posición intersticial es poco probable, como en 4-.

Reagrupando los casos mas probables se tiene entonces:

- * Vacancia de oxígeno.
- * Oxígeno no puente.
- * Reemplazo de un átomo de boro o de metal alcalino por otro catión.
- * Catión intersticial.

Estas cuatro posibilidades y sus combinaciones pueden dar seis grupos de imperfecciones que cubren prácticamente todas las alternativas que pueden encontrarse. Utilizando la misma nomenclatura dada por STEVELS(39), se las denominará A,B,P,Q y T, respectivamente. Las Figuras 10 a 15 muestran los seis grupos de imperfecciones. Se presentan los casos mas importantes. Los círculos representan a los átomos de oxígeno y los puntos a los átomos de boro.

Los átomos de oxígeno no puente que aparecen en los distintos defectos se identifican como: oxígeno puente (Op), oxígeno no puente individual (Onpi) y oxígeno no puente asociado (Onpa).

La combinación de un oxígeno no puente y un catión intersticial (grupo D) es posiblemente la más común de las imperfecciones en estructuras abiertas como la del Na₂B₄O₇.

Los distintos tipos de defectos enumerados no poseen igual probabilidad de ocurrencia y, por supuesto, dependen del tipo de sustancia considerada.

Cuando se trata de un compuesto como el analizado en esta tesis (con una concentración de óxido alcalino de $x = 0,33$), se tiene una estructura mucho mas abierta que en el caso del mismo tipo de sustancia pero con una concentración menor de óxido alcalino. Por lo tanto, es poco probable que aparezcan defectos tipo Onpa. Las imperfecciones predominantes serán del tipo Onpi.

Por otra parte, cationes divalentes que actúan como impurezas no tienden a formar defectos del tipo $D = (Onpi, M^{2+}(I))$. En estructuras como el B₂O₃ o el Na₂B₄O₇, la tendencia es formar un acoplamiento con dos oxígenos no puente o sea, un defecto tipo $D(Mn) = (2Onpa, Mn(I))$. Dos unidades B₀₄ asociadas también pueden contrarrestar la carga del Mn²⁺ (11). Cual de las dos situaciones predomine, depende de la concentración de óxido alcalino.

Cuando el compuesto es irradiado, no necesariamente todos estos defectos estructurales dan lugar a centros de color. Ello depende fuertemente del contorno del defecto, de la temperatura a la que se irradió y/o mantuvo a la muestra, y del tipo de radiación utilizada para excitar al material. En tal sentido se indica, por ejemplo, que en vidrios de composición 0,3Na₂O, 0,7SiO₂ el número de unidades estructurales con oxígeno no puente que se generan por el exceso de oxígeno introducido por el Na₂O es del orden de 1 E22/cm³. Estas unidades pueden actuar como trampa de huecos. Sin embargo, VAN WIESINGEN y KATS(41) demuestran mediante mediciones de RPE que el número de centros con un hueco atrapado que induce la radiación es del orden de 1 E18 a 1 E19 /cm³.

Esto prueba que sólo una parte de los defectos estructurales se convierten en centros de color. La presencia de esos defectos estructurales es necesaria pero no suficiente para ello.

BEEKENKAMP(11) y STEVELS(39) indican que debe existir, además, un elemento estabilizador del centro de color, que puede ser el

contorno inmediato de ese centro o - en algunos casos - la presencia de una impureza.

En la Figura 16 se ofrece un esquema para ejemplificar estas ideas: la radiación convierte al defecto estructural en un centro trampa de huecos. Para ello, el Na^+ debe trasladarse y adoptar la posición identificada como # para que el centro de color se estabilice.

Resumiendo:

* En el compuesto deben existir determinados defectos que pueden estar relacionados con unidades estructurales intrínsecas o generadas por la radiación y con impurezas.

* Algunos de esos defectos pueden convertirse en centros de color estables si existen determinados elementos estabilizadores.

* Suele llamarse a los defectos estructurales y al elemento estabilizador, en conjunto, estructuras progenitoras de centros de color.

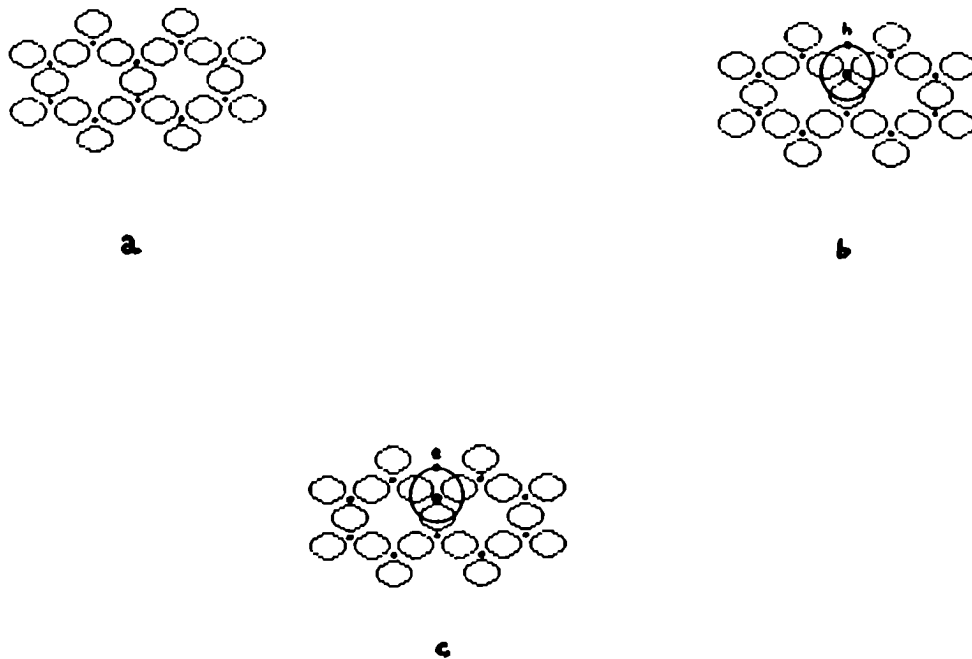
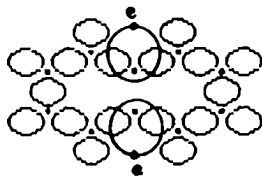


Figura 10: Grupo A. Cationes con distinto estado de oxidación reemplazando al boro.

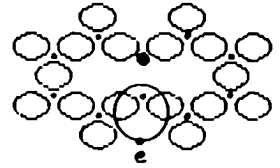
(a) Estructura normal.

(b) $A(\text{Mn}^{2+}) = (\text{Mn}\langle\text{B}\rangle + \text{h})$.

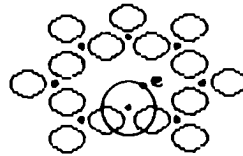
(c) $A(\text{Si}^{4+}) = (\text{Si}\langle\text{B}\rangle + \text{e}^-)$.



a

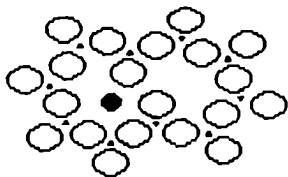
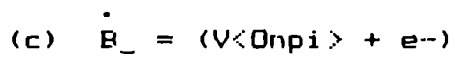
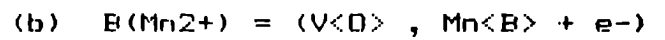
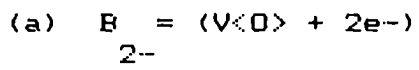


b

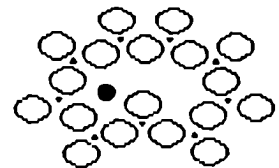


c

Figura 11: Grupo B. Vacancias de oxígeno combinadas con cationes sustituyendo al átomo de boro.

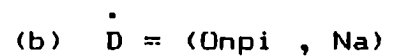
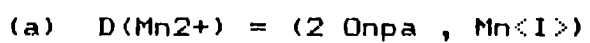


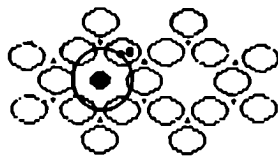
a



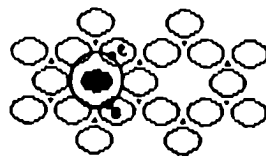
b

Figura 12: Grupo D. Oxígenos no puente con cationes intersticiales.



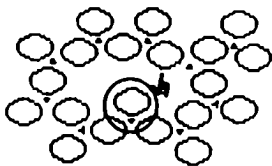
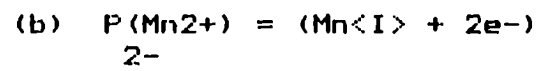


a

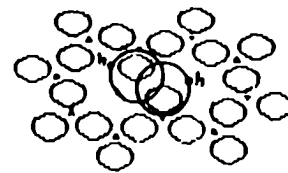


b

Figura 13: Grupo P. Cationes intersticiales.

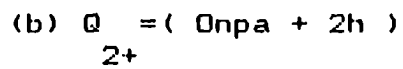
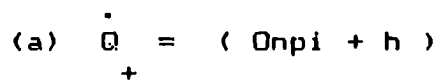


a



b

Figura 14: Grupo Q. Atomos de oxígeno no puente.



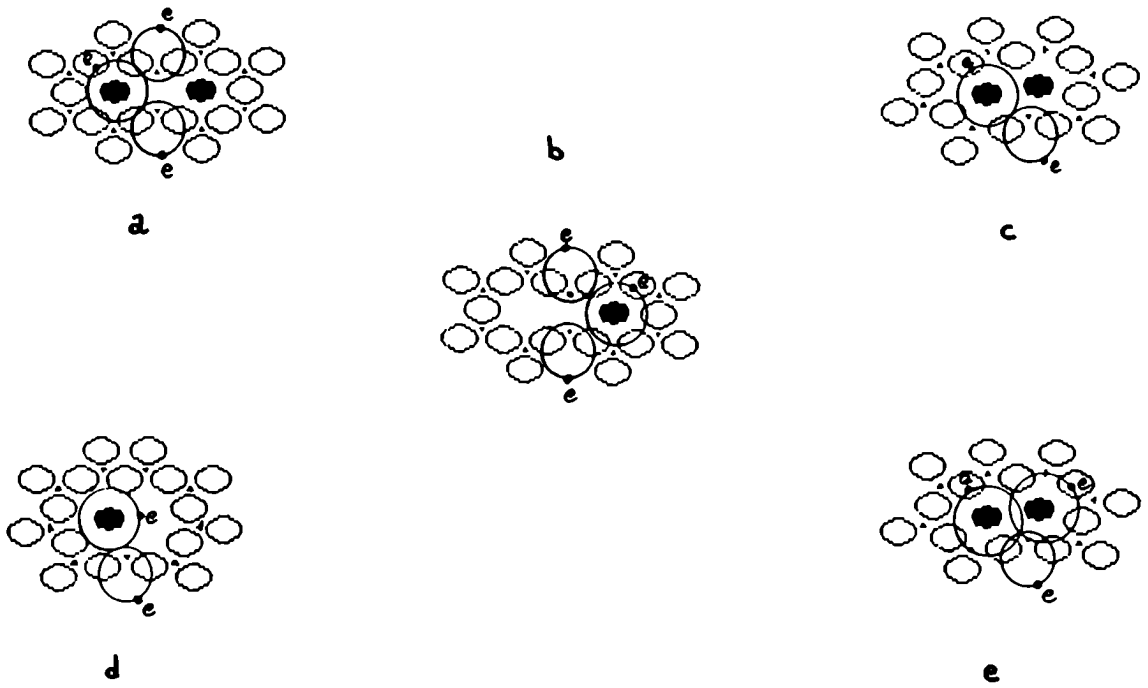


Figura 15: Grupo T. Vacancias de oxígeno asociadas con cationes intersticiales.

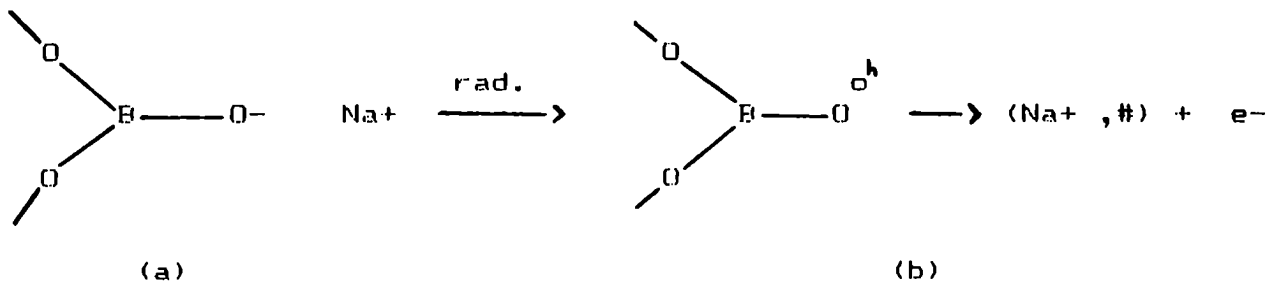
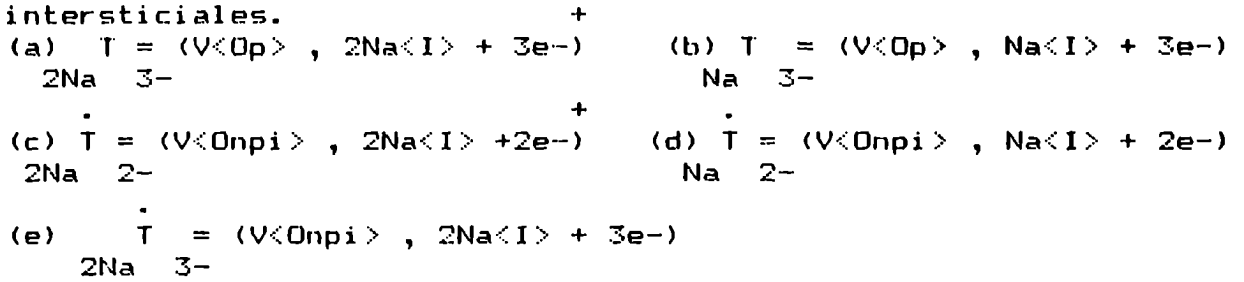


Figura 16: (a) Defecto estructural modificado por la radiación. (b) Centro de color y elemento estabilizador (#) del ión sodio.

3.2 MEDICIONES DE LA TERMOLUMINISCENCIA

3.2.1 CURVAS GLOW DEL COMPUESTO Na₂B₄O₇ ANHIDRO Y AMORFO

3.2.1.1 Curvas obtenidas con Na₂B₄O₇-M6306

En la Figura 17 se puede observar una típica curva glow obtenida con este compuesto, irradiado con Co-60 a 2,5 MR y a temperatura ambiente. La lectura se realizó a los pocos minutos de finalizada la irradiación, calentando la muestra hasta 430 °C con una velocidad de calentamiento de 250 °C/min.

Se pueden apreciar dos máximos principales, indicados con MI y MII, los cuales a esa velocidad de calentamiento se manifiestan a las temperaturas de lectura $T_{m1} = 140$ °C y $T_{m2} = 230$ °C respectivamente.

En la Figura 18 se ofrece la curva glow de la sustancia no expuesta junto con curvas obtenidas luego de irradiar el material a distintos valores de exposición. Se puede apreciar la variación de la respuesta en función de la excitación, pese a los bajos valores de exposición utilizados y al hecho de que el material no posee dopaje alguno salvo las impurezas señaladas en la Tabla 1. Por otra parte, es interesante destacar que la curva glow de la sustancia no irradiada (o emisión de fondo) posee un valor de emisión importante en la región del máximo MII. Las muestras no recibieron ningún tratamiento térmico previo a la irradiación y - puesto que el máximo de mayor temperatura es más estable - esa emisión se debe a la excitación provocada por la radiación ambiental y a posibles efectos de triboluminiscencia - o sea, la emisión generada por la deformación mecánica durante el preparado del compuesto. La emisión por encima de 300 °C se debe al elemento calefactor.

Se encontró que con el aumento de los valores de exposición la curva glow no se modifica cualitativamente, es decir, no aparecen nuevos picos. El máximo MI se intensifica, solapando en mayor medida al máximo MII. En la Figura 19 se ofrece la curva glow obtenida con una muestra irradiada a 14,6 MR comparada con la expuesta a 2,5 MR.

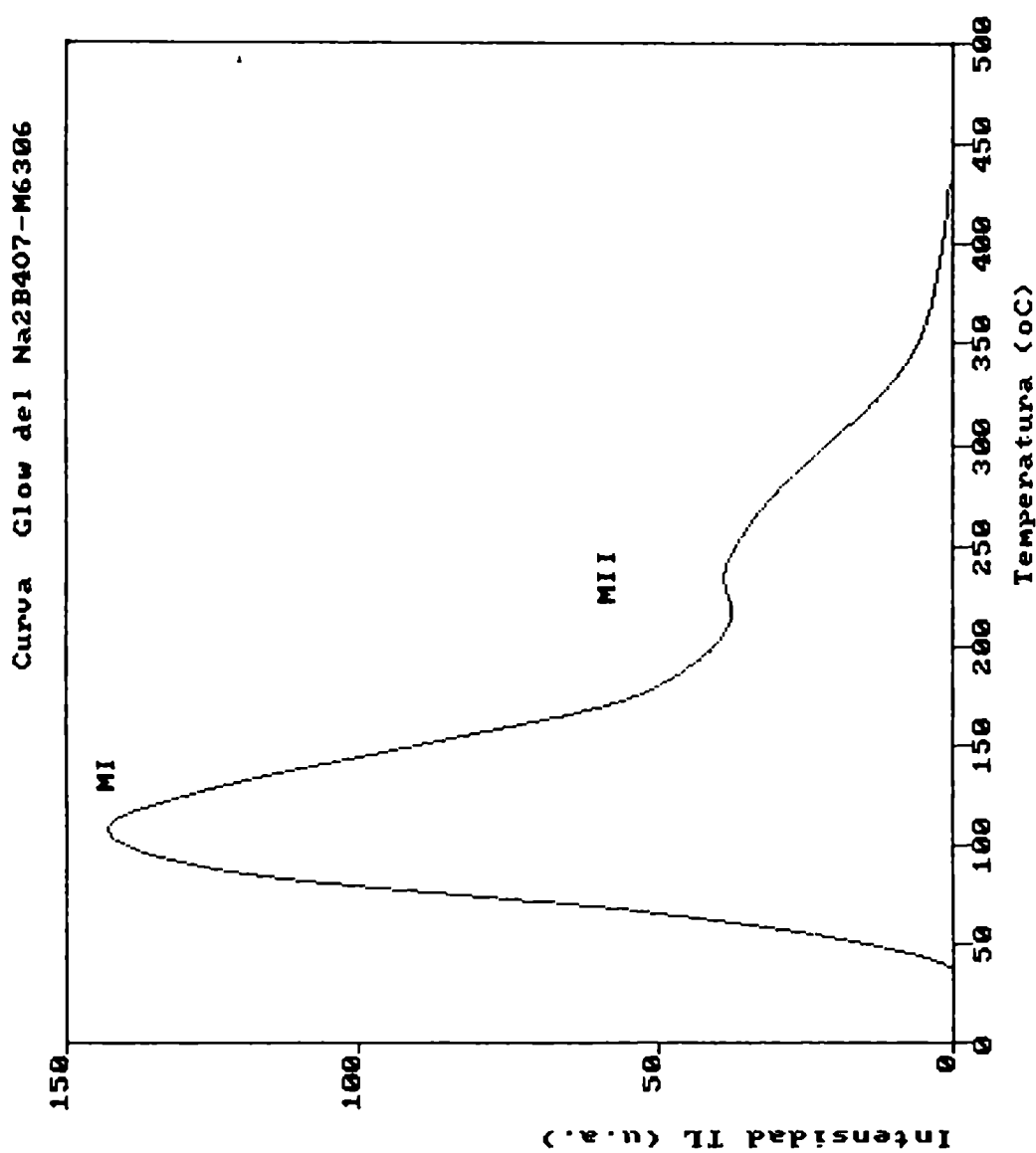
Para todos los valores de exposición utilizados, el máximo MI siempre es más intenso que el MII.

Los máximos que se observan en la curva glow del Na₂B₄O₇-M6306 son ambos de naturaleza compleja. No pudieron ser discriminados en sus componentes mediante el uso de las técnicas habituales.

En la Figura 20 se ofrece la curva glow de una muestra leída a 25 °C/min - una velocidad de calentamiento muy lenta -, comparada con una curva glow leída a 250 °C/min. Los máximos que aparecían en 140 °C y 230 °C ahora lo hacen en 108 °C y 217 °C, respectivamente, pero aún no discriminados.

La Figura 21 permite observar las curvas glow de este compuesto

Figura 17: Curva glow del compuesto Na₂B₄O₇-M6306 excitado con radiación gamma de Co-60. B= 250 °C/min, X= 2,5 MR, T_{m1}= 140 °C y T_{m2}= 230 °C.



Curvas Glow del Na₂B₄O₇-M₆306 vs. Exposición

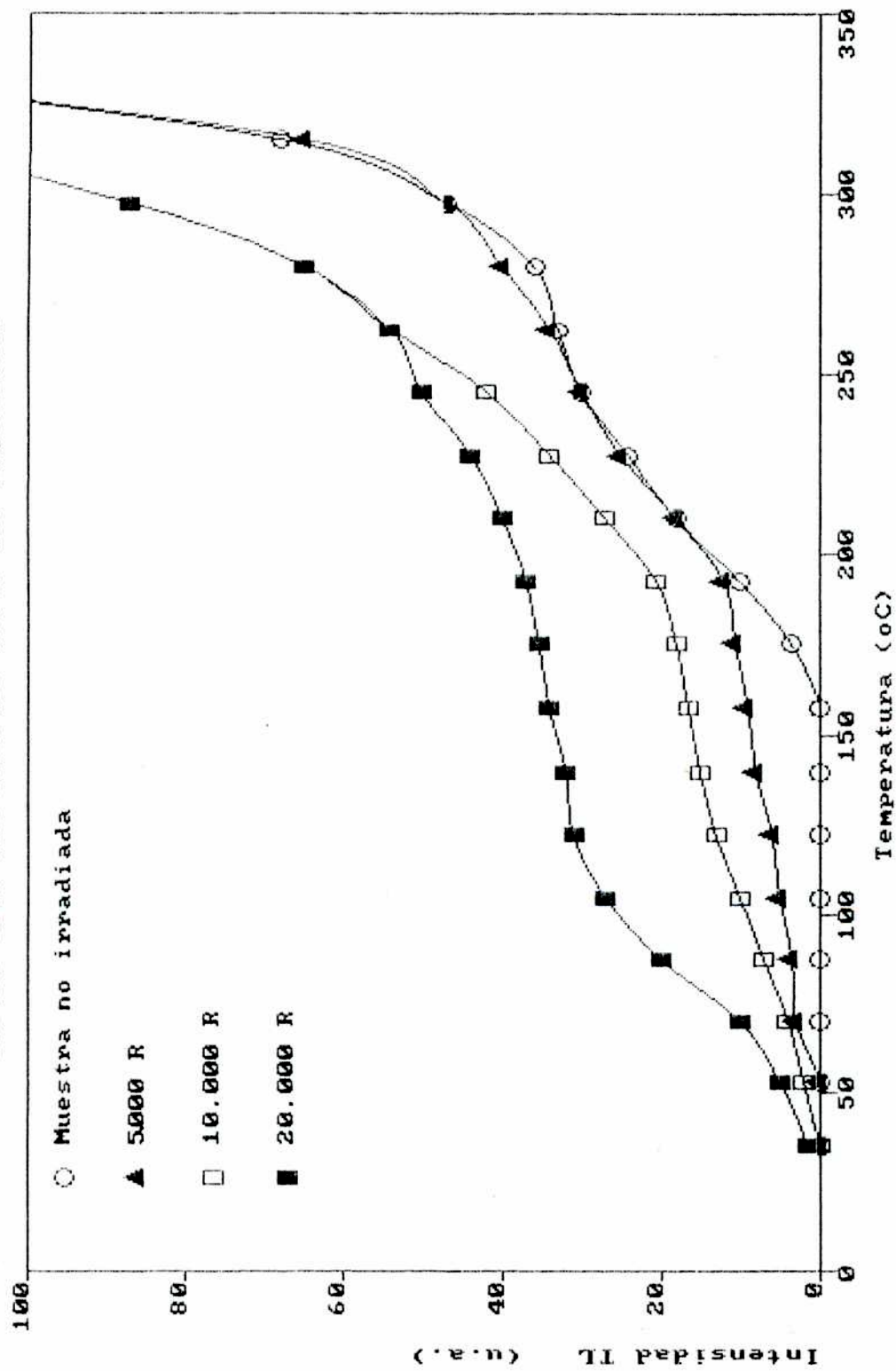


Figura 18: Curvas glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆306 excitado con distintos valores de exposición gamma de Co-60. B= 200 °C/min.

Figura 19: Curva glow del compuesto Na₂B₄O₇-M6306 para valores de exposición de 14,6 MR y 2,5 MR. B=250 °C/min.

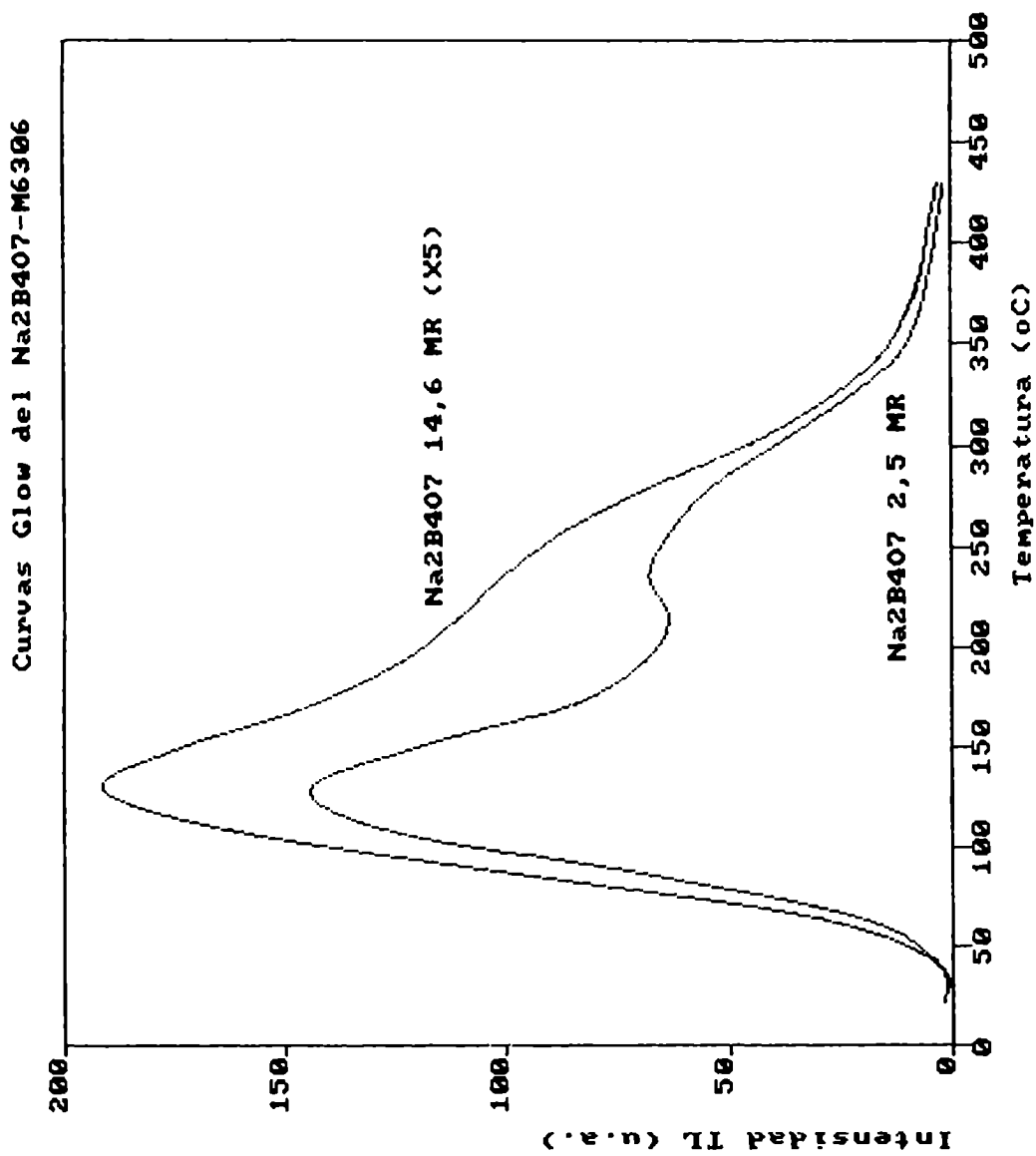


Figura 20: Curvas glow del compuesto Na2B4O7-M6306 obtenidas con velocidades de calentamiento de 250 °C/min y 25 °C/min.

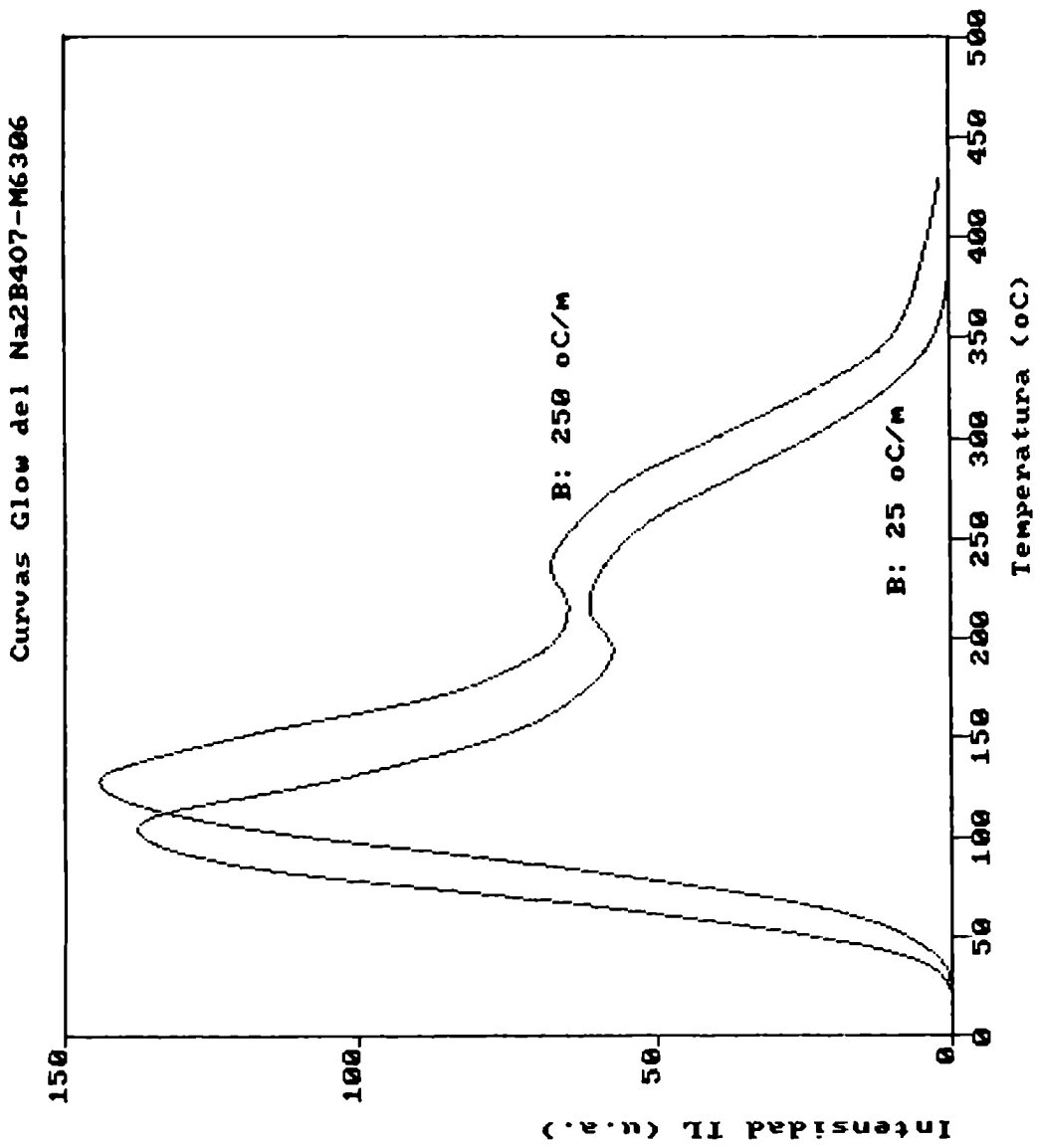
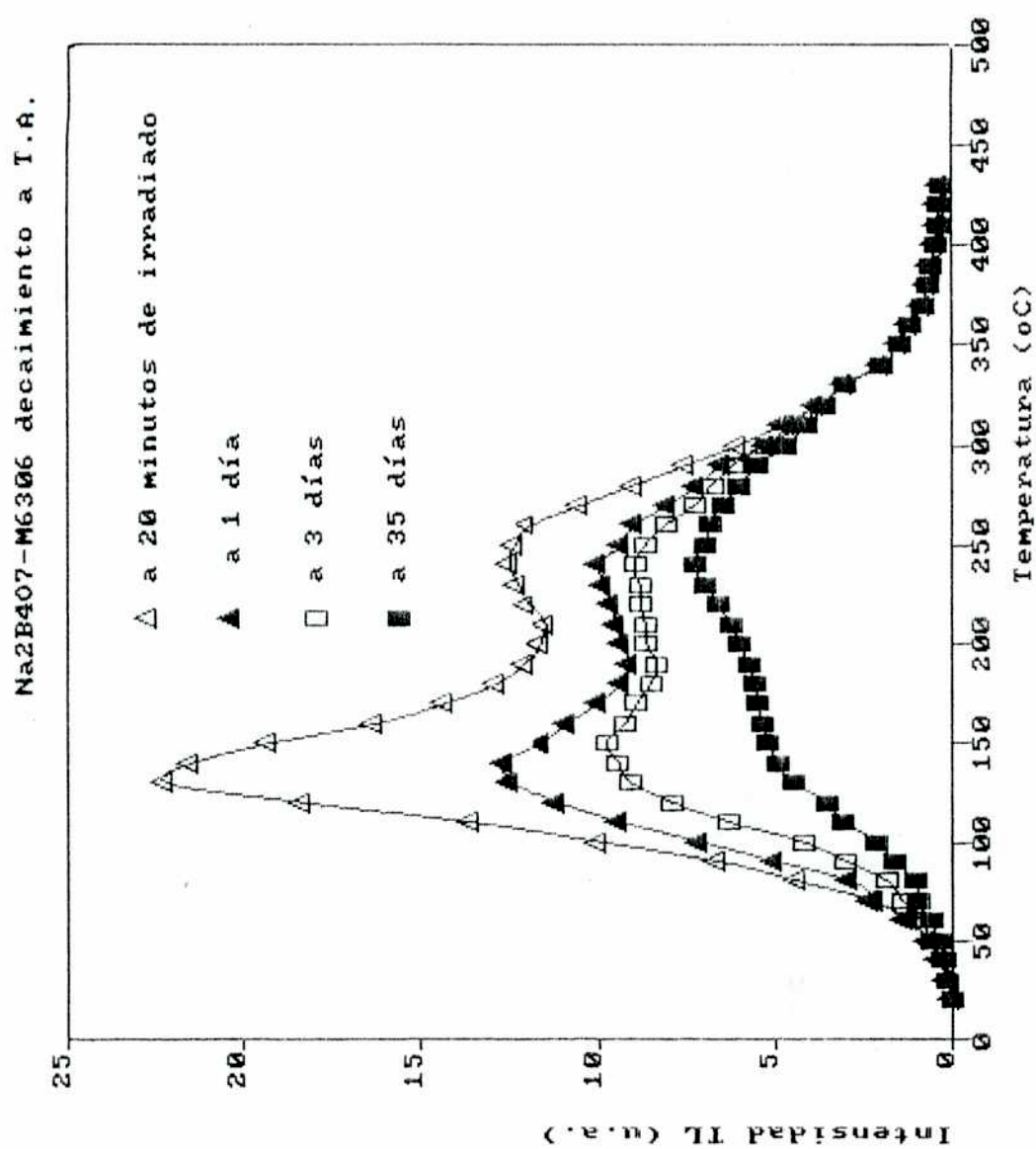


Figura 21: Curvas glow del compuesto Na₂B₄O₇-M6306 obtenidas a distintos tiempos de finalizada la excitación. B= 250 °C/min.



almacenado a temperatura ambiente y evaluado a distintos tiempos desde que finalizó la excitación. Se puede apreciar el corrimiento del máximo MI hacia las temperaturas altas a medida que decae su intensidad.

En las curvas glow de este compuesto, siempre se observaron envolventes, y nunca los picos constitutivos de cada uno de los máximos.

Hay evidencias que indican que el máximo MI se produce por la superposición de al menos dos picos; una de ellas es la fuerte asimetría.

Mediante la utilización del método de borrados parciales de picos glow se eliminó térmicamente la primer parte del máximo MI. El resultado se puede apreciar en la Figura 22. En ella se ofrece la curva glow de una muestra calentada hasta una temperatura cercana a los 100 °C (Figura 22a), a la que luego se dejó enfriar. La muestra se volvió a leer hasta la temperatura de 430 °C (Figura 22b). El borrado parcial del máximo MI deja al descubierto la presencia de una componente de la curva glow ubicada entre ambos máximos.

Con respecto al máximo MII - mucho más estable que el MI - también hay indicios de su complejidad que surgen del análisis cualitativo de la curva glow. Pese a que es más simétrico, posee un ancho mitad a media altura muy grande en relación a la misma. Por otra parte, el valor de la intensidad en la zona de extinción es también un indicio de la existencia de componentes a mayor temperatura que Tm2. Los resultados de este análisis cualitativo fueron confirmados al realizarse la medición de los parámetros característicos de cada máximo.

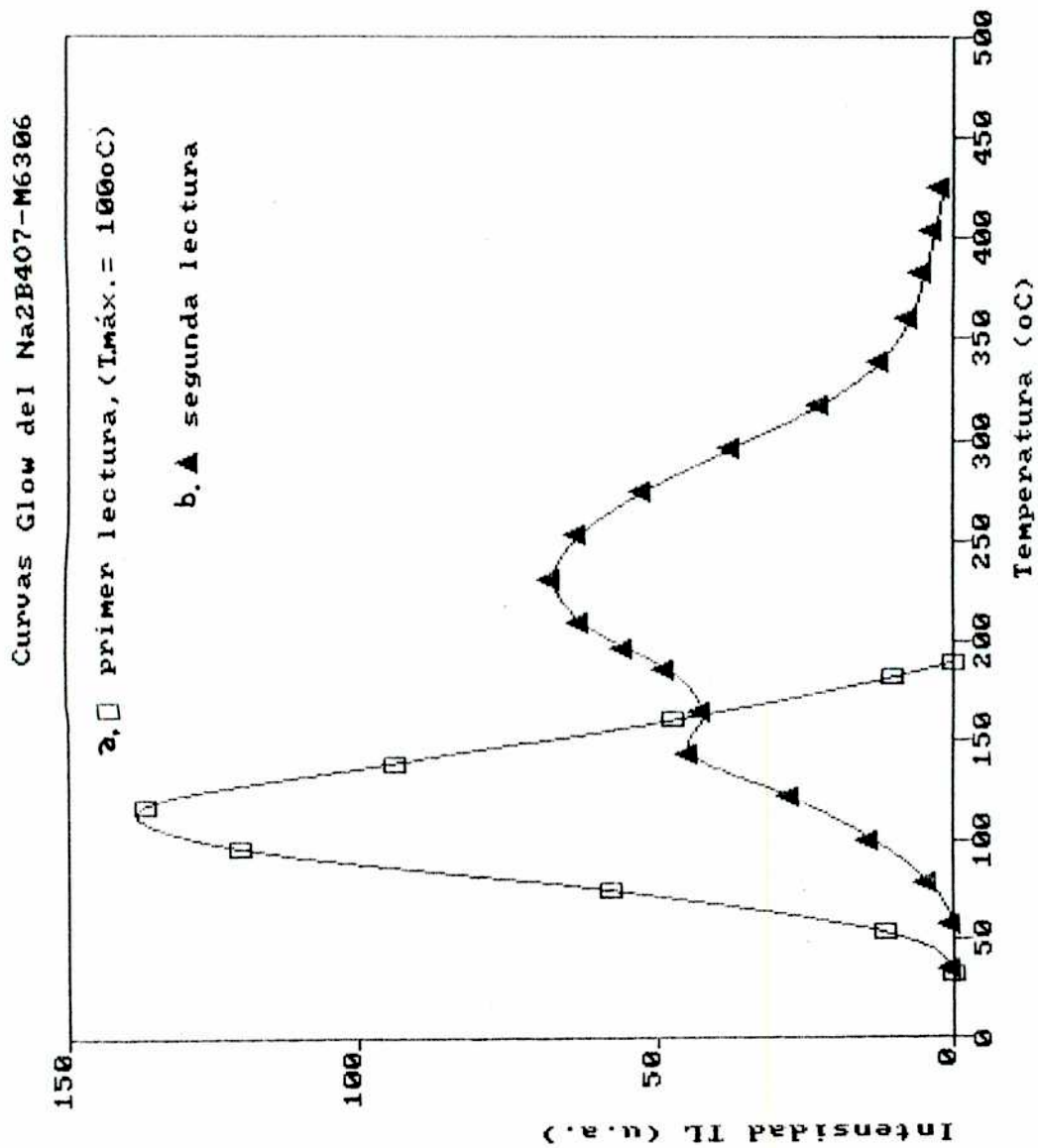
Se graficaron curvas glow con distintas velocidades de calentamiento. Como era de esperar, se encontró que la temperatura Tm1 de los máximos sufre un desplazamiento hacia temperaturas de lectura mas bajas a medida que disminuye la velocidad de calentamiento. La magnitud del desplazamiento no es la misma para ambos máximos: éste es más pronunciado para el MI. Los resultados se presentan en la Figura 23, donde se puede observar que para el mismo rango de velocidades de calentamiento el máximo MI experimenta una variación de 57 °C, mientras que el MII sólo sufre una variación de 33 °C. Este último valor es coherente, como se verá, con el factor de frecuencia s^2 relativamente alto que posee el MII.

El objetivo de realizar las mediciones a distintas velocidades de calentamiento fue discriminar las componentes de MI y MII, lo que no resultó posible. En este caso, la complejidad de la curva glow impide observar con claridad la propiedad de traslación y desdoblamiento de los picos al variar la velocidad de calentamiento.

El corrimiento de la temperatura de los picos de una curva glow es un buen indicio del tipo de cinética involucrada en los procesos de recombinación de los portadores de carga.

En una cinética de orden C1, la temperatura del pico es independiente de la magnitud de la excitación inicial. En una cinética de orden C2 o de orden mayor, el pico glow se traslada

Figura 22: Curvas glow del compuesto Na₂B₄O₇-M6306.
 a) Eliminación parcial del máximo H1 calentando la muestra hasta 100 °C. b) Segunda lectura de la misma muestra calentando hasta 430 °C. B= 250 °C/ min.



Im1 y Im2 vs. vel. de calentamiento, Na2B4O7-M6306

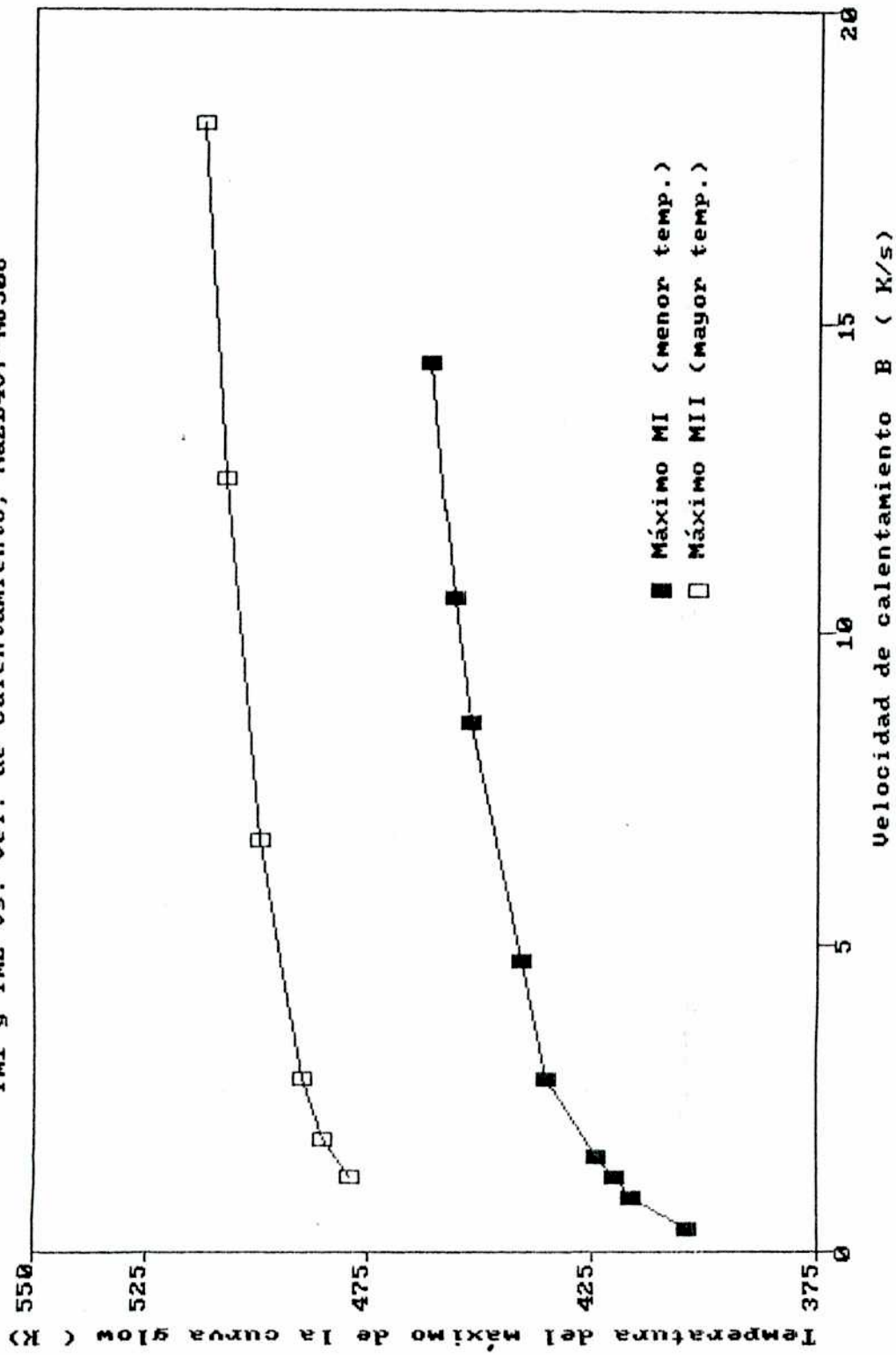


Figura 23: Variación de la temperatura de aparición Imi de los máximos MI y MII en función de la velocidad de calentamiento para el compuesto Na2B4O7-M6306.

hacia las bajas temperaturas (dejando B constante) cuando se aumenta la excitación inicial. Se realizaron mediciones variando el valor de la exposición y - dentro del error experimental - no se ha observado ningún efecto de corrimiento dependiente de la variable. Es apropiado concluir que los máximos que se observan en la curva glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆306 anhidro y amorfo, se corresponden con una cinética C1 (43).

Finalmente se remarca que la emisión TL en este compuesto responde a la situación más compleja que pueda encontrarse en el análisis de este fenómeno: máximos envolventes no discriminables y solapados.

3.2.1.2 Curvas glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆306 reutilizado.

Se realizaron mediciones de curvas glow de material reutilizado. Se tomaron muestras que habían sido ya irradiadas a 2,5 MR y leídas, permaneciendo luego en las mismas condiciones ambientales que las muestras vírgenes. Ambas se trataron térmicamente por 1,5 horas a 450 °C y finalmente se irradiaron a 2,5 MR.

La Figura 24 muestra curvas glow obtenidas con material virgen y reutilizado. Estas curvas difieren de las entregadas por muestras vírgenes sin tratamiento térmico previo a la irradiación (Figura 17). Si se las compara, se encuentran los siguientes cambios:

* En muestras vírgenes con tratamiento térmico, el valle entre los máximos MI y MII es más pronunciado, dándose una mejor discriminación. El máximo MI no modificó su T_{m1} pero el MII aparece a una temperatura de lectura mayor (261 °C), experimentando un corrimiento del orden de 30 °C. La relación de intensidades entre los máximos no se mantiene aunque el MI predomina.

* En la muestra reutilizada, los máximos también aparecen mejor discriminados; el MI no se trasladó en temperatura pero el MII aparece con una T_{m2} = 268 °C produciéndose un corrimiento del orden de 40 °C. La diferencia importante es que se invirtió la relación de intensidades entre máximos. La intensidad del MII creció del orden de 2,5 veces respecto de su intensidad en muestras vírgenes, mientras que el MI permaneció prácticamente inalterado.

En la Figura 25 se ofrecen las curvas glow de las mismas sustancias, almacenadas en ambiente seco a temperatura ambiente y leídas a las 24 horas de finalizada la irradiación.

Se puede apreciar que en ambas curvas el máximo MI está decaído. Para la muestra virgen tratada térmicamente, la magnitud del decaimiento es anormal comparando el mismo efecto con una muestra virgen no tratada térmicamente (Figura 21). El decaimiento del primer tramo de la curva glow se incrementó en un 40% para ambos tipos de muestras.

El tratamiento térmico a 450 °C se realizó para eliminar posibles centros de color no desactivados en la muestra reutilizada; también se lo efectuó en la muestra virgen para equiparar las

Curvas Glow del Na₂B₄O₇-M6306

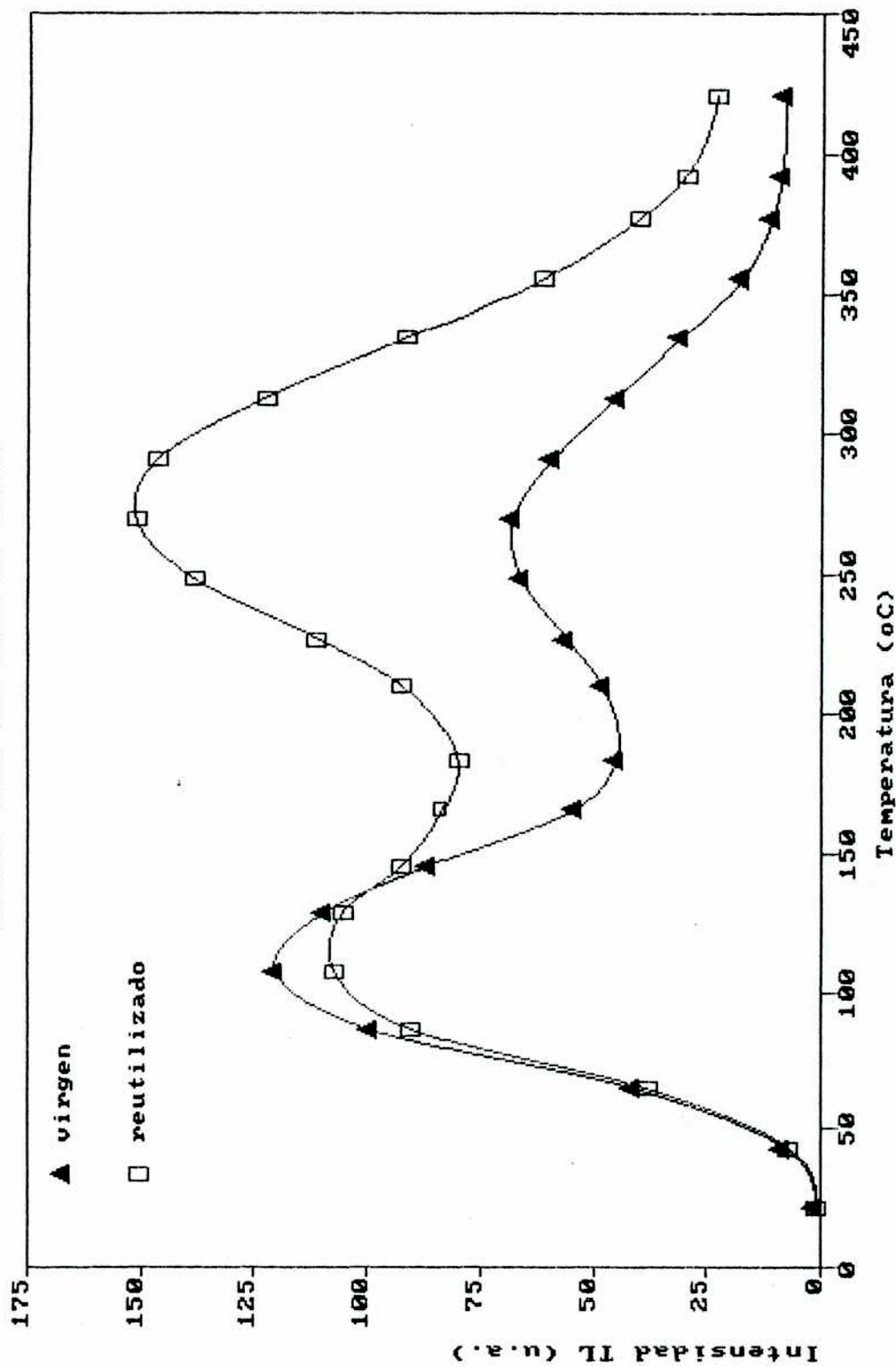


Figura 24: Curvas glow del compuesto Na₂B₄O₇-M6306 para muestras vírgenes y reutilizadas. Ambas con tratamiento térmico previa excitación. B= 250 °C/min.

Curvas Glow del Na₂B₄O₇-M6306

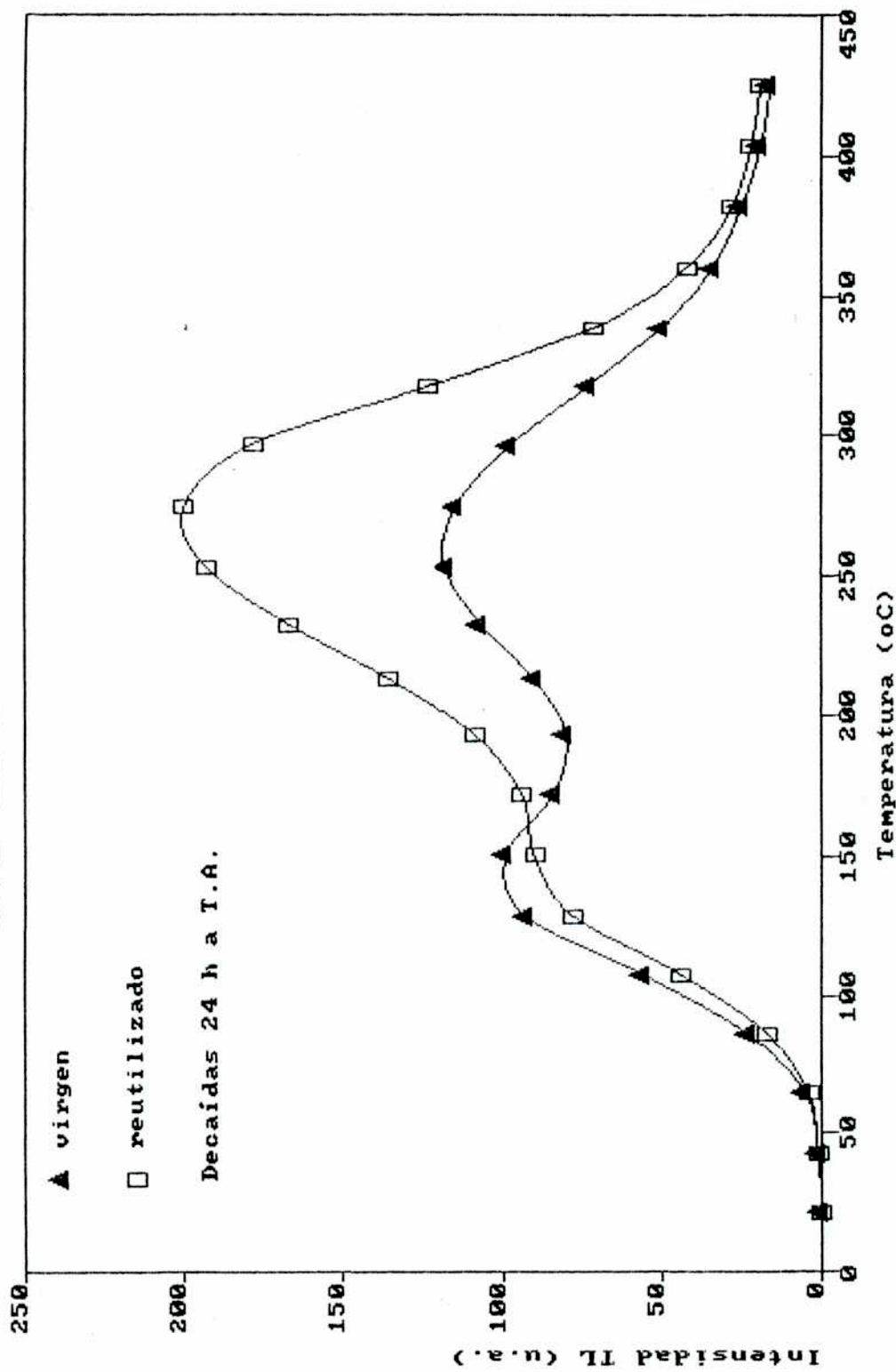


Figura 25: Curvas glow del compuesto Na₂B₄O₇-M6306 obtenidas a las 24 horas de finalizada la irradiación, para muestras vírgenes y reutilizadas. Ambas tratadas térmicamente previa excitación. B= 250 °C/min.

condiciones experimentales.

En la Figura 26 se ha graficado el cociente entre las intensidades de los máximos (MI/MII) en función del valor de exposición para muestras vírgenes no tratadas térmicamente, previa irradiación. Se puede observar que con el aumento de la energía depositada la relación se modifica, produciéndose un incremento de la intensidad del MII; sin embargo, el MI siempre predomina.

Los cambios comunes observados en las curvas glow de ambos tipos de muestra pueden ser atribuidos al tratamiento térmico, previa irradiación:

- * máximos mejor discriminados
- * corrimiento del MII a mayor temperatura de lectura y
- * decaimiento anómalo del MI a temperatura ambiente.

El efecto de inversión de la intensidad de los máximos en la muestra reutilizada, está relacionado con la nueva irradiación y con el tratamiento térmico. No se puede atribuir esta modificación únicamente a la segunda irradiación, puesto que las muestras reutilizadas recibieron una deposición de energía equivalente a los 5 MR sumando ambas exposiciones. En muestras vírgenes no tratadas térmicamente e irradiadas a 14,6 MR, no se observó el efecto de inversión, (Figuras 19 y 26).

HALLIBURTON(48) y otros autores(49)(50), analizando la generación de defectos tipo E1' (vacancia de oxígeno con un e- atrapado) en muestras de silicatos, encontraron que la conjunción de los efectos de la irradiación y un tratamiento térmico pueden aumentar en más de un orden de magnitud la cantidad de esos defectos.

Explican este fenómeno a través de la movilidad generada por la radiación de los iones alcalinos, como el Na y el Li (51)(52). En otras palabras, la combinación de los efectos del tratamiento térmico y la irradiación pueden modificar e incrementar las estructuras progenitoras de un determinado tipo de defecto.

NASIPURI(4) obtuvo curvas glow de muestras en estado vítreo de la sustancia $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ con la concentración de óxido alcalino x variable.

En esas curvas glow se puede apreciar un máximo a bajas temperaturas, equivalente al encontrado en las muestras de Na₂B₄O₇-M₆306 e identificado como MI. También aparece un máximo a temperaturas de lectura de 260 °C que coincide con el MII de las muestras de Na₂B₄O₇-M₆306 reutilizadas.

En su trabajo, para concentraciones de x= 0,16 , 0,20 y 0,25 el máximo MII predomina por sobre el MI. Para un valor de x= 0,33 la relación se invierte, como en el caso de las muestras vírgenes de Na₂B₄O₇-M₆306.

En el apartado 3.1.1 se ha visto que para estos compuestos - tanto en estado amorfo como cristalino - las unidades básicas estructurales contienen átomos de boro en coordinación 4 (N₄) y oxígenos no puente (X). La relación N₄/ X varía con la

Relación de Máximos glow para el Na2B4O7-M6306

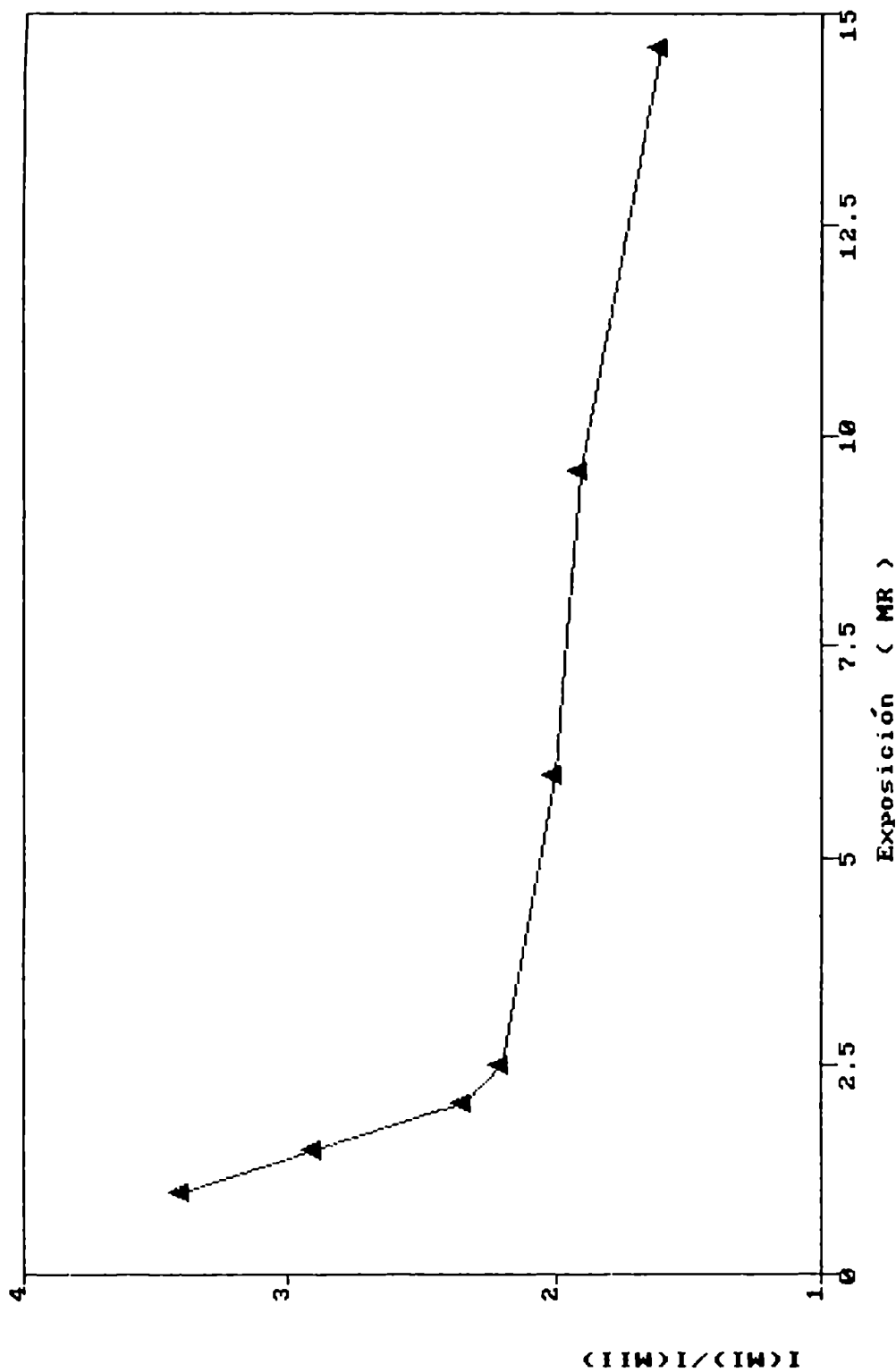


Figura 26: Compuesto Na2B4O7-M6306. Relación de intensidades de los máximos de la curva glow $I(MI)/I(MII)$ en función de la de la exposición recibida por las muestras. Corresponde a muestras vírgenes no tratadas térmicamente previa excitación. $B=250\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

concentración x de óxido alcalino, y para $x < 0,35$ ese cociente aumenta con la disminución de x porque X decrece más rápido que N_4 .

Si se relaciona este hecho con el comportamiento de los máximos MI y MII observados en las curvas glow obtenidas por NASIFURI(4) con x variable y en las muestras de Na₂B₄O₇-M₆Si₂O₆ reutilizadas, se puede inferir que :

* La inversión del valor de las intensidades de los máximos MI y MII en las muestras de Na₂B₄O₇-M₆Si₂O₆ es concordante con curvas glow de material con un valor de x menor que 0,33 .

De hecho, se puede asumir que esas muestras se comportan "como si" tuvieran un valor de x menor porque poseen una concentración de oxígenos no puente X menor a la correspondiente a una concentración de óxido alcalino de $x = 0,33$.

La exposición recibida por las muestras reutilizadas y el LET de la radiación de Co-60 son tales que han roto del orden de 2ppm de ligaduras de oxígenos. Por consiguiente, el cociente N_4/X aumenta porque X disminuyó. 1*

Si N_4 y X forman estructuras progenitoras de centros de color, éstos se verían afectados y, por ende, también los máximos glow relacionados.

Este proceso también ocurre en las muestras vírgenes que son irradiadas a 2,5 MR, pero no se potencia con el tratamiento térmico. GRISCOM(53) indica que luego de la irradiación se encuentra una mayor cantidad de O₂- intersticial con el aumento de oxígenos no puente, es decir, con el aumento de la concentración de óxido alcalino. Se puede concluir que:

* El tratamiento térmico (TT) recibido por las muestras vírgenes y reutilizadas modifica en parte la estructura de las muestras. Posiblemente, por efectos de difusión de iones (propios o impurezas) o de reacondicionamiento de unidades básicas estructurales, se modifican los centros de color relacionados con el máximo MI, haciéndolos más inestables a temperatura ambiente.

* El TT estabiliza los centros de color relacionados con el máximo MII en ambos tipos de muestras.

* El TT en muestras reutilizadas posiblemente reubica a los oxígenos liberados - provenientes en su mayoría de oxígenos no puente - desprendidos de la subred de aniones por efectos de la primera irradiación.

* La acción conjunta de los efectos del TT y de la deposición de energía potencia los centros de color relacionados con el máximo MII, haciendo que la intensidad de ese máximo aumente considerablemente en las muestras reutilizadas.

1* En el fenómeno TL, 2ppm es un valor significativo.

3.2.1.3 Curvas glow de Na₂B₄O₇ anhidro y amorfo preparado a partir de material decahidratado.

El uso de muestras de Na₂B₄O₇-M6306 permitió obtener respuestas estables frente a un mismo estímulo, no sólo en las mediciones de la TL sino en el resto de los experimentos realizados.

Las primeras evaluaciones experimentales para esta tesis se efectuaron utilizando muestras anhidras preparadas a partir de Na₂B₄O₇.10H₂O; sin embargo, no se pudo obtener uniformidad de respuesta con las distintas partidas preparadas, e inclusive se observaron variaciones entre muestras pertenecientes a un mismo preparado.

En la Figura 27 se presentan curvas glow típicas de muestras pertenecientes a esas partidas. Las variaciones que se observan dan una idea sobre la importancia de la historia tecnológica y su influencia en las estructuras progenitoras de centros de color.

En términos generales se obtenían los mismos picos glow, pero variaba la relación de intensidades de picos, de muestra en muestra. En la figura citada, se destacan la gran emisión que se produce a partir de una temperatura de lectura del orden de los 250 °C y el pico que aparece a una temperatura de 170 °C con una zona de extinción que supera los 220 °C.

En las curvas glow de xNa₂O(1-x)B₂O₃ en estado vítreo obtenidas por NASIPURI(4) se puede observar el crecimiento de dos picos en 90 °C y 150 °C con el aumento de la concentración de óxido alcalino x. A partir de x= 0,20 se solapan, dando un máximo similar al obtenido en las curvas glow del Na₂B₄O₇-M6306, identificado como MI (Figura 17). También hay coincidencia con los picos glow de menor temperatura de la Figura 27.

En el trabajo de esta autora, se pueden apreciar otros máximos en las curvas glow que aparecen entre 250 °C y 310 °C según la concentración de óxido alcalino. La no coincidencia entre los máximos de mayor temperatura se da cuando se comparan las curvas glow del Na₂B₄O₇-M6306 vírgen no tratado térmicamente previa irradiación, puesto que la emisión TL observada por NASIPURI coincide con la emisión medida en esta tesis al evaluar curvas glow de muestras reutilizadas de Na₂B₄O₇-M6306 y las preparadas a partir de Na₂B₄O₇.10 H₂O.

En resumen, las curvas glow de todas las muestras mencionadas en este punto coinciden en la región de bajas temperaturas y, en función de la existencia de un tratamiento térmico previo a la irradiación lo hacen o no en la región de temperaturas mayores que 240 °C.

Es posible suponer que las estructuras progenitoras de centros de color relacionadas con el máximo MI son de características tales que no sufren una influencia apreciable del contorno u ordenamiento circundante al centro de color.

Bajo esta misma suposición, las estructuras progenitoras responsables del máximo MII son, en cambio, afectadas por el entorno.

Na2B4O7 preparado a partir de Na2B4O7.10(H2O)

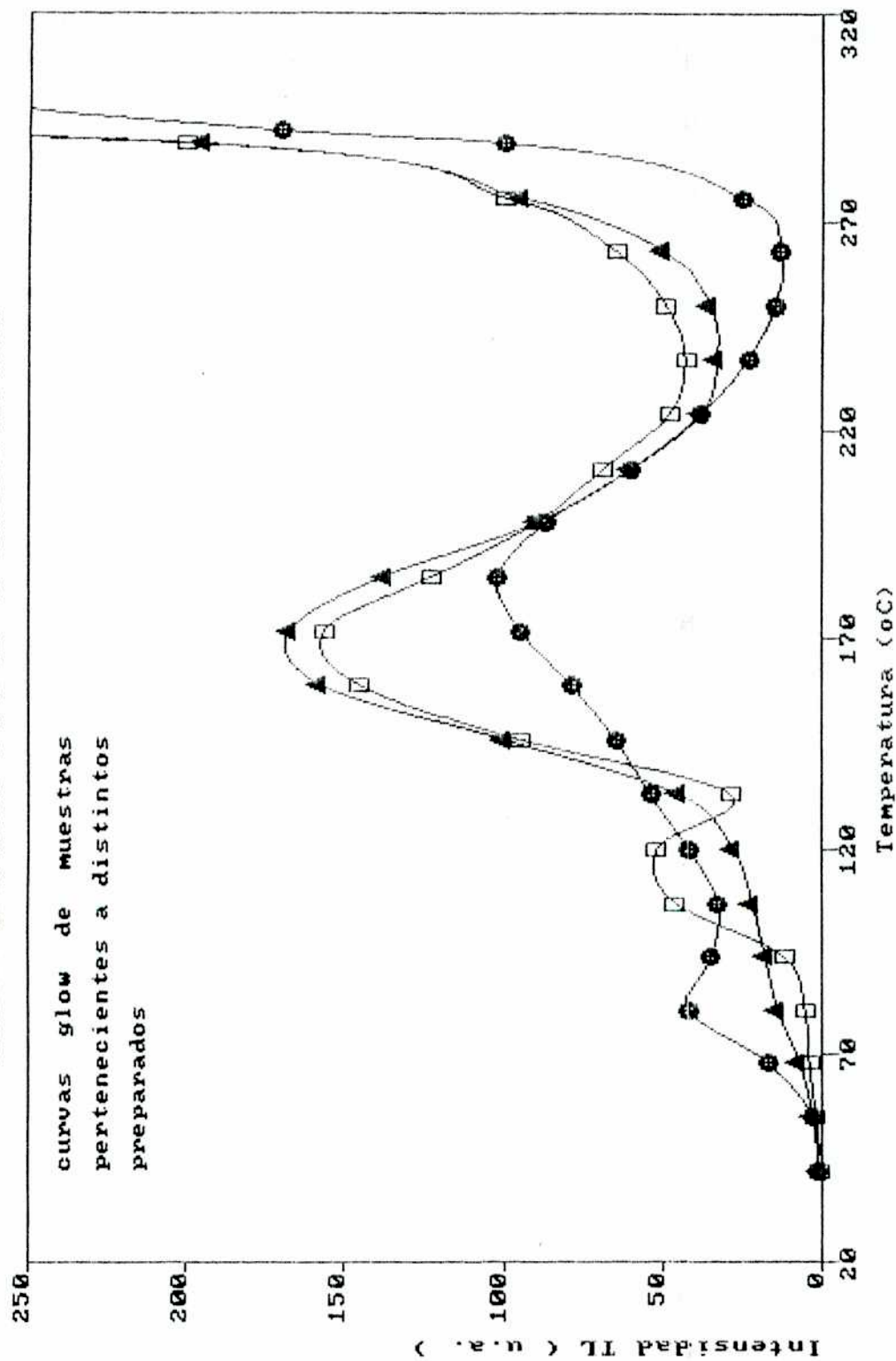


Figura 27: Curvas glow del compuesto Na2B4O7 anhidro y amorfo preparado a partir de Na2B4O7.10 H2O.

Se volverá sobre este hecho, puesto que, salvo el B2O3 en estado amorfo, todas las sustancias analizadas en esta tesis poseen máximos glow equivalentes a los observados en el compuesto Na2B4O7-M6306 e identificados como MI y MII. Los máximos similar al máximo MII, varían notablemente en cada uno de los distintos compuestos estudiados.

3.2.2 CURVAS GLOW DEL COMPUESTO B2O3 ANHIDRO.

3.2.2.1 Curvas glow obtenidas con el compuesto B2O3-M169

La Figura 28 muestra una curva glow obtenida con el compuesto en estado de polvo B2O3-M169 anhidro. En 28a se utilizó una velocidad de calentamiento de 250 °C/min, y los máximos aparecen en las temperaturas de lectura de 130 °C y 280 °C, respectivamente. La emisión a temperaturas mayores que 320 °C se corresponde con la emisión de fondo. En 28b se utilizó una velocidad de calentamiento de 22 °C/min. El máximo identificado como MI aparece desdoblado con temperaturas de picos de 98 °C y 128 °C, respectivamente, mientras que el máximo identificado como MII vuelve a aparecer en 280 °C.

La emisión TL de este compuesto decae muy rápido a temperatura ambiente y es del orden de 100 veces menos eficiente que el Na2B4O7-M6306.

Este compuesto no mostró un comportamiento estable en cuanto a su respuesta frente a iguales condiciones experimentales(54).

En la Figura 29, se pueden observar curvas glow obtenidas con muestras pertenecientes a una misma irradiación. Se aprecia que se modifica la temperatura en que aparecen los máximos y sus alturas relativas, e inclusive se observa un desdoblamiento del máximo MII. Las muestras irradiadas a valores de exposición comprendidos entre 1,5 MR y 14,6 MR respondieron cualitativamente en forma similar.

Pese a la respuesta inestable de este compuesto, en las distintas curvas glow se observó que los máximos que no aparecían en un caso se insinuaban en otro. Picos muy desdibujados en la glow de una muestra aparecían muy intensos en otra. Los distintos picos glow pudieron ser agrupados de la siguiente forma (con velocidad de calentamiento de 22 °C/min):

- * Un máximo complejo a una temperatura del orden de 130 °C.
- * Otro grupo del orden de 200 °C.
- * Un tercer grupo en 270 °C.

curvas glow del B203-M169

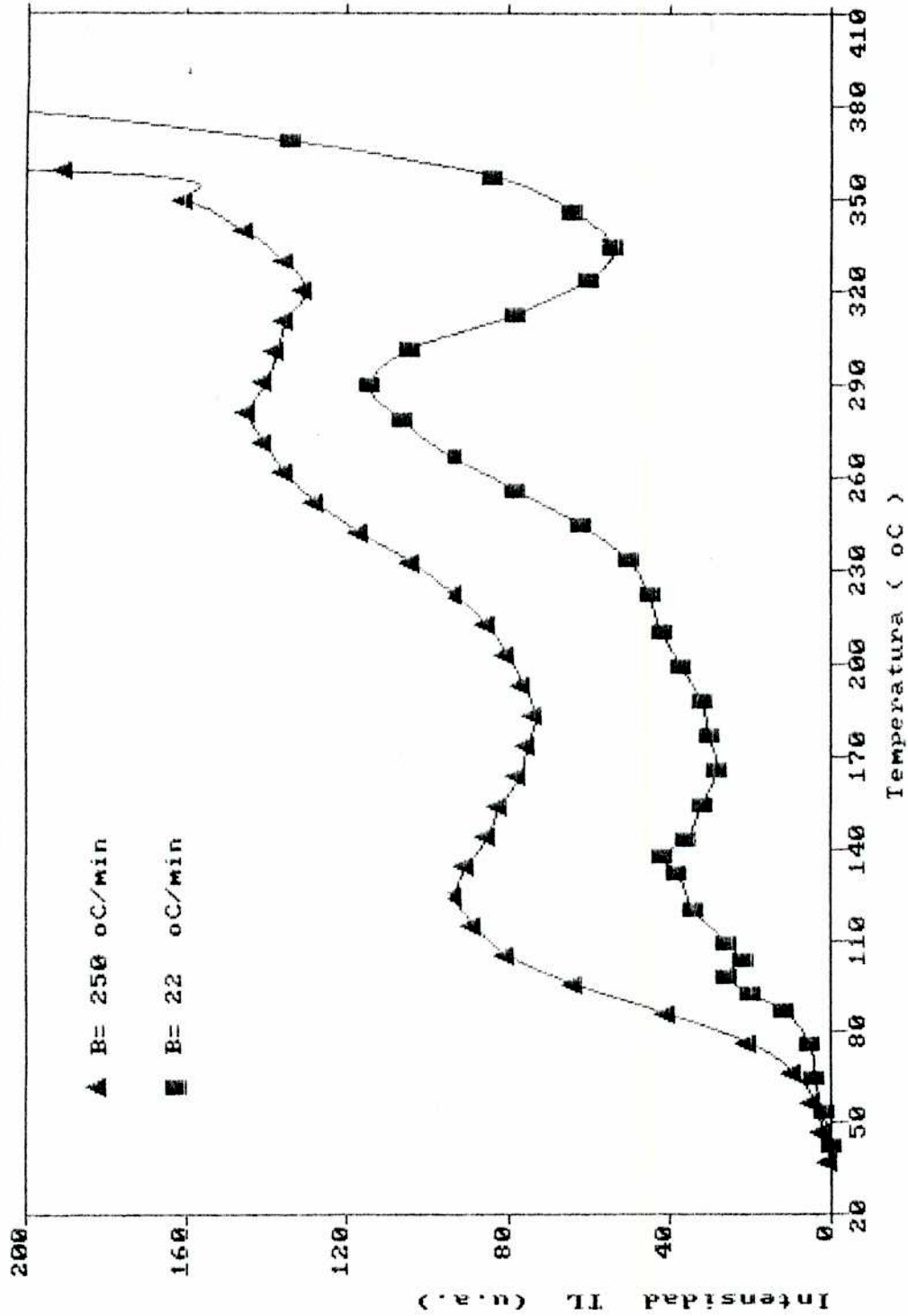


Figura 28: Curvas glow del compuesto B203-M169 expuesto a radiación gamma de Co-60 y tomadas con velocidades de calentamiento de 250 °C/min y 22 °C/min.

curvas glow del B203-M169

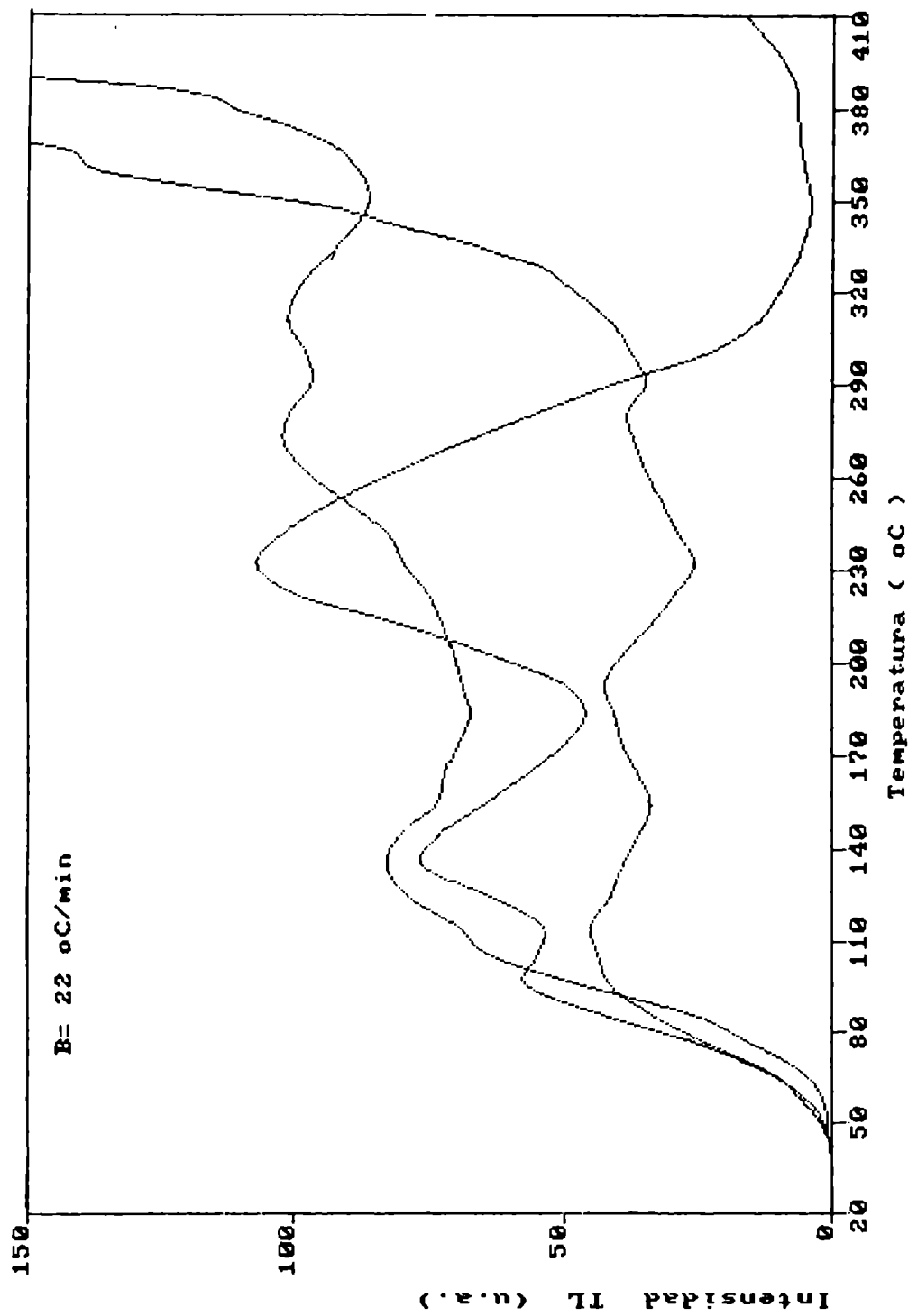


Figura 29: Variación de la curva glow del compuesto B203-M169 debida a la inhomogeneidad del estado de agregación de las muestras.

Este comportamiento se debe a que la cantidad relativa de las estructuras progenitoras de centros de color no es la misma en todas las muestras. Esencialmente, es un problema estructural íntimamente relacionado con la gran higroscopía que posee la sustancia.

Se observó que, luego del ciclo de calentamiento, parte o toda la muestra quedaba adherida al elemento calefactor con apariencia vítrea. Este fenómeno puso en evidencia la inhomogeneidad estructural del compuesto, puesto que el B2O3 en estado cristalino funde a la temperatura de 460 °C pero en estado vítreo lo hace en un rango de temperaturas bastante extendido y a partir de 260 °C. Como la temperatura de lectura nunca superó los 430 °C, es razonable concluir que las curvas glow obtenidas con el compuesto B2O3-M169 son producto de haber evaluado muestras en donde el compuesto se encontraba en estado cristalino y amorfo. Finalmente, se indica que existe una correlación - al menos en cuanto a la temperatura de aparición - entre el máximo identificado como MI en las curvas glow del Na2B4O7-M6306 y el identificado de igual forma en las curvas glow del B2O3-M169.

3.2.2.2 Curvas glow del compuesto B2O3 anhidro y amorfo preparado a partir de ácido bórico.

En la Figura 30 se muestra una típica curva glow del compuesto B2O3, preparado a partir de ácido bórico suprapur mantenido a 300 °C durante varias horas. Se pueden apreciar dos picos: uno en 93 °C y otro en 160 °C - este último, complejo (B: 25 °C/min). En todos los casos, las muestras se encontraban luego del ciclo de lectura totalmente adheridas al elemento calefactor y con apariencia vítrea, coherente con su estado amorfo.

Las curvas glow tomadas con B2O3 preparado a partir de ácido bórico coinciden con las obtenidas por FUKUDA(55) y NASIPURI(4). Estos autores trabajaron con muestras en estado vítreo y, utilizando una velocidad de calentamiento de 28 °C/min, observaron máximos en 80 °C y 160 °C.

Estas curvas glow y la ofrecida en la Figura 30 concuerdan en la zona de temperaturas menores que 200 °C con las muestras de B2O3-M169, y difieren con esta última sustancia en la zona de temperaturas mayores que 200 °C.

El estado de impurezas de las distintas muestras de B2O3 analizadas (calidad suprapur) y el de las muestras obtenidas por los autores mencionados es tal que hace despreciable la posibilidad de que dichas impurezas influyan en la respuesta TL observada. Por otra parte, FUKUDA(55) también evaluó muestras dopadas con Cu²⁺; este catión sólo actuaba como centro luminiscente incentivando el pico glow de 90 °C pero no generaba nuevos máximos.

Curva glow del B203 preparado a partir de B03H3

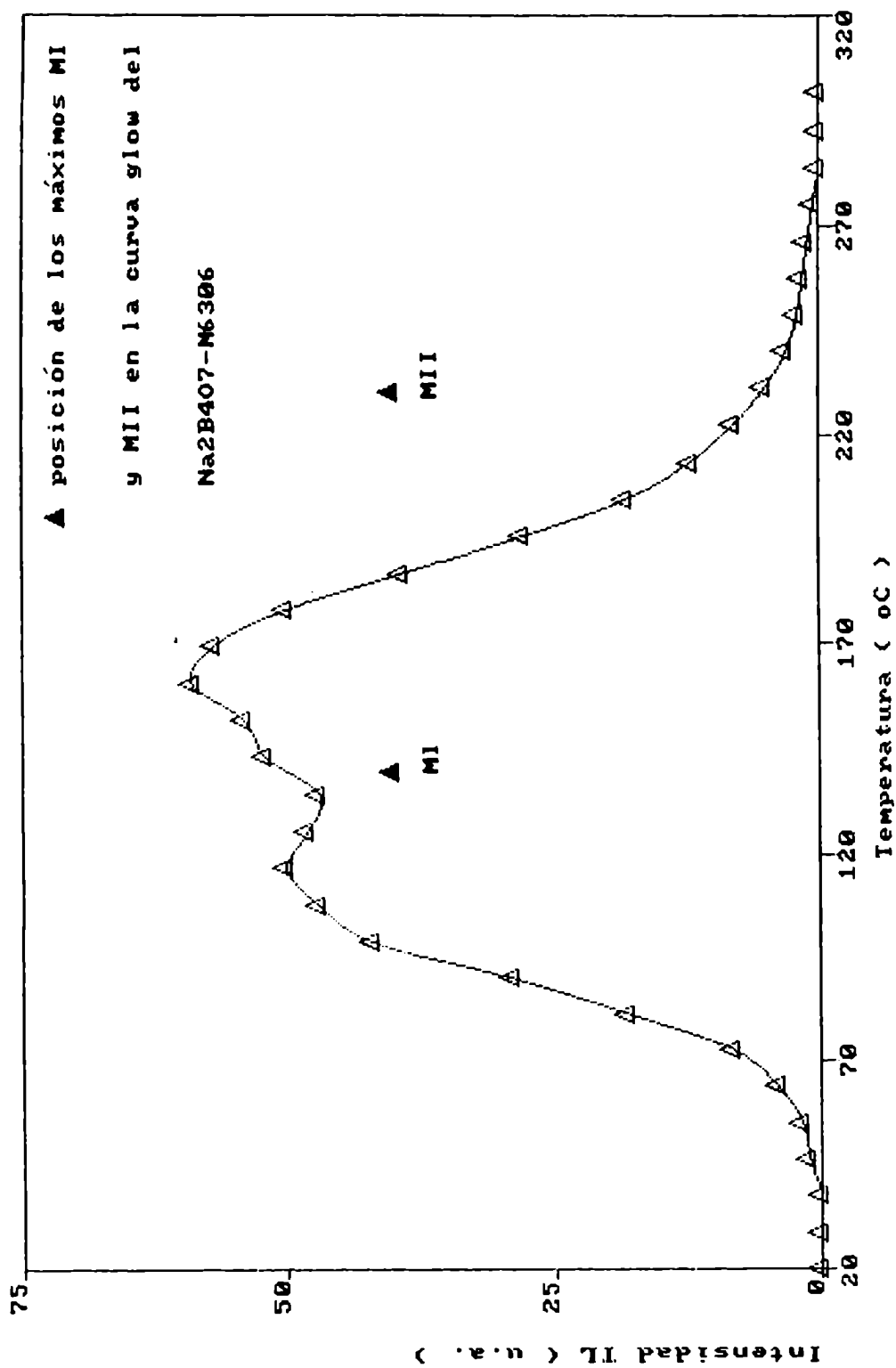


Figura 30: Curva glow del compuesto B203 anhidro y amorfo preparado a partir de ácido bórico. B= 250°C/min.

Finalmente, se recuerda que con las muestras de Na₂B₄O₇-M₆306 y las analizadas por NASIPURI(4) ocurría que las curvas glow coincidían para temperaturas menores que 200 °C.

De la información encontrada en las referencias mencionadas y de las mediciones presentadas en este apartado, se puede concluir que:

* Los máximos de la curva glow que aparecen por encima de 200 °C se producen con B₂O₃ en estado cristalino exclusivamente.

* Los que se manifiestan a temperaturas menores que 200 °C pueden producirse tanto en el B₂O₃ en estado amorfo como en el cristalino.

* En las muestras en estado amorfo, el estado de agregación neutraliza o directamente elimina las estructuras progenitoras de defectos que en el compuesto B₂O₃-M₁69, fase cristalina, dan picos glow por encima de 200 °C. Este hecho indica que esos máximos dependerían de un determinado ordenamiento del entorno del centro de color.

* Las estructuras progenitoras de los centros de color relacionados con los picos glow de 90 °C y 160 °C (zona identificada como MI) no estarían afectadas por el estado de agregación.

* Las curvas glow de los compuestos B₂O₃ amorfo y Na₂B₄O₇-M₆306, concuerdan para temperaturas menores que 200 °C.

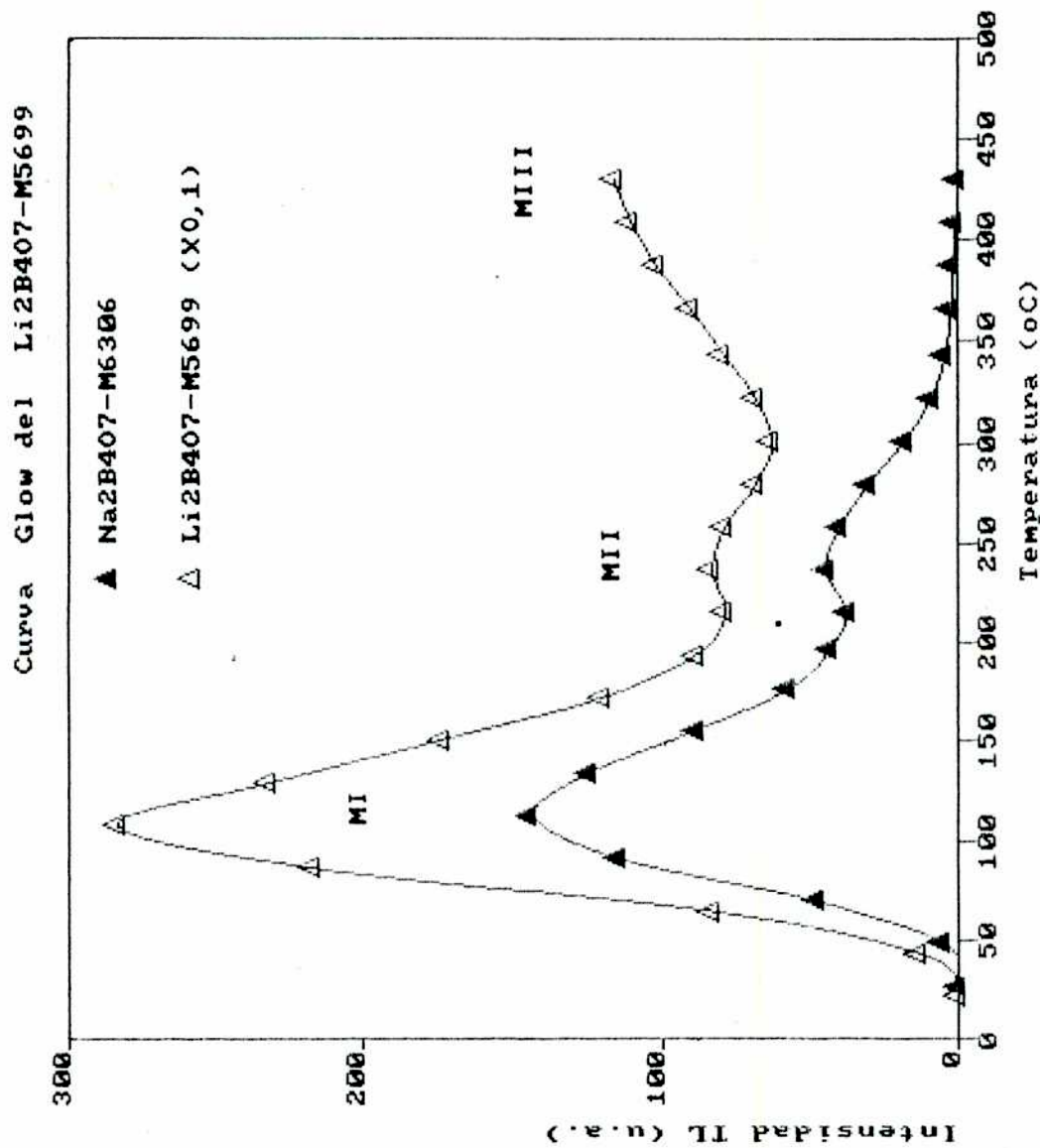
3.2.3 CURVAS GLOW DEL COMPUESTO Li₂B₄O₇ ANHIDRO.

3.2.3.1 Curvas glow del compuesto Li₂B₄O₇-M₅699

En la Figura 31 se ofrece una curva glow de este compuesto, tomada con una velocidad de calentamiento de 250 °C/min y a 15 min de finalizada la irradiación. Se la compara con la curva glow del Na₂B₄O₇-M₆306, tomada en iguales condiciones. El máximo identificado como MI aparece a una temperatura de lectura de 101 °C; hay un máximo de menor intensidad en 215 °C identificado como MII y otro a una temperatura del orden de 400 °C - que no se completa, puesto que finaliza el ciclo de calentamiento en 430 °C -, identificado como MIII.

Luego de una hora de finalizada la irradiación, se comprobó

Figura 31: Curva glow del compuesto Li2B4O7-M5699 expuesto a radiación gamma de Co-60. B= 250 °C/min. Se la compara con una curva glow del compuesto Na2B4O7-M6306.



que el MI se traslada hasta la temperatura de 115 °C mientras que los restantes máximos no se alteran.

En curvas glow leídas con una velocidad de calentamiento de 22 °C/min, el máximo MIII se aprecia en forma más completa puesto que aparece en 350 °C.

En la Figura 32 se ofrece la curva glow de una muestra decaída. Se puede apreciar la componente de mayor temperatura del máximo MI en el orden de 170 °C. Esta componente es la que genera la marcada asimetría en la zona de extinción de ese máximo que puede verse en la Figura 31.

A partir de estos resultados se concluye que:

* La eficiencia del Li₂B₄O₇-M5699 es del orden de 10 veces menor que la del Na₂B₄O₇-M6306.

* El primer tramo de la curva glow del compuesto Li₂B₄O₇-M5699 es más inestable a temperatura ambiente que la porción equivalente de la curva glow del Na₂B₄O₇-M6306.

* El máximo identificado como MI coincide con los equivalentes de los compuestos B₂O₃ y Na₂B₄O₇ mientras que el máximo MII lo hace sólo con el Na₂B₄O₇-M6306.

* El Li₂B₄O₇-M5699 posee un máximo adicional identificado como MIII.

* En este compuesto, el máximo identificado como MII es menos evidente en relación al mismo máximo que se da en el Na₂B₄O₇-M6306 puesto que se solapa con el inicio de la emisión del máximo MIII.

* La relación de intensidades MI/MII en el Li₂B₄O₇-M5699 es menor que en el caso del Na₂B₄O₇-M6306.

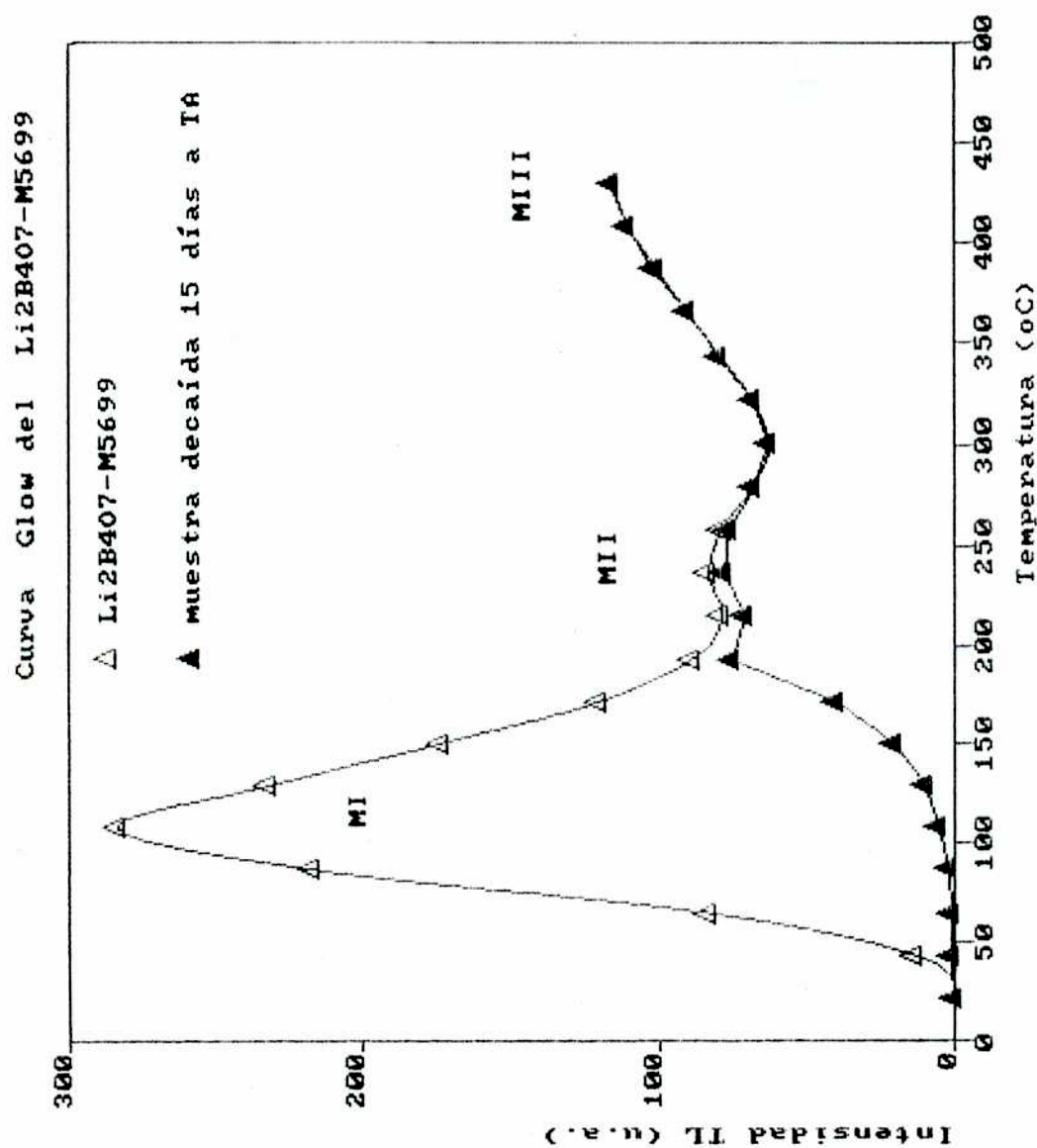
3.2.3.2 Curvas glow de muestras de Li₂B₄O₇ dopadas.

Las propiedades TL del Li₂B₄O₇ han sido muy estudiadas debido a la aplicación de este compuesto como detector de radiaciones ionizantes. 1*

Se sabe que la condición óptima de eficiencia se da cuando el material se encuentra en estado policristalino y dopado con impurezas de metales de transición(54)(56)(57).

1* El Z efectivo para el efecto fotoeléctrico lo hace prácticamente equivalente al tejido humano.

Figura 32: Curvas glow del compuesto Li2B4O7-M5699 tomadas a 1 hora y a 15 días de finalizada la irradiación. B= 250 °C/min.



El tipo de curva glow de este compuesto es muy variable. El fósforo más conocido es el Li₂B₄O₇: Mn (0,2% mol), provisto por la firma Harshaw como detector de radiación gamma y RX. Este compuesto entrega una curva glow con un pico predominante en 210 °C y otro en 100 °C con una intensidad del orden del 5% del pico dominante.

Varios autores han estudiado las variaciones de la curva glow de este compuesto dopado. ARCHUNDIA(58) indica que el Li₂B₄O₇ dopado con Mn modifica su curva en función de la historia tecnológica. LORRAIN(59) analizó el compuesto dopado con Ag, Mn, Cr, La, Fe, Eu y Cu. En sus curvas glow se puede apreciar la variación de los máximos con el tipo de dopante, con el detalle de que en todas ellas los picos que no se intensifican están insinuados. La conclusión que extrae LORRAIN es que las impurezas actúan como centros emisores y que las trampas de los portadores de carga las aporta la matriz del material. Coincide con lo observado para el B₂O₃:Cu en la referencia (55).

Cualitativamente, las curvas glow observadas en la referencia (59) son equivalentes a las medidas con Li₂B₄O₇-M5699.

Para el Li₂B₄O₇ y B₂O₃, los centros luminiscentes son aportados básicamente por las impurezas, mientras que las unidades estructurales que actúan como progenitoras de centros de color generan mayoritariamente trampas de portadores de carga.

3.2.4 CURVA GLOW DEL COMPUESTO SrB₄O₇

Utilizando técnicas de preparación de vidrios, y a partir de los óxidos correspondientes, se prepararon muestras de SrB₄O₇ anhidro y amorfo, en forma de polvo.

En la Figura 33 se ofrece una curva glow típica de este compuesto junto con las curvas glow tomadas con muestras de B₂O₃ amorfo, Li₂B₄O₇-M5699 y Na₂B₄O₇-M6306, leídas con una velocidad de calentamiento de 400 °C/min.

El SrB₄O₇ presenta máximos bien definidos, identificados como Mo y MI, a 131 °C y 176 °C, respectivamente. Observando la zona de extinción del máximo MI, se puede apreciar que a una temperatura del orden de 235 °C se insinúa un máximo que coincidiría con el identificado en el resto de los compuestos como MII.

Comparando las curvas glow que se dan en la Figura 33, se puede concluir que en todas ellas hay una coincidencia en la aparición del máximo identificado como MI. Para el MII también ocurre lo mismo, salvo para el caso del compuesto B₂O₃ amorfo.

El máximo denominado Mo es particular del SrB₄O₇.

La eficiencia de este compuesto es un factor 10 mayor que la del Na₂B₄O₇-M6306.

El compuesto SrB₄O₇ en estado cristalino y composición estequiométrica 1:2 posee una estructura formada en su totalidad por grupos BO₄ (10). En el estado amorfo, por ser el Sr un metal

Curvas glow: MB407 y B203 ; M: Na, Sr, Li

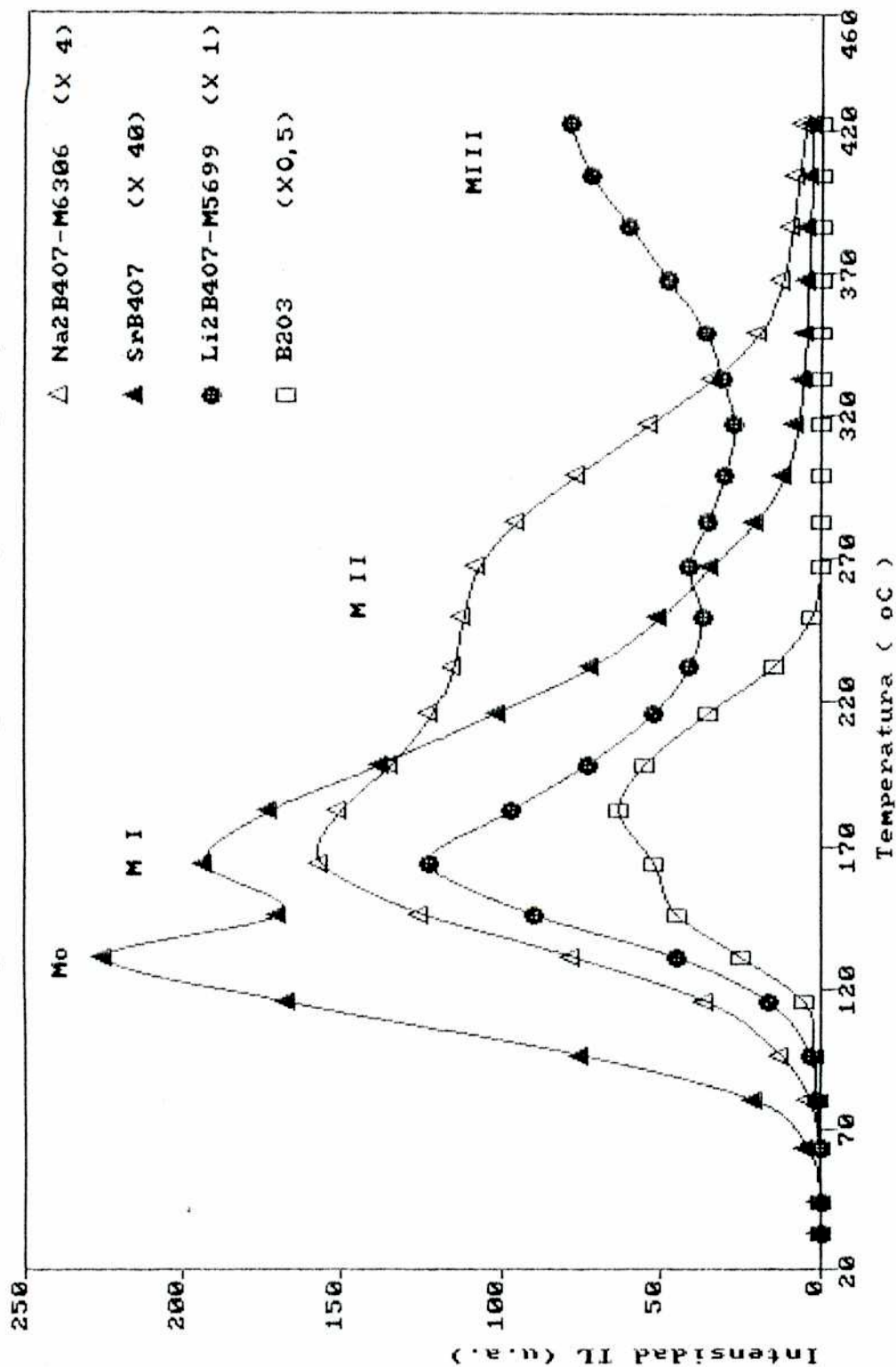


Figura 33: Curva glow del compuesto SrB₄O₇ comparada con las curvas glow de los compuestos Na₂B₄O₇-M6306, Li₂B₄O₇-M5699 y B203 anhidro y amorfo. B= 400 °C/min.

alcalino térreo, el compuesto tiene algunas unidades básicas estructurales distintas a las que se dan en los sistemas borados 1:2 de metales alcalinos. Esas nuevas unidades aparecen para compensar al catión M^{2+} , y se constituyen con dos grupos B03 con oxígenos no puente asociados y una mayor proporción de grupos B04 unidos entre sí (11).

Las unidades nombradas también se dan en forma natural en compuestos borados con óxidos alcalinos, compensadas con dos cationes M^+ o con impurezas del tipo M^{2+} como el Mn (39).

3.2.5 CONCLUSIONES SOBRE LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE CURVAS GLOW.

Se han medido las curvas glow , bajo distintas condiciones experimentales de los siguientes compuestos:

- * Na2B407-M6306
- * Li2B407-M5699
- * B203-M169
- * Na2B407 preparado
- * B203 preparado
- * SrB407 preparado

En cada caso se han comparado entre sí y, especialmente, con el compuesto Na2B407-M6306. Se pueden inferir las siguientes conclusiones:

* El compuesto Na2B407-M6306 posee dos máximos identificados como MI y MII complejos, que se corresponden globalmente con una cinética de orden C1.

* Estos máximos aparecen también en el resto de los compuestos, salvo para el caso del B203 amorfo.

* El tramo de la curva glow identificado como MI estaría generado por unidades progenitoras de centros de color que no se verían afectadas por el contorno inmediato, en contraste con las unidades ligadas con el máximo MII, puesto que en esa zona de la curva glow se han observado variaciones. Estos cambios están relacionados tanto con el estado de agregación (caso B203-M169, en estado cristalino y en estado amorfo) como con el tipo de catión (caso de los compuestos borados en estado amorfo con Na, Li y Sr).

Como el máximo MI también aparece en el B203, el catión alcalino no formaría parte en forma directa de la unidad progenitora; se

puede suponer, en cambio, que actúa como elemento estabilizador del centro de color resultante(11). Esta idea concuerda con el dato experimental que indica que los cationes Li^+ se ubican mucho más cerca de los O^- que el Na^+ y con que la estabilidad de esa parte de la curva glow decrece como: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-M6306}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-M5699}$, B_2O_3 .

* Las características observadas en las curvas glow en relación a los máximos MI y MII permiten indicar que los centros de color que los generan se relacionan básicamente con la subred de aniones (grupos B03 con oxígenos no puente y grupos B04), puesto que estos elementos son comunes a todos los compuestos analizados. La subred de cationes, por otra parte, estaría relacionada con la estabilidad de la información almacenada, con el solapamiento de los máximos y con las intensidades relativas de estos.

* Si se toma como unidad de eficiencia a la observada para el B_2O_3 , se puede conformar la siguiente escala de respuesta frente a un mismo valor de excitación:

B_2O_3	:	1
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$:	10
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:	100
SrB_4O_7	:	1000

3.2.6 EVALUACION DE LOS PARAMETROS TL

Existe un conjunto de técnicas que permiten calcular los parámetros que caracterizan al fenómeno TL. En términos generales, todas ellas tienen un límite de aplicación común dado por el tipo de curva glow; y, salvo en casos muy particulares, éstas poseen varios picos o máximos envolventes superpuestos, por lo que no es posible un cálculo directo de esos parámetros.

La curva glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆Si₂O₅ está formada por dos máximos complejos y solapados, que no se han podido discriminar con lecturas a velocidades de calentamiento lentas (del orden de 10 °C/min).

Como ejemplo se indica que para este material no es posible obtener el valor de la energía de activación del máximo MII con el método que utiliza el análisis de la emisión inicial del pico, puesto que para ello se debería eliminar el primer máximo, (MI). No se puede realizar esto sin afectar la intensidad inicial del MII(61).

Para la obtención de los parámetros TL del Na₂B₄O₇-M₆Si₂O₅, se consideró conveniente el uso de la metodología que a continuación se detalla(62):

* En primera instancia, se calcula el mejor estimador de los parámetros.

* En una segunda etapa se corrobora con métodos alternativos.

3.2.6.1 Método del análisis de la emisión inicial (EI).

Esta técnica fue sugerida y utilizada por primera vez por GARLICK(63). Se basa en el análisis de la emisión inicial del pico glow calentando la muestra hasta que la temperatura de lectura alcanza un valor del orden del 10% de la temperatura de aparición del pico, T_m.

En ese tramo, se asume que la cantidad de portadores de carga atrapados permanece prácticamente constante. De hecho, en la expresión <4> la segunda exponencial toma valores muy cercanos a la unidad para temperaturas mucho menores que T_m.

Bajo esta hipótesis, la emisión inicial puede expresarse como:

$$I(T) \propto \exp(-E/kT) \quad \langle 15 \rangle$$

para valores de T menores que T_m/10.

Si se grafica el logaritmo natural de la intensidad emitida en ese tramo de la curva glow en función de la inversa de la temperatura, se obtiene una recta cuya pendiente es $-E/k$. De esta forma, se calcula el valor de la energía de activación sin conocer previamente el factor de frecuencia, s . Este método posee dos limitaciones: el solapamiento de los picos(61) y las transiciones no radiativas cuando éstas son importantes(64). Esta última limitación está relacionada con el hecho de que no todos los portadores de carga se recombinan emitiendo fotones. En ese sentido, la expresión <15> se reescribe como:

$$I(T) \propto \exp(- (E-W)/kT) \quad <16>$$

donde W es una energía que caracteriza al proceso no radiativo. Puede esperarse que los valores de E calculados con este método sean algo menores que los suministrados por otras técnicas. El método EI es el más simple y con hipótesis más sólidas de todas las técnicas de cálculo conocidas. Es independiente del tipo de cinética(62).

En la Figura 34 se ha graficado el logaritmo natural de la intensidad inicial emitida por una muestra de Na₂B₄O₇-M₆SiO₆, irradiada a 2,5 MR y leída a 20 min de finalizada la excitación, en función de la inversa de la temperatura absoluta de la muestra. Se realizó dicho gráfico para el tramo inicial del máximo identificado como MI.

La pendiente de la recta que se obtiene permite calcular una energía de activación $E_1 = 0,88$ eV. Puesto que el máximo MI es complejo, este valor del parámetro se correspondería con una energía de activación característica del mismo, más precisamente, con alguna componente de baja temperatura del MI.

3.2.6.2 Cálculo del mejor estimador de los parámetros.

El valor $E_1 = 0,88$ eV se tomará como el mejor estimador de la energía de activación del máximo MI y, a partir de él, se evaluarán los mejores estimadores del resto de los parámetros.

La expresión <5> relaciona la temperatura de lectura T_m - correspondiente a un máximo de la curva glow -, la velocidad de calentamiento B , el factor preexponencial $s\#$ y la energía de activación E . Esta relación es válida para todos los modelos conocidos que describen el fenómeno TL, puesto que $s\#$ contiene la dependencia del proceso TL respecto de la cinética. En otras palabras, la expresión que adopta $s\#$ es consecuencia del tipo de hipótesis con que se encara la resolución analítica de $I(T)$ (66) (67).

Na2B407-M6306 : Emisión inicial del Máximo MI

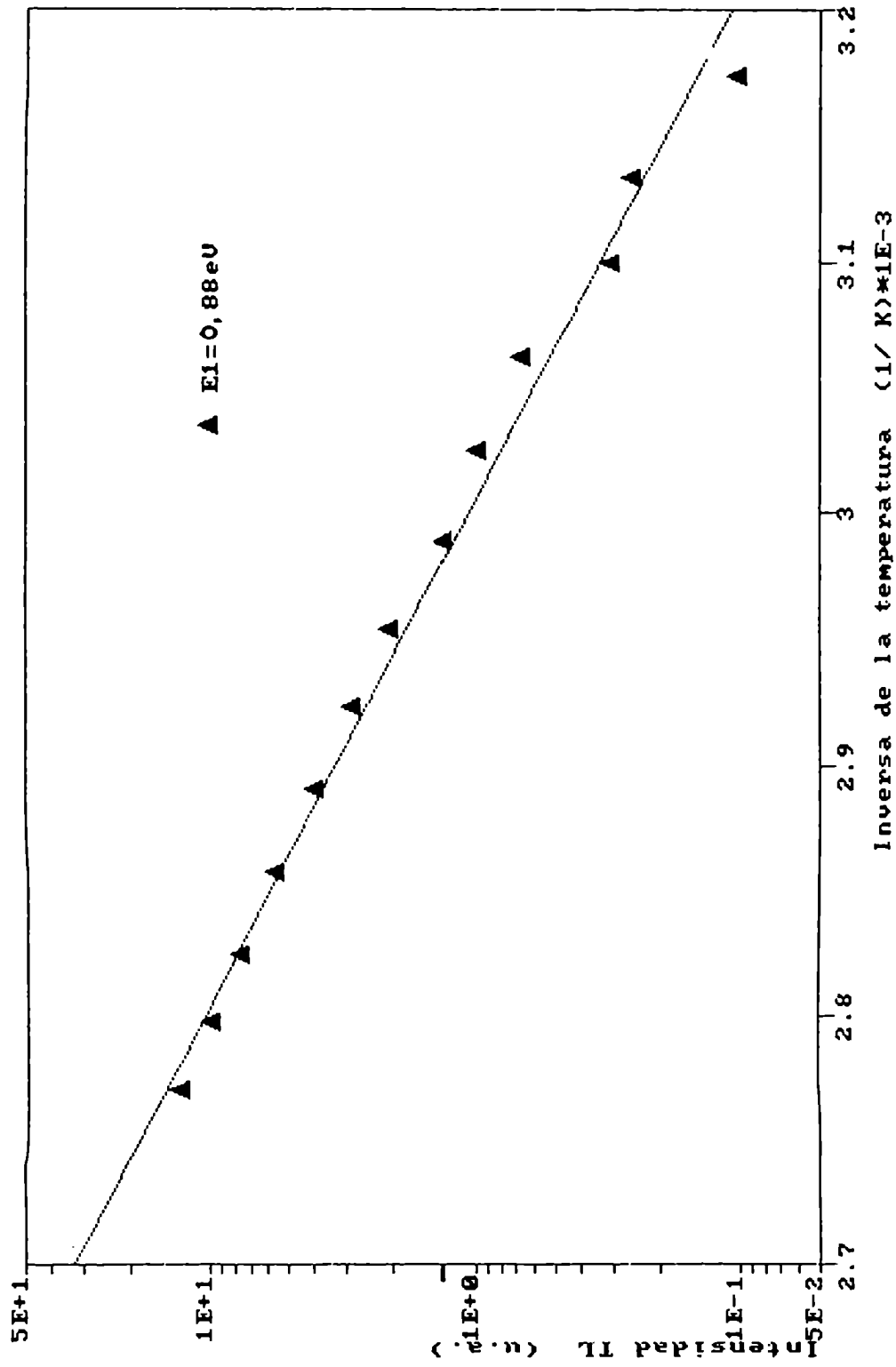


Figura 34: Na2B407-M6306. Emisión inicial (EI) del máximo MI en función de la inversa de la temperatura de la muestra. Se evaluó a 20 min de finalizada la irradiación.

En una cinética de orden 1, $s\#$ coincide con el factor de frecuencia, s , pero se da en los hechos que en situaciones más generales $s\#/s$ es del orden de la unidad (65).
 Puede expresarse la solución de la ecuación trascendente <5> como se ha indicado en la expresión <17>:

$$E = (T_m - T_o(\theta)) / K(\theta) \quad <17>$$

donde se ha definido el parámetro $\theta = B/s\#$, siendo $T_o(\theta)$ y $K(\theta)$ dos funciones caracterizadas por una dependencia logarítmica muy suave en θ (68).

El parámetro $s\#1$ correspondiente al máximo MI es evaluado reemplazando en la ecuación <5> el valor de $E=E1= 0,88\text{eV}$ y los valores de B y $Tm1(B)$ tomados de la medición experimental. Este cálculo entrega un valor de $s\#1= 2,94 \text{ E}9 \text{ 1/s}$.

Luego, asumiendo que $s\#1$ es característico de la muestra, se calcula la energía de activación correspondiente al máximo MII mediante el uso de la expresión <17>, (65).

La Tabla 3 muestra los valores de los mejores estimadores de los parámetros característicos de los máximos MI y MII del Na2B4O7-M6306.

Tabla 3:

Valor de los mejores estimadores de los parámetros característicos de los máximos MI y MII para el compuesto Na2B4O7-M6306. Los valores de $T_o(\theta) = 6 \text{ K}$ y $K(\theta) = 408 \text{ K/eV}$ fueron extraídos de la referencia (68) y se utilizó una velocidad de calentamiento de $3,3 \text{ K/s}$. 1*

$Tm1(K)$	$E1(eV)$	$s\#1 (1/s)$	$Tm2(K)$	$E2(eV)$	$s\#2(1/s)$
434	0,88	2,94 E9	502	1,21	2,94 E9

 1* En realidad, los únicos parámetros verdaderamente estimados son los correspondientes al máximo MII, puesto que $E1$ y $s\#1$ son los correctos para el máximo MI.

Los valores de los parámetros que se proporcionan en la Tabla 3 fueron tomados como referencia para los que se obtuvieron utilizando los distintos métodos alternativos.

En la Figura 35 se ofrece el resultado de una medición de EI tomada con una muestra de Na₂B₄O₇-M₆306 decaída durante 12 días a temperatura ambiente, luego de ser irradiada a un valor de exposición de 2,5 MR. El valor calculado del parámetro E₁ fue de 1,13 eV.

Una curva glow de estas muestras permite observar que el máximo MI aparecía a una temperatura de 180 °C debido al decaimiento. Es claro que, en este caso, el método de EI analiza una componente de mayor temperatura que conforma al máximo complejo MI y que el máximo MII perturba la medición.

Finalmente, en la Figura 36 se ofrece el resultado de una medición de EI efectuada con una muestra de Li₂B₄O₇-M₅699, irradiada a 2,5 MR y evaluada a 5 horas de finalizada la excitación. La energía de activación del máximo equivalente al MI del compuesto Na₂B₄O₇-M₆306, calculada con la pendiente de la recta, es igual a 1 eV. Se observa que los máximos, identificados como MI en ambos compuestos, son similares tanto en la temperatura de aparición como en las energías de activación características. Este hecho no es condición suficiente pero sí necesaria si se quiere afirmar que las unidades progenitoras de centros de color son similares en ambos compuestos.

3.2.6.3 Métodos alternativos para el cálculo de los parámetros TL del compuesto Na₂B₄O₇-M₆306.

A continuación, se ofrecen los resultados de los distintos experimentos efectuados para corroborar el cálculo de los parámetros TL realizado en 3.2.6.2. Donde fue necesario, se asumió una cinética C1 para el desarrollo de los métodos.

- a) Medida de la variación de la intensidad del máximo I_m y su correspondiente temperatura T_m.

Esta técnica fue sugerida por CHEN(66). Aproxima la integral que aparece en el exponente de la segunda exponencial en la expresión de I(T). Para una cinética C1, la intensidad I_m se puede tomar como se indica en la expresión <18>:

$$I_m \propto \exp(-E/kT_m) \quad \langle 18 \rangle$$

Na2B407-M6306 : Emisión inicial del Máximo MI

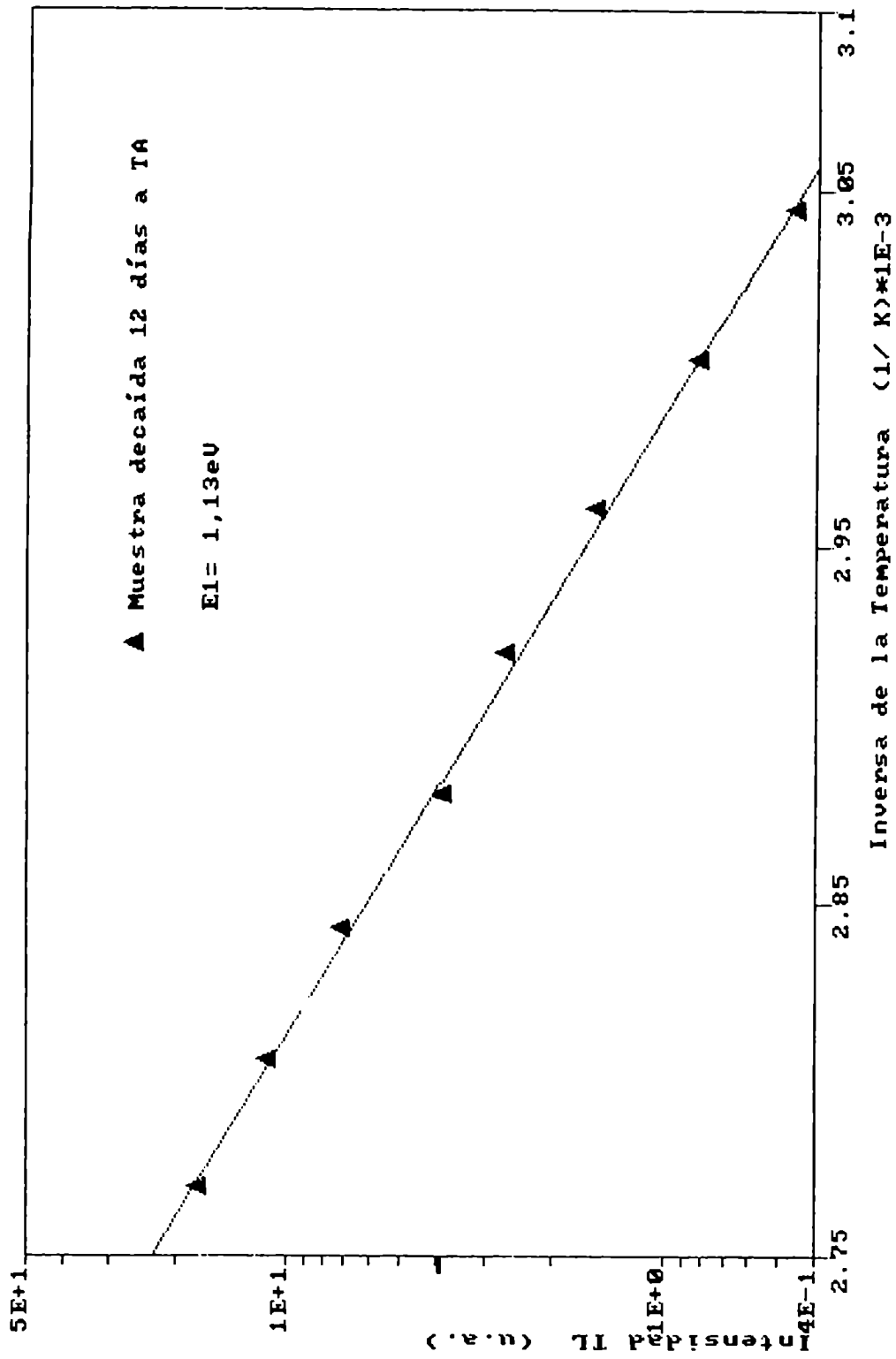


Figura 35: Na2B407-M6306. Emisión inicial (EI) del máximo MI en función de la inversa de la temperatura de la muestra. La muestra se mantuvo 12 días a temperatura ambiente previa evaluación.

Li2B407-M5699 : Emisión inicial del Máximo MI

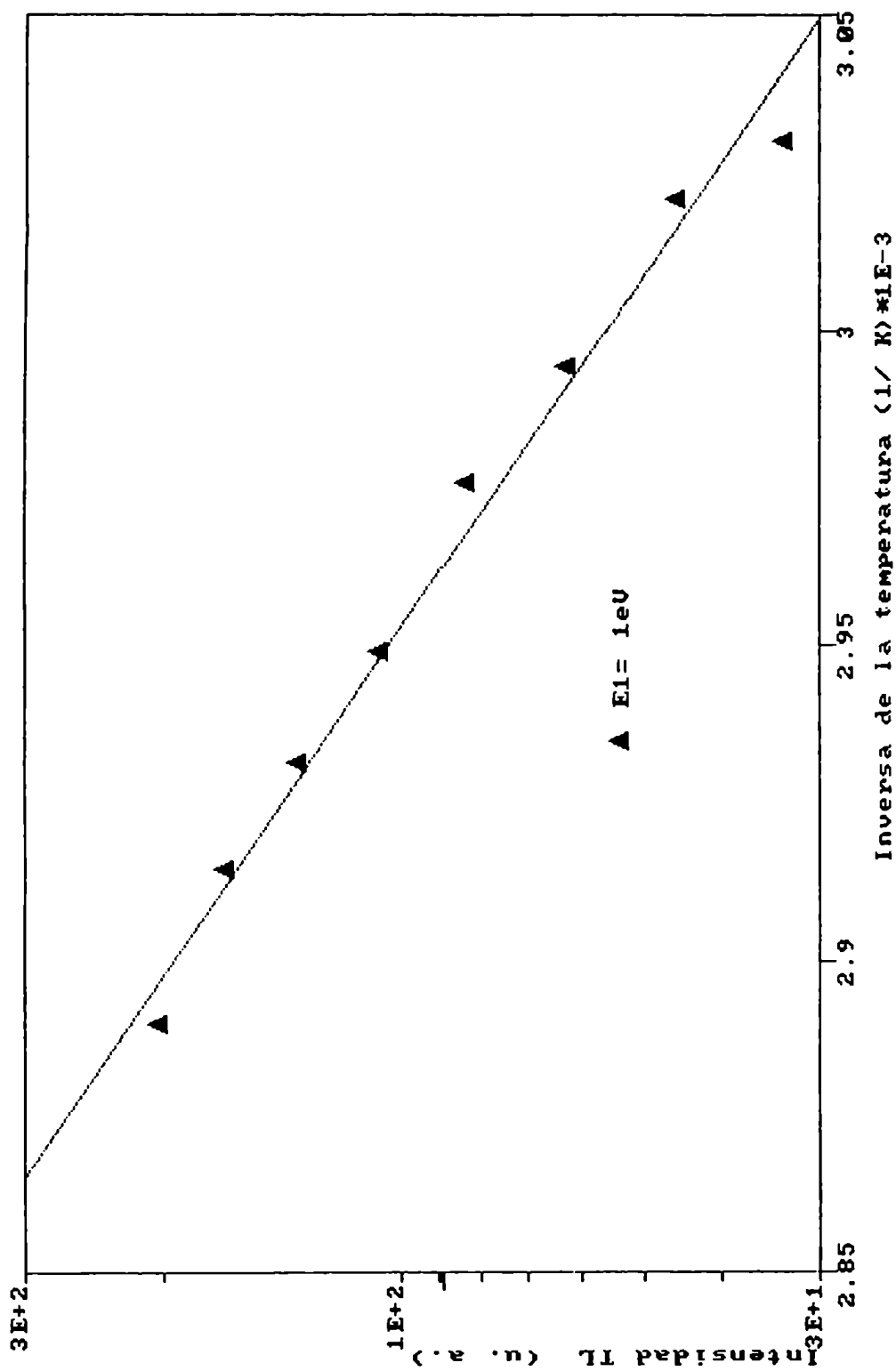


Figura 36: Li2B407-M5699. Emisión inicial (EI) del máximo MI en función de la inversa de la temperatura de la muestra. Se evaluó a 20 min de finalizada la irradiación.

Tomando muestras de masa conocida y leyéndolas a distintas velocidades de calentamiento, se obtienen los valores de T_m e I_m correspondientes. Finalmente, se grafica el logaritmo natural de esa intensidad en función de $1/T_m$. La pendiente de la recta que se obtiene tiene el valor de $-E/k$.

Esta aproximación vale para perfiles de calentamiento lineales con el tiempo. En las Figuras 37 y 38 se ofrecen las curvas resultante de esas mediciones. Las pendientes de las rectas permiten calcular los valores de las energías de activación características de los máximos MI y MII:

$$E_1 = 0,92 \text{ eV}$$

$$E_2 = 1,59 \text{ eV}$$

Reemplazando estos valores en la expresión <5>, se obtienen los factores preexponenciales, a saber:

$$s_1 = 1,23 \text{ E}^9 \text{ 1/s}$$

$$s_2 = 2,92 \text{ E}^{15} \text{ 1/s}$$

Este método puede ser generalizado para una cinética de orden b . En ese caso, la intensidad del máximo se toma como se indica en la expresión <19>:

$$(I_m)^{b-1} \cdot \left(\frac{2}{(T_m)/B} \right)^b \propto \exp(-E/kT) \quad \langle 19 \rangle$$

Se intentó graficar los puntos experimentales mediante rectas con valores de b comprendidos entre 1 y 2,5. El mejor resultado de ese proceso se obtuvo cuando se tomó $b=1$.

La Figura 38, correspondiente al máximo MII, posee menos puntos experimentales, puesto que para grandes valores de B este máximo se solapa totalmente con el MI y para valores pequeños de B se desdibuja, dificultando la determinación de T_{m2} . En consecuencia, no todos los valores de B disponibles pudieron ser empleados para la evaluación del parámetro correspondiente al máximo MII.

b) Método basado en el uso de distintas velocidades de calentamiento

La posición de los máximos en la curva glow varía con la velocidad de calentamiento B ; es decir, a mayor B dichos máximos experimentan un corrimiento hacia valores de temperaturas de lectura también mayores.

A partir de la expresión <5>, puede calcularse el valor de la energía de activación E_i y de s_i tomando dos valores de B distintos. HOOGENSTRAATEN(69) sugirió graficar directamente la

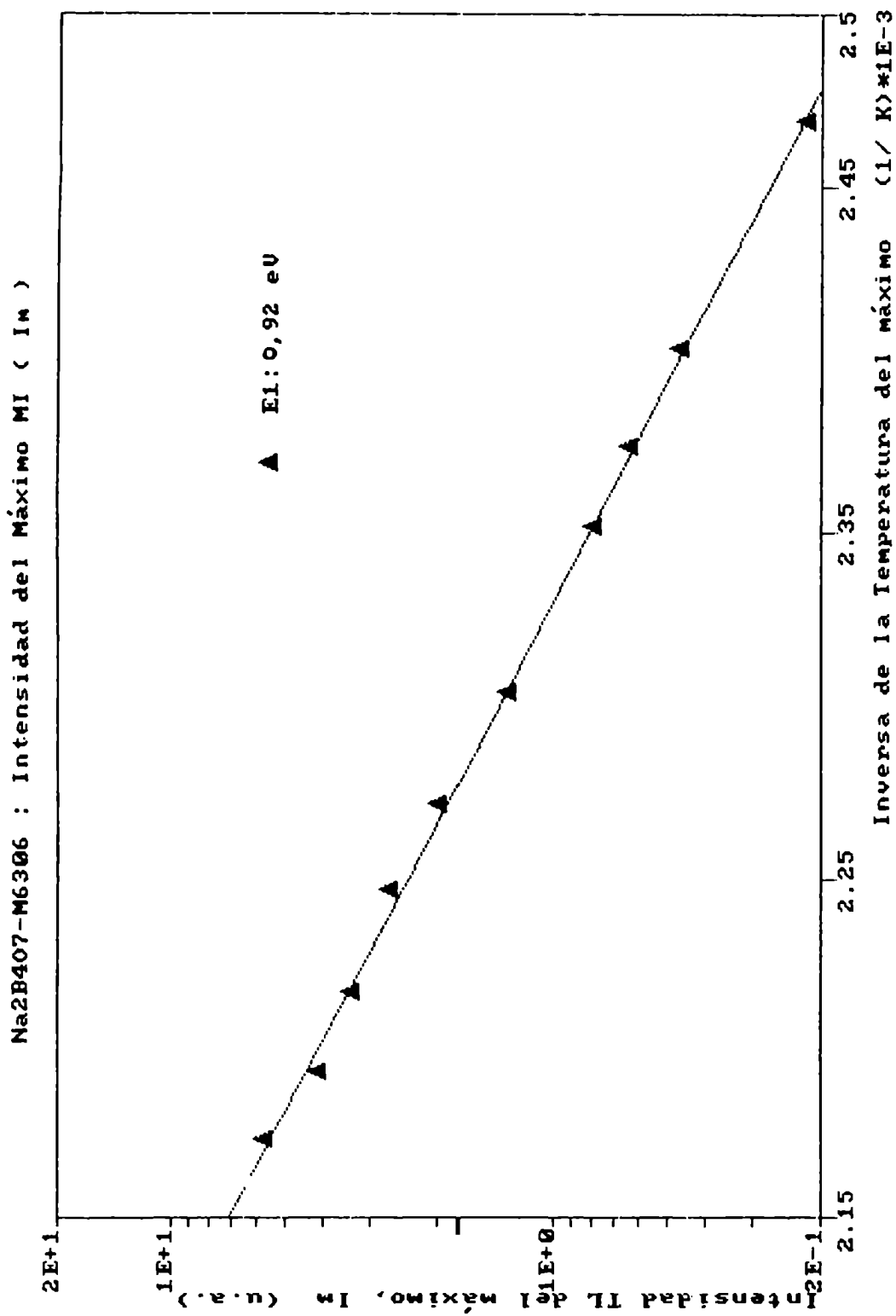


Figura 37: Na2B4O7-M6306. Intensidad Im del máximo MI como función de la temperatura de aparición Tm1 al variar la velocidad de calentamiento.

Na2B407-M6306 : Intensidad del Máximo MII (Im)

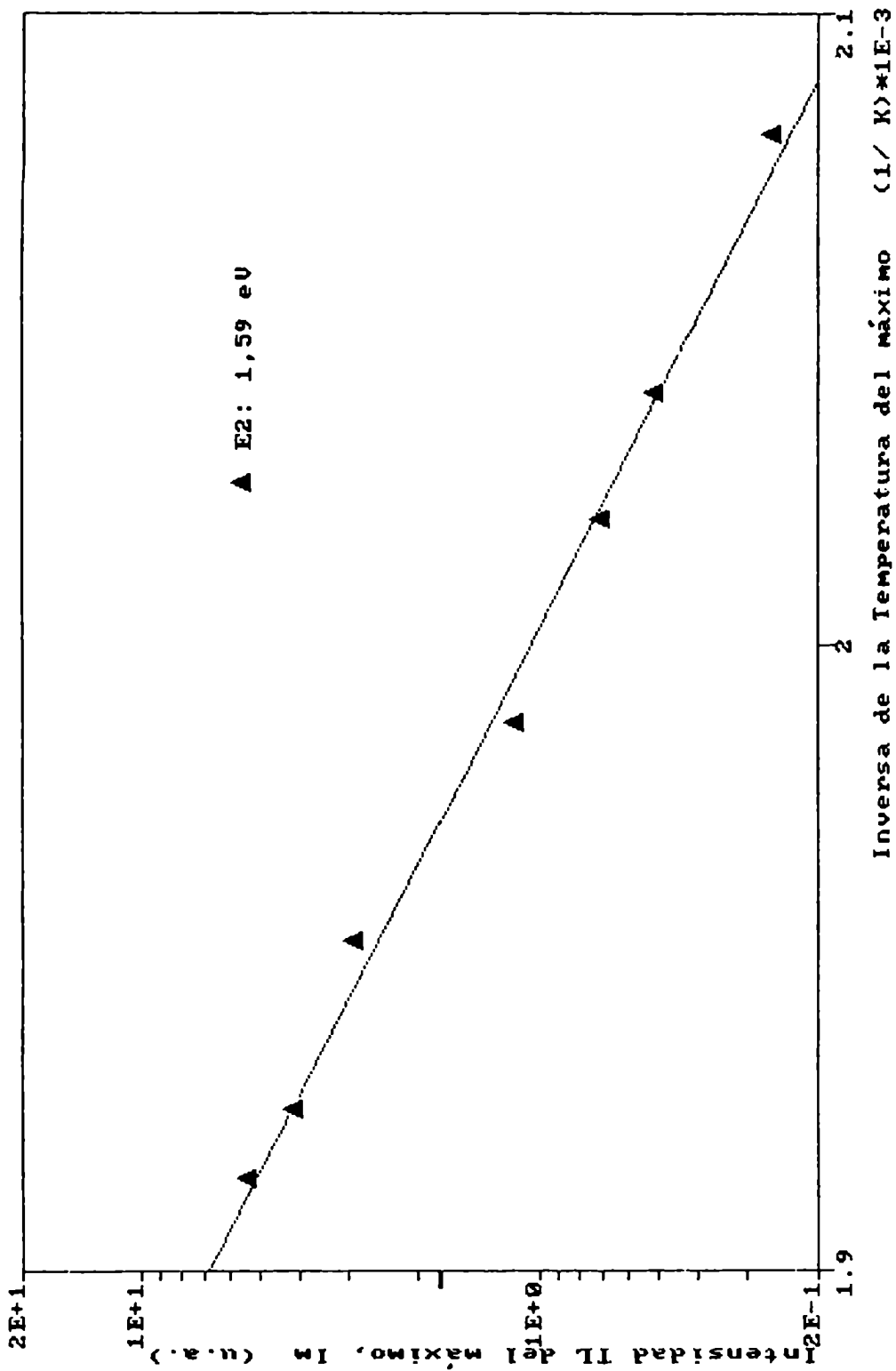


Figura 38: Na2B407-M6306. Intensidad Im del máximo MII como función de la temperatura de aparición Tm2 al variar la velocidad de calentamiento.

ecuación <5> para distintos valores de B, reescribiéndola como:

$$\ln(kT_{mi}^2 / Bi) = (E/k) \cdot 1/T_{mi} + \ln(E/s\#) \quad <20>$$

Se trabajó con muestras de masa conocida y con velocidades de calentamiento comprendidas entre 22,25 oC/min y 1 092 oC/min. La información obtenida en estas experiencias se ofrece en las Figuras 39 y 40, donde se graficó el valor de T_{mi}^2/Bi en función de $1/T_{mi}$ para los máximos MI y MII respectivamente. Los valores de las energías de activación calculadas a partir de las pendientes de las rectas de las Figuras 39 y 40 fueron de :

$$E1 = 0,93 \text{ eV}$$

$$E2 = 1,69 \text{ eV}$$

Los factores preexponenciales correspondientes calculados a partir de estos datos experimentales fueron de :

$$s1 = 1.56 \text{ E}10 \text{ 1/s}$$

$$s2 = 6.76 \text{ E}16 \text{ 1/s}$$

c) Método basado en la forma geométrica de los máximos

Es sabido que la forma de los picos de la curva glow permite deducir el tipo de cinética que siguen los procesos de recombinación de portadores de carga que los generan.

El tipo de asimetría que se produce entre la porción de curva glow correspondiente a temperaturas menores que T_m y la parte correspondiente a temperaturas mayores que T_m permite inferir la cinética. Cuando se utilizan calentamientos lineales con el tiempo, un pico de C1 posee una forma asimétrica; en cambio, un pico resultante de una cinética de orden mayor presenta más simetría entre las dos mitades del pico glow.

GROSSWEINER(70) utilizó la forma geométrica de los picos glow para calcular los parámetros TL. A posteriori, otros investigadores perfeccionaron y extendieron el método - LUSHCHIK(71), CHEN(72) y HALPERIN(73), entre otros.

En la Figura 41, que representa una curva glow genérica, se han marcado valores de intensidades y temperaturas particulares; con ellos se definen las siguientes variables:

$r = T_m - T_1$ ancho medio en la zona de crecimiento del pico glow.

$\delta = T_2 - T_m$ ancho medio en la zona de extinción del pico glow.

$W = T_2 - T_1$ ancho medio total.

$\mu = \delta/W$ factor geométrico de simetría.

Na2B407-M6306: Energía de activación del máximo MI

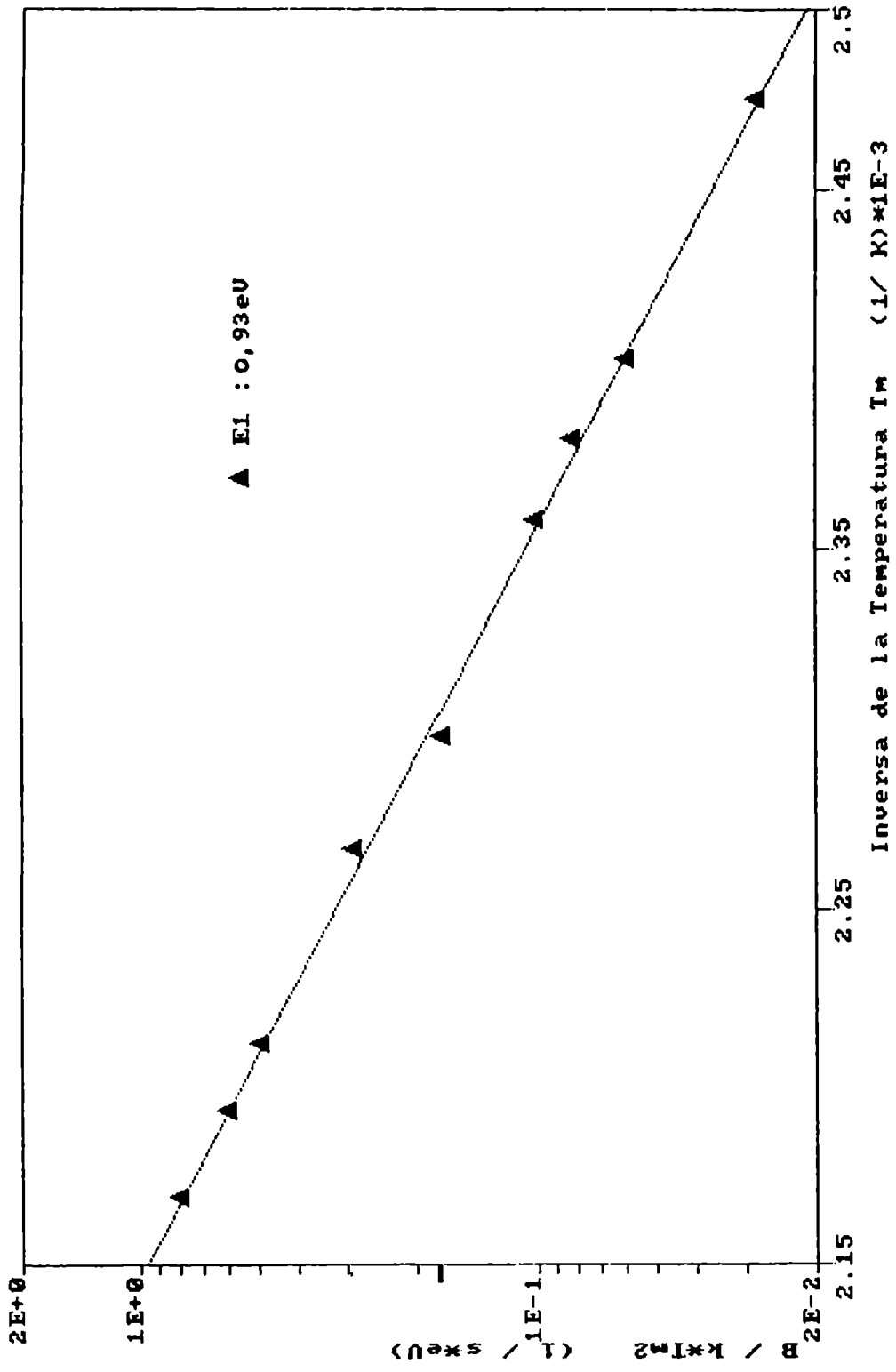


Figura 39: Na2B407-M6306. Obtención de la energía de activación para el máximo MI con el método de variación de la velocidad de calentamiento.

Na2B407-M6306: Energía de activación del Máximo MII

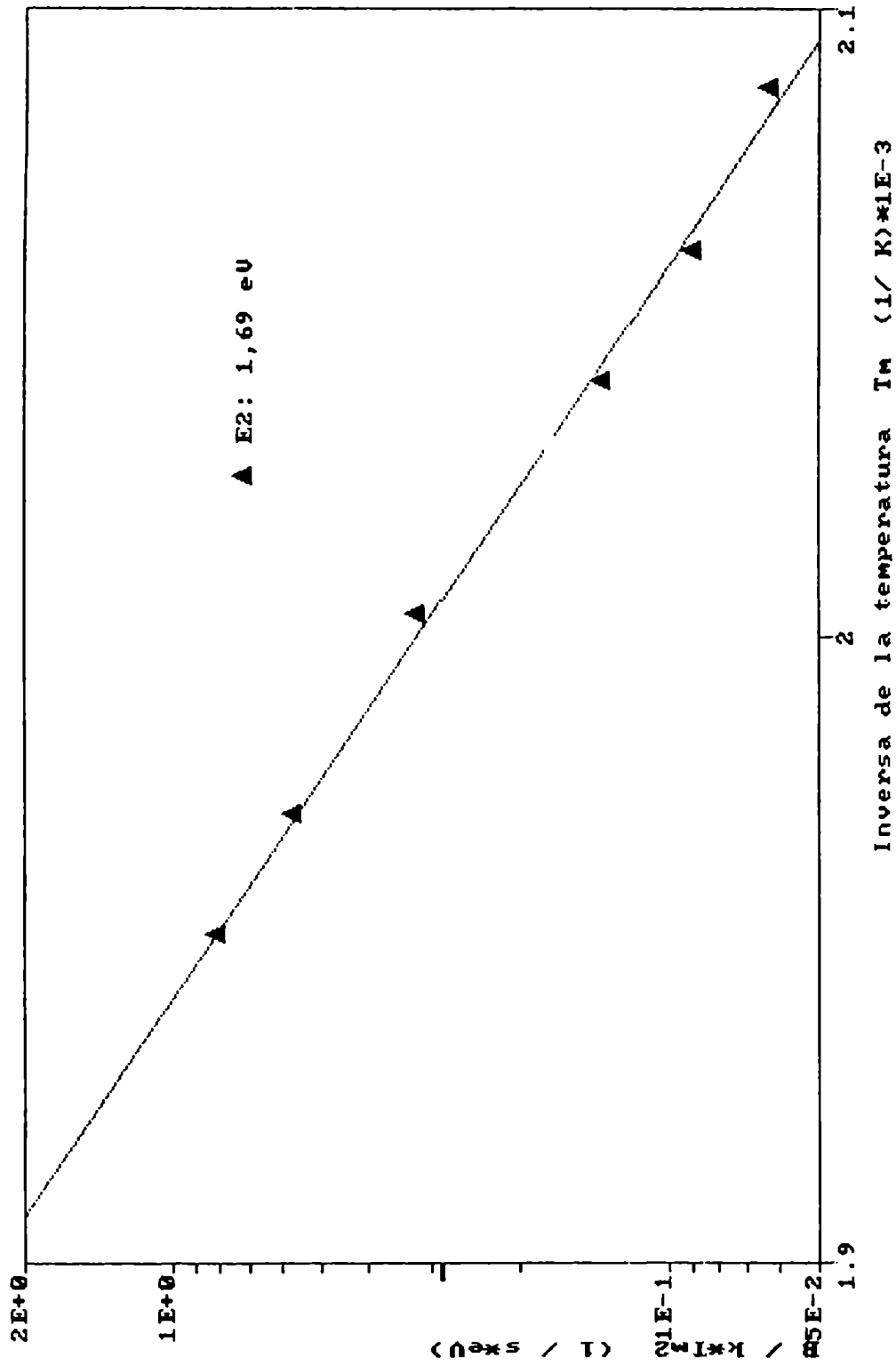


Figura 40: Na2B407-M6306. Obtención de la energía de activación para el máximo MII con el método de variación de la velocidad de calentamiento.

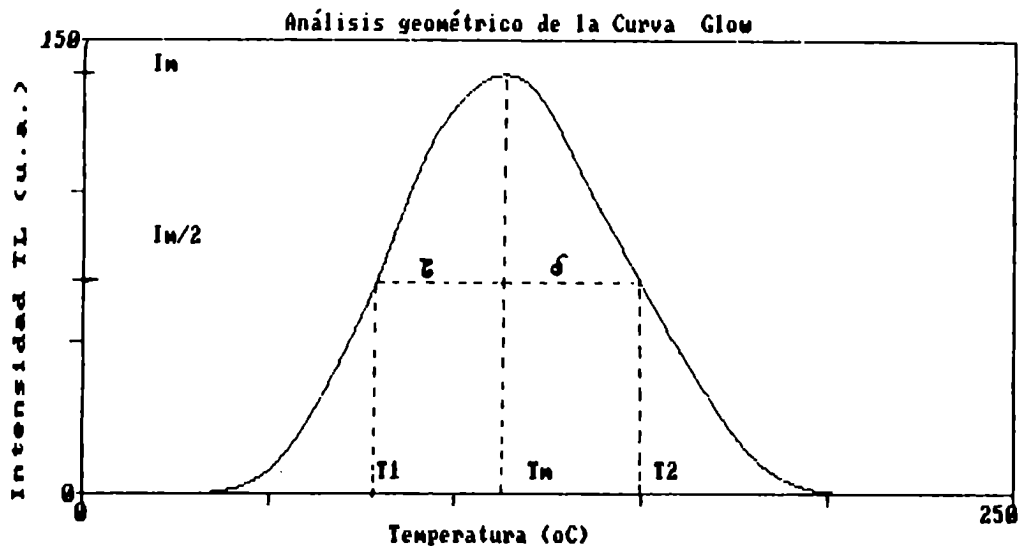


Figura 41 : Curva glow con un sólo pico. Se indican las temperaturas e intensidades que se definen para ser utilizadas en el cálculo de parámetros por análisis geométrico de los picos glow.

A partir de estas variables y de un modelo determinado, se llega a un conjunto de expresiones que permiten obtener los valores de E y s , además del tipo de cinética, con un grado de aproximación comprendido entre el 10% y 20%. Estas expresiones resultan válidas cuando se analizan picos glow aislados o con un solapamiento menor tal que permita evaluar las variables r y δ .

Si se presupone que los máximos observados en la curva glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆306 sólo son dos picos simples que aparecen solapados, entonces se puede trabajar con el factor r del máximo MI y el factor δ del MII. Se analizaron las curvas glow de este compuesto y se observó la forma geométrica de los máximos para distintos valores de exposición. El cálculo de los parámetros TL se resume en la Tabla 4. Se utilizaron las expresiones que relacionan las variables geométricas y los parámetros TL que se ofrecen en las referencias (70) a (73).

Los valores obtenidos, tanto para las energías de activación como para los factores preexponenciales, son muy dispares. Es el resultado de haber supuesto de que los máximos MI y MII son picos simples. El máximo MI en su tramo inicial y el MII en su tramo final poseen componentes que provocan un aumento de los valores de r y δ .

Se aprecia una mayor disparidad de resultados entre los valores

calculados para E2 y s2, puesto que se encontraron energías de activación que diferían hasta en un factor 4 respecto de las calculadas con otros métodos. En la Figura 42 se puede apreciar que en una muestra de Na2B4O7 decaída a TA, la emisión en la región de extinción del máximo MII no coincide con la esperada para la región de temperaturas en donde las trampas de portadores de carga ya estarían prácticamente despobladas. En otras palabras, la emisión en esa región del máximo MII corresponde a una componente cuya temperatura de pico es mayor que Tm2.

Tabla 4:

Valores de parámetros TL para el compuesto Na2B4O7-M6306 evaluados a partir de la forma geométrica de los máximos MI y MII.

LUSHCHIK		KELLY		CHEN		GROSSWEINER	
C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	
-	-	0,57eV	1,25eV	0,54eV	0,63eV	0,58eV	E1
0,4eV	0,7eV	0,40eV	0,80eV	0,35eV	0,61eV	-	E2
-	-	7,6E5/s	2,5E15/s	-	-	7,2E12/s	s1
9,1E3/s	-	2,9E2/s	6,5E6/s	-	-	-	s2

d) Mediciones de la fosforescencia

Cuando una muestra de material TL excitado se calienta rápidamente hasta una temperatura T_0 , que luego se mantiene constante, se observa una emisión de luz cuya intensidad disminuye con el tiempo. Este efecto se denomina fosforescencia y se debe a que la vida media de los portadores de carga atrapados en los distintos centros trampa depende de la temperatura a la que se encuentra la muestra (ver ec. <1>).

La curva de extinción luminosa, a una dada temperatura, tendrá en principio tantas componentes como centros trampa se estén despoblando. Si el proceso de recombinación responde a una cinética C1, la curva de extinción se puede expresar como la suma de términos exponenciales:

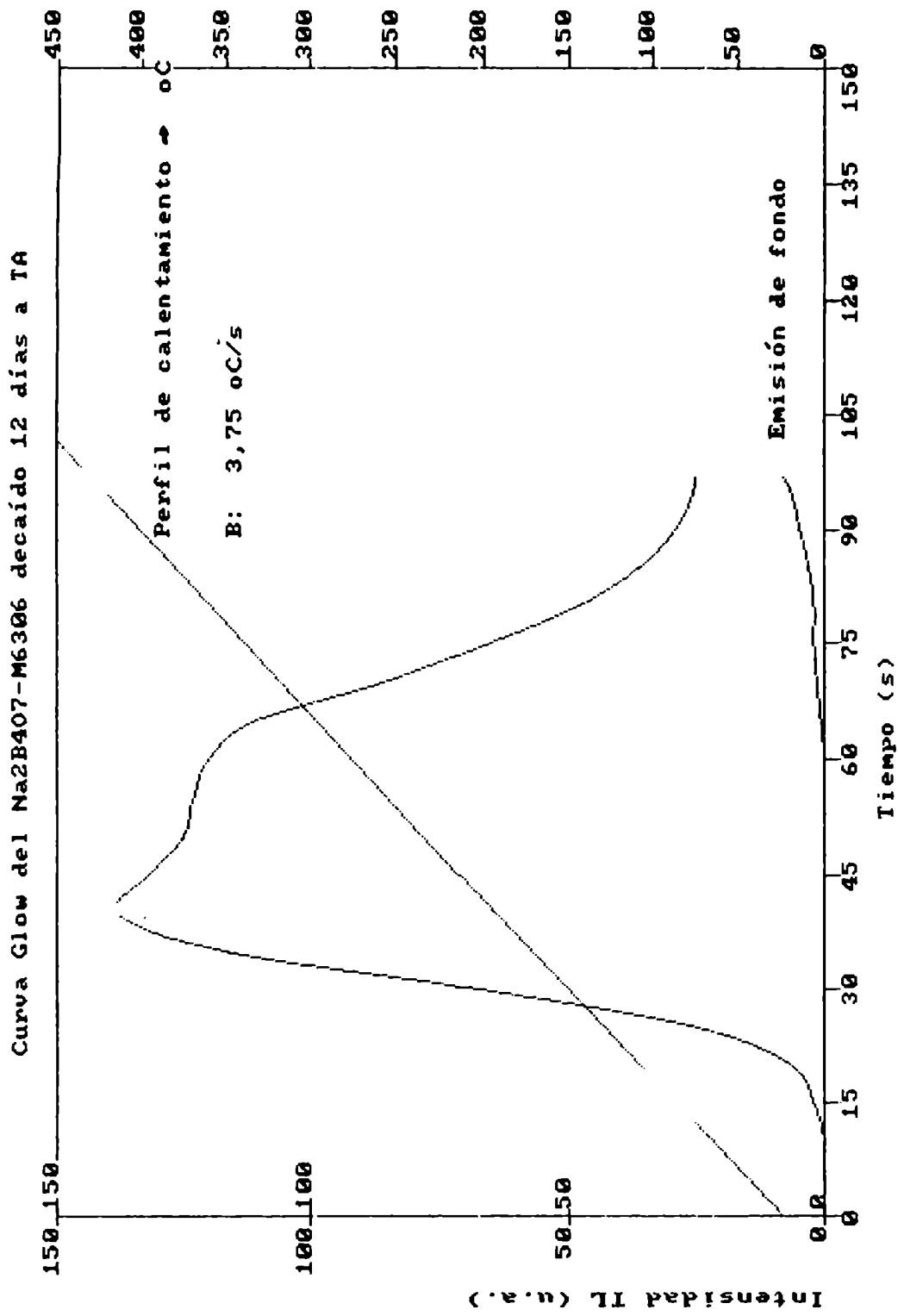


Figura 42: Na2B4O7-M6306. Curva glow tomada con una muestra almacenada durante 12 días a temperatura ambiente.

$$I(t) = \sum_{i=1}^N I_{oi} \cdot \exp(-\pi_i(T_o) \cdot t) = \sum_{i=1}^N I_i(t) \quad \langle 21 \rangle$$

para N trampas caracterizadas por los parámetros E_i y π_i , siendo I_{oi} la intensidad inicial relacionada con la trampa i y $\pi_i(T_o)$ la probabilidad de escape del centro i a T_o .

Si la recombinación responde a una cinética C2, los términos de la sumatoria serán del tipo hiperbólico:

$$I(t) = \sum_{i=1}^N I_{oi} / (1 + (I_{oi} \cdot \pi_i(T_o))^{1/2} \cdot t)^2 \quad \langle 22 \rangle$$

Es posible encontrar materiales en los que la emisión de fosforescencia se exprese como una combinación de ambos casos, o que las energías de activación de los centros trampa respondan a una distribución centrada en un valor E_{oi} (74) (75).

En este último caso, la intensidad en función del tiempo se puede escribir como:

$$I_i(t) \propto A_i(t) \cdot \exp(-\pi_i(T_o) \cdot t) \quad \langle 23 \rangle$$

con

$$A_i(t) \propto 1/t \quad \langle 24 \rangle$$

Tomadas las curvas de extinción luminosa, si se logra discriminar los términos de las sumatorias presentadas en <21> o en <22> e identificar las probabilidades de escape $\pi_i(T)$ para distintas temperaturas - graficando el logaritmo natural de esos valores en función de la inversa de la temperatura a la cual se obtuvieron-, se tendrá una recta cuya pendiente es E_i/k y ordenada al origen π_i .

Se ha medido la fosforescencia de muestras de Na2B4O7-M6306 irradiadas a valores de exposición comprendidos entre 0,1 MR y 1 MR. El rango de temperatura evaluado se extendió entre 90 °C y 300 °C, con incrementos de 5 °C y 10 °C. La poca eficiencia de la emisión no permitió extender por más de media hora el tiempo de evaluación para la mayoría de las temperaturas ni medir la fosforescencia para valores de temperaturas menores que 90 °C. Se extendió el rango de medición por encima de las temperaturas de aparición de los máximos de la curva glow para investigar la eventual existencia de picos cuya temperatura característica fuera mayor que la temperatura máxima de lectura ($T_{max} = 430$ °C). Todas las curvas de fosforescencia pudieron ser descompuestas en suma de tres ó cuatro términos exponenciales.

En las Figuras 43 y 44 se ha graficado el logaritmo natural de los distintos tiempos de vida media de los portadores de carga atrapados en los niveles trampa ($1/p$), en función de la inversa

Na2B4O7-M6306: Períodos de decaimiento, máximo MI

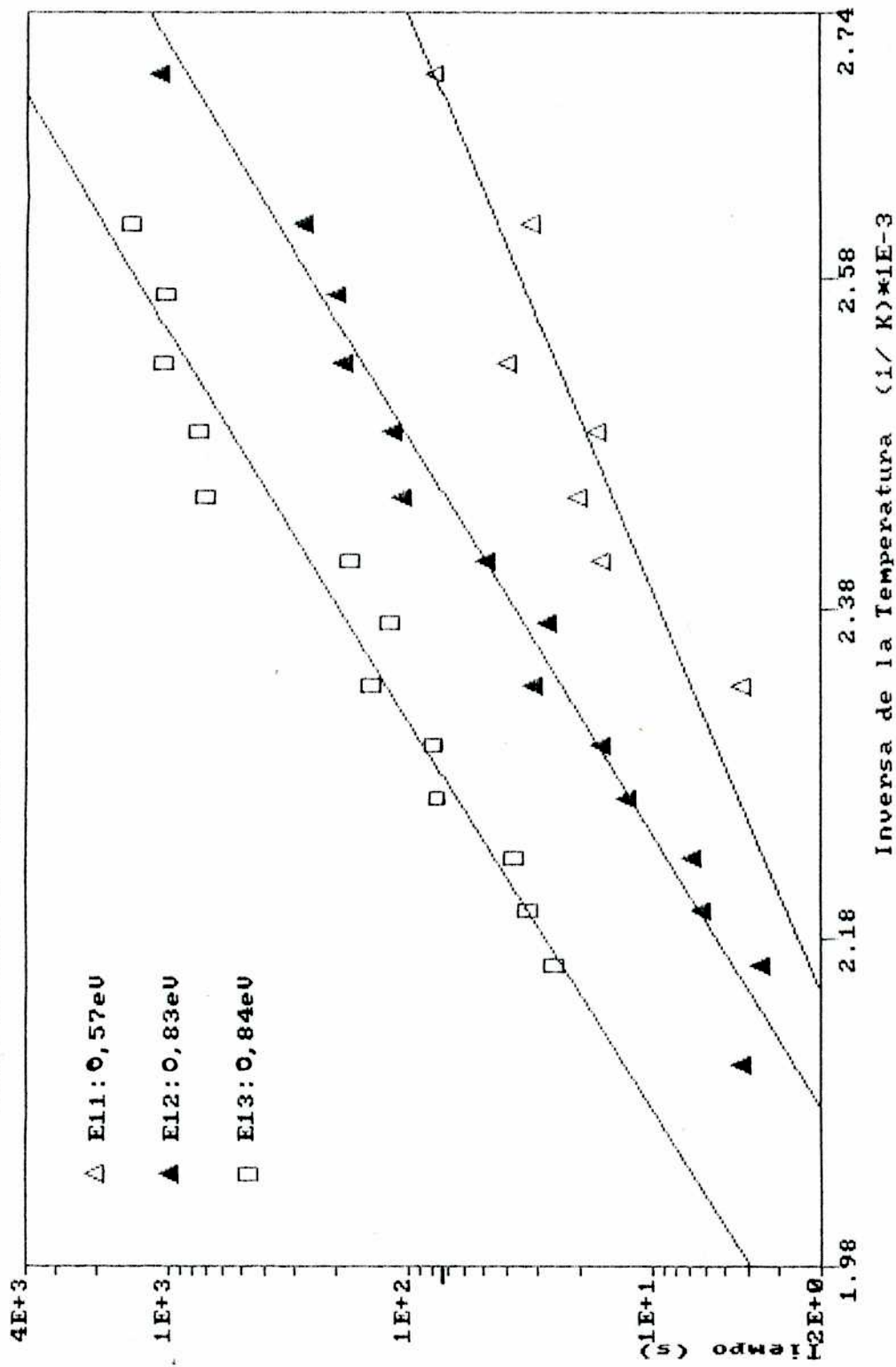


Figura 43: Na2B4O7-M6306. Períodos de decaimiento de centros trampa relacionados con el máximo MI en función de la inversa de la temperatura a la que fueron medidos.

Na2B4O7-M6306: períodos de decaimiento, máximo MII

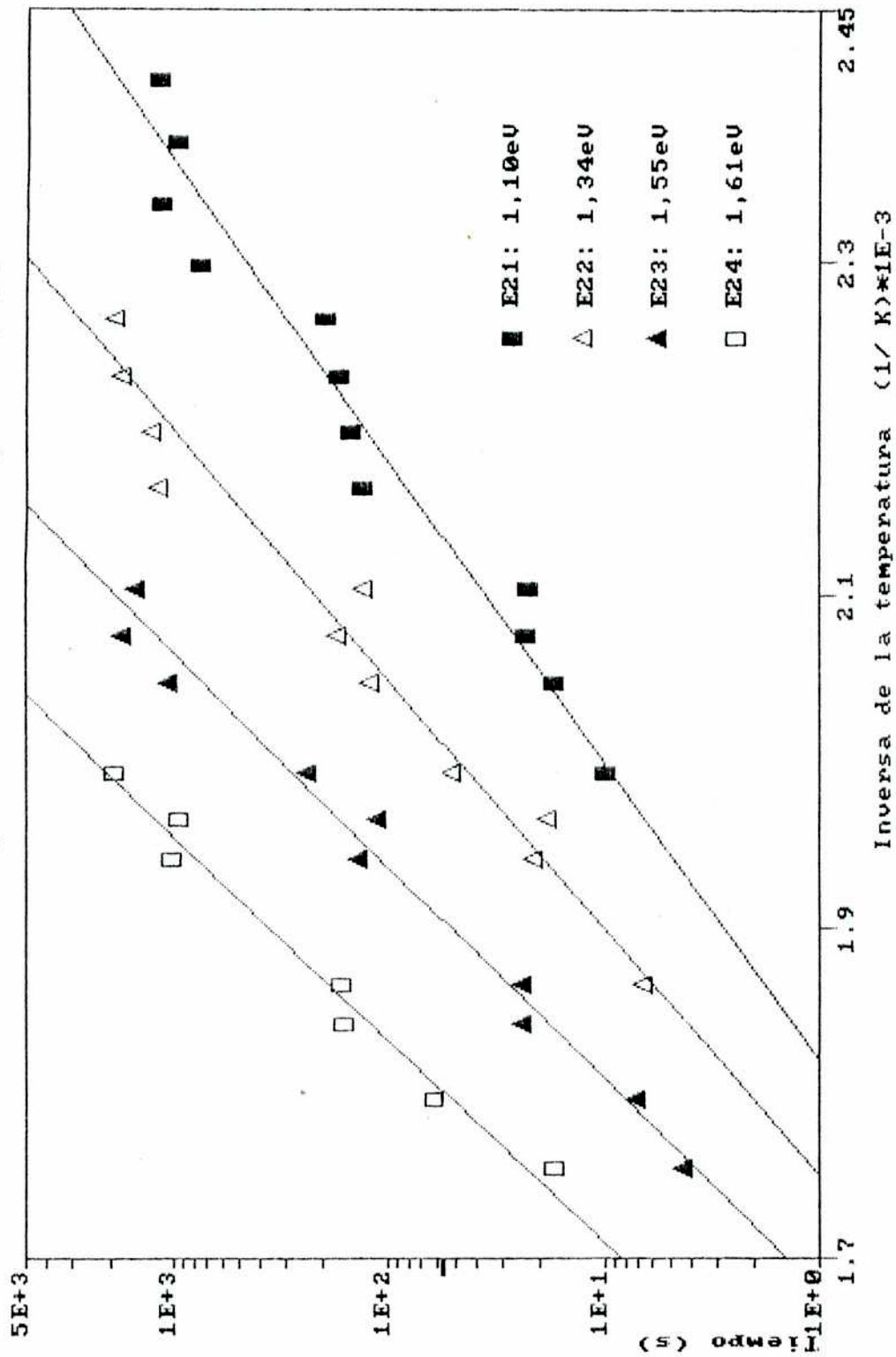


Figura 44: Na2B4O7-M6306. Períodos de decaimiento de centros trampa relacionados con el máximo MII en función de la inversa de la temperatura a la que fueron medidos.

de la temperatura a la que fueron evaluados. En la primera se ofrecen los correspondientes al máximo MI y en la segunda, los correspondientes al máximo MII. En todos los casos se impuso el ajuste por una función lineal. El error es importante; hay que recordar que los gráficos de estas figuras son el resultado final de una segunda evaluación de las curvas de decaimiento. En la Tabla 5 se indican los valores de E_{ij} y s_{ij} obtenidos. Se ofrece también la temperatura de los picos glow correspondiente a cada par de parámetros, calculada a partir de una velocidad de calentamiento de 250 °C/min.

Es preciso destacar la coherencia entre los parámetros y las temperaturas de los distintos picos identificados como consecuencia de las mediciones de fosforescencia, con los resultados que se ofrecen en 3.2.6.3 .

Las mediciones de fosforescencia se realizaron para analizar la existencia de componentes en cada máximo. Hasta ahora se hablaba de dos máximos complejos y no de picos simples cuando se hacía referencia a la curva glow del Na2B4O7-M6306, afirmación que se basaba en el análisis cualitativo de las curvas glow de este compuesto. Como resultado de las mediciones de fosforescencia, se han podido aislar siete picos y agruparlos en relación a los dos máximos MI y MII que representan a la envolvente de éstos.

El error observado en los gráficos contenidos en las Figuras 43 y 44 se debe a varios motivos. Además de los errores experimentales, ha habido una perturbación entre picos debido a su proximidad. También es posible que algunos de ellos no respondan a una cinética C1. Debido al estado amorfo de la muestra, es asimismo probable que dos picos muy próximos se correspondan con un mismo tipo de centro de color perturbado por el entorno inmediato, lo que se traduce en que las energías de activación no tengan un valor bien definido sino que respondan a una distribución.

Tabla 5:

Parámetros de las componentes de cada máximo de la curva glow del Na2B4O7-M6306, obtenidos mediante mediciones de fosforescencia.

MAXIMO I		
E11= 0,57eV	s11= 7,65 E5 1/s	Tm11= 105 °C
E12= 0,83eV	s12= 2,65 E8 1/s	Tm12= 135 °C
E13= 0,85eV	s13= 6,12 E7 1/s	Tm13= 173 °C
MAXIMO II		
E21= 1,10eV	s21= 1,35 E10 1/s	Tm21= 200 °C
E22= 1,34eV	s22= 7,13 E11 1/s	Tm22= 229 °C
E23= 1,55eV	s23= 1,34 E13 1/s	Tm23= 258 °C
E24= 1,61eV	s24= 8,82 E12 1/s	Tm24= 287 °C

3.2.6.4 Resumen y comentarios sobre las mediciones de los parámetros TL.

En la Tabla 6 se ofrecen los valores de las energías de activación y factores de frecuencia calculados con los distintos métodos. Corresponden a los máximos identificados como MI y MII en la curva glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆SiO₆. Salvo los resultantes de las mediciones de fosforescencia, estos valores representan a parámetros característicos de cada máximo y no a una componente o pico en particular.

Tabla 6:

Valores de los parámetros TL para los máximos MI y MII de la curva glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆SiO₆.

	Estimador	método a	método b	Fosforescencia
E1	0,88 eV	0,92 eV	0,93 eV	0,57 eV 0,83 eV 0,85 eV
s1	2,94E9 1/s	1,23E9 1/s	1,56E10 1/s	7,64E5 1/s 2,64E8 1/s 6,12E7 1/s
E2	1,21 eV	1,59 eV	1,69 eV	1,10 eV 1,34 eV 1,55 eV 1,61 eV
s2	2,94E9 1/s	2,92E15 1/s	6,76E16 1/s	1,35E10 1/s 7,13E11 1/s 1,33E13 1/s 7,82E12 1/s

Se considera que se está frente a dos grupos de energías de activación, en donde E1 y E2 son valores representativos del grupo de picos cuyas envolventes son MI y MII.

No se han podido separar las componentes de estos máximos pese a que se utilizaron velocidades de calentamiento bajas; sin embargo, las mediciones de fosforescencia son una prueba concluyente de la complejidad de los máximos que se observan en la curva glow.

El cálculo de los parámetros TL se inició con la obtención del mejor estimador para cada uno de ellos; esto fue realizado con un

método que no presupone el tipo de cinética. Los métodos alternativos de control sí tienen, en cambio, una hipótesis de cinética involucrada y arrojaron resultados muy similares cuando se asumía C1. Se concluye entonces que los procesos de recombinación que generan los máximos MI y MII responden mayoritariamente a ese tipo de cinética. Como referencia, se adoptarán para estos parámetros los valores de:

$$\begin{array}{ll} E1= 0,92\text{eV} & s1= 1,5 \text{ E}9 \text{ 1/s} \\ E2= 1,59\text{eV} & s2= 2,9 \text{ E}15 \text{ 1/s} \end{array}$$

3.3 MEDICIONES DE LA EMISION ESPECTRAL.

En el fenómeno TL, el espectro de emisión proporciona información sobre la última etapa del proceso, es decir, de la recombinación de los portadores de carga en un evento radiativo. En la Figura 45 se muestran las alternativas más probables que se pueden dar en un proceso de liberación y recombinación de portadores de carga.

No necesariamente debe aparecer un fotón, puesto que la energía almacenada por el fósforo puede ser liberada - a través de algún mecanismo - en un evento no radiativo.

De hecho, la proporción de recombinaciones no radiativas son tanto o más importantes que la cantidad de fotones que se generan.

La recombinación puede involucrar a las bandas de valencia y de conducción (Figura 45c), a una sola de las bandas según la carga del ente móvil, (Figura 45, a y b) o a ninguna de ellas (Figura 45d). En general, un estado localizado o nivel normalmente desocupado se encuentra cerca de la banda de conducción y actúa como centro trampa para electrones. Por otra parte, un estado localizado o nivel normalmente ocupado se da cerca de la banda de valencia y actúa como centro trampa de huecos. Cualquiera de estos niveles puede ser definido también como centro de recombinación, o pueden existir estados alejados de las bandas que cumplan la misma función (Figura 45c).

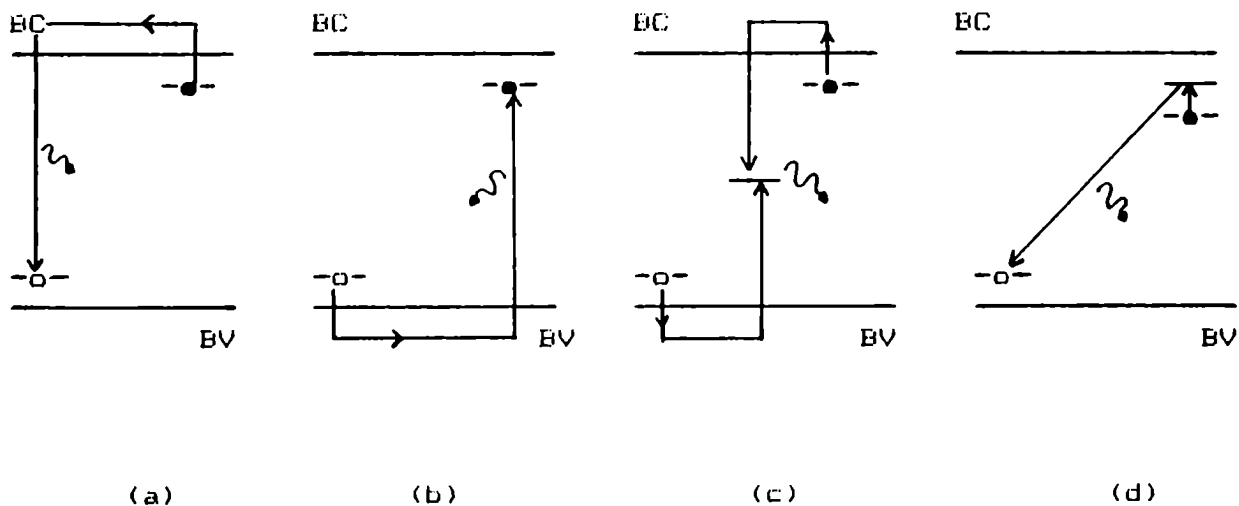


Figura 45: Procesos de recombinación más frecuentes entre portadores de carga que inducen la emisión TL.

La luminiscencia no es privativa del estado cristalino; menos lo es del estado sólido. Para muchos fenómenos ocurre una situación similar. ROSE(44), con referencia a problemas de fotoconductividad, no hace diferencias entre monocristales y sustancias policristalinas o en estado amorfo cuando invoca términos como "banda de conducción". Puede cuestionarse el utilizar o justificar la existencia estricta de bandas o términos relativos a la teoría de bandas cuando se describen procesos en materiales amorfos, como el caso del compuesto que se analiza aquí. Sin embargo, la experiencia indica que las consecuencias de la destrucción de la simetría en un sólido son mucho menores de lo que parece a primera vista(78). Con algunos fenómenos, se observa claramente un comportamiento "como si" existiera una estructura de bandas (zona prohibida, conducción, valencia). Estos procesos son ciertamente consecuencia de la proximidad de los átomos y sus propiedades; y no requerirán necesariamente una configuración periódica u ordenada de gran alcance(44). 1*

Por otra parte, es importante tener en cuenta cuanto debe extenderse el ordenamiento para que haya una validez completa de todas las propiedades que surgen de la existencia de un potencial periódico(77).

En la realidad nunca se da una forma ordenada perfecta. Los cristales presentan perturbaciones (tamaño, impurezas etc.). KITTEL(78) indica que una concentración de impurezas relativamente baja no puede tener mucha influencia sobre el potencial periódico $U(r)$, responsable de los intervalos de energía prohibidos y del comportamiento de las superficies de energía cerca del intervalo. La reflexión de BRAGG y la banda prohibida de energía no desaparecen cuando se desordena térmicamente a un sólido cristalino. Tampoco hay evidencia experimental de una reducción de esa banda de energía debido a las características de desorden de una aleación al azar(78). YOCOTA(12), entre otros autores, sugiere la posibilidad de que la existencia de un ordenamiento local similar en vidrios como los diboratos alcalinos y cristales de estequiometría equivalente implique propiedades similares respecto al concepto de bandas. KOLOMIETS(79)(80)(81), estudiando las propiedades ópticas y electrónicas de vidrios y cristales semiconductores de $As_2S_3-As_2Te_3$ y $As_2Se_3-As_2Te_3$, encontró que aunque en los vidrios se pierda el ordenamiento cristalino de largo alcance se conserva el espectro de energías de los portadores de carga típico para semiconductores (zona prohibida, niveles localizados, interacción y recombinaciones radiativas entre estos niveles, etc.). Este autor concluye junto con STREET(82) que muchos procesos en compuestos amorfos muestran una gran similitud fenomenológica con lo que ocurre en el estado cristalino equivalente de una misma sustancia.

1* Obviamente, importa el tipo de fenómeno. Un metal en estado microcristalino se comporta eléctrica y ópticamente como un monocristal, pero sus propiedades mecánicas dependen fuertemente del tamaño de los microcristales.

Los datos experimentales indican que en sistemas desordenados como el estado vítreo se preservan determinados aspectos de la teoría de bandas y niveles localizados, y que las características más importantes de esta teoría podrían extenderse razonablemente a sistemas sin orden(12)(44)(79)(80)(81)(82).

Existen trabajos recientes que intentan explicar estos hechos. MADELUNG(77) indica que una impureza aislada dentro de una red perfecta provoca un estado localizado en el extremo de la banda. Con el aumento de la concentración de impurezas, los niveles debido a defectos se convierten también en una banda (banda de impurezas) que puede solaparse con la banda de los estados deslocalizados si la cantidad de impurezas es lo suficientemente grande. Supone que ocurre lo mismo cuando aumenta el desorden en la red. Entonces, los estados en los extremos de las bandas se convierten en localizados y se introducen simultáneamente en el gap de energía.

Los estados localizados, que pasan a jugar un papel preponderante en los compuestos desordenados, se caracterizan por una función de onda que se desvanece rápidamente. En términos generales, se puede concluir entonces que para algunas sustancias la estructura energética no es alterada significativamente por la pérdida del orden de largo alcance (83)(84)(85).

Ello no significa que el tipo de estado de agregación no provoque cambios. La eficiencia de los fenómenos, las particularidades espectrales (emisión-absorción), el ensanchamiento de las bandas de emisión y absorción, el comportamiento de estas bandas con la temperatura, y la existencia y magnitud de corrientes inducidas son, entre otros, signos claros de que hay consecuencias concretas motivadas por la pérdida del ordenamiento de largo alcance.

Tanto el compuesto estudiado en esta tesis como las distintas sustancias analizadas para obtener información adicional se encuentran en estado amorfo; por otra parte, los defectos estructurales y la radiación ionizante generan estados localizados que pueden interactuar entre sí. 1*

Por comodidad, en el análisis de las medidas espectrales se procederá en algunos casos "como si" existiera una estructura de bandas bien definida. En ese sentido, se estimó la zona de energías prohibidas (G) para los compuestos Na₂B₄O₇-M₆30₆, Li₂B₄O₇-M₅6₉₉ y B₂O₃-M₁6₉ (35)(44)(86). 2*

Se obtuvo para el Na₂B₄O₇ un valor de G= 6,4 eV. Este valor es compatible con las mediciones de absorción óptica realizadas por distintos autores(11)(39).

Para el Li₂B₄O₇ se obtuvo un valor de G muy similar, mientras que para el B₂O₃ el valor estimado fue de 9,3 eV.

1* Se observaron inhomogeneidades en algunas muestras de SrB₄O₇ preparado y en B₂O₃-M₁6₉.

2* Mc SWAIN(34) midió la absorción óptica de máxima energía en vidrios borados con distintas concentraciones de óxido de sodio. Para un valor de concentración de x=0,33 la absorción máxima es de 5,65 eV. Este valor puede asumirse como representativo de G.

3.3.1 ESPECTRO DE EMISION DEL COMPUESTO Na2B4O7-M6306

La Figura 46 muestra el espectro de emisión dado por el Na2B4O7, tomado a partir de los 20 minutos de finalizada la irradiación. Corresponde a la emisión en todo el rango de temperatura analizado, que se extiende desde TA hasta los 430 °C. Las muestras se irradiaron a 10 MR.

Como era de esperar, el espectro no es de líneas finas y se extiende a lo largo de todo el intervalo de longitud de onda analizado. Se pueden apreciar bandas de emisión complejas, de variada composición y resolución. Por comodidad en el análisis, se ha dividido el espectro en tres zonas:

- * Banda I : longitudes de onda < 410 nm , caracterizada por $\lambda = 370$ nm (3,35 eV).
- * Banda II : longitudes de onda entre 410 nm y 510 nm , caracterizada por $\lambda = 470$ nm (2,63 eV).
- * Banda III : longitudes de onda > 510 nm , caracterizada por $\lambda = 590$ nm (2,1 eV).

Las mediciones se realizaron con un error estimado en el orden del 5%.

En cada banda se pueden identificar las siguientes componentes:

Banda I : 300 nm, 320 nm, 350 nm, 370 nm, 390 nm.

Banda II : 430 nm, 450 nm, 470 nm, 495 nm.

Banda III : 520 nm, 550 nm, 570 nm, 590 nm, 620 nm.

En la Figura 47 se ofrece el espectro de emisión medido a los tres días y a los diez días de finalizada la irradiación. Se los compara con la curva de la Figura 46.

Es notable como disminuye el valor de la intensidad de la banda BI y parte de la BII a medida que transcurre el tiempo, mientras que la banda BIII es más estable. El decaimiento de esta última en la medición realizada a los 10 días se debe probablemente a problemas de humedad a lo largo del período de análisis o a algún mecanismo que la relacione con la banda BI.

Por otra parte, se vuelve a manifestar la existencia de las distintas componentes en cada una de las bandas y el disímil decaimiento de las mismas.

La extinción de la banda BI concuerda con la disminución de la intensidad del máximo MI de la curva glow, (Figura 21).

Estas mediciones fueron realizadas utilizando compuesto virgen. Para analizar posibles cambios del espectro debidos a la radiación, se tomó una porción de Na2B4O7 ya irradiado y leído, se lo mantuvo durante 1,5 horas a 450 °C junto con muestras

Na2B4O7-M6306: Espectro de emisión TL

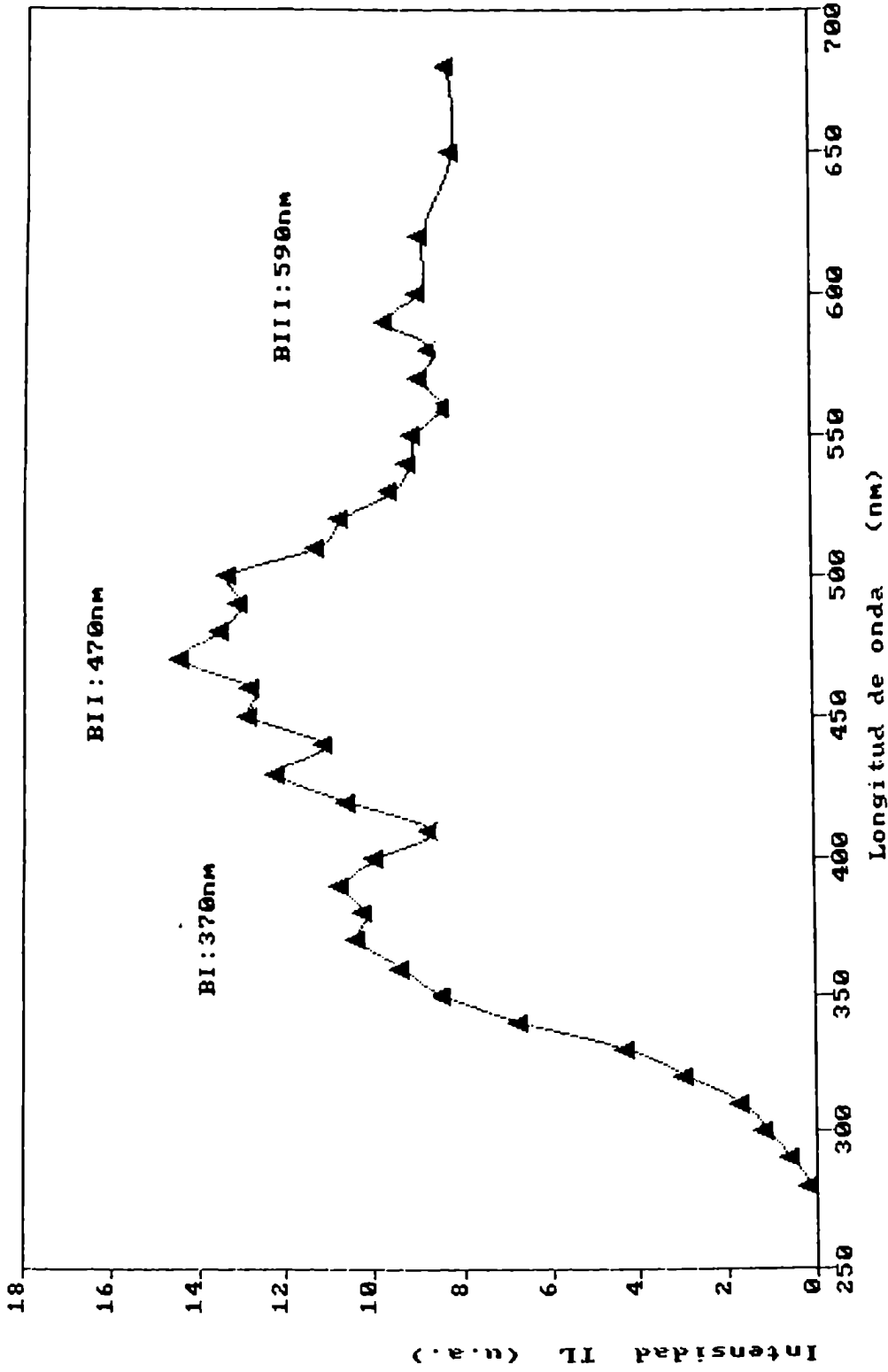


Figura 46: Na₂B₄O₇-M6306. Espectro de emisión integrado entre temperatura ambiente y 430 °C.

Na2B4O7-M6306: Espectro de emisión TL

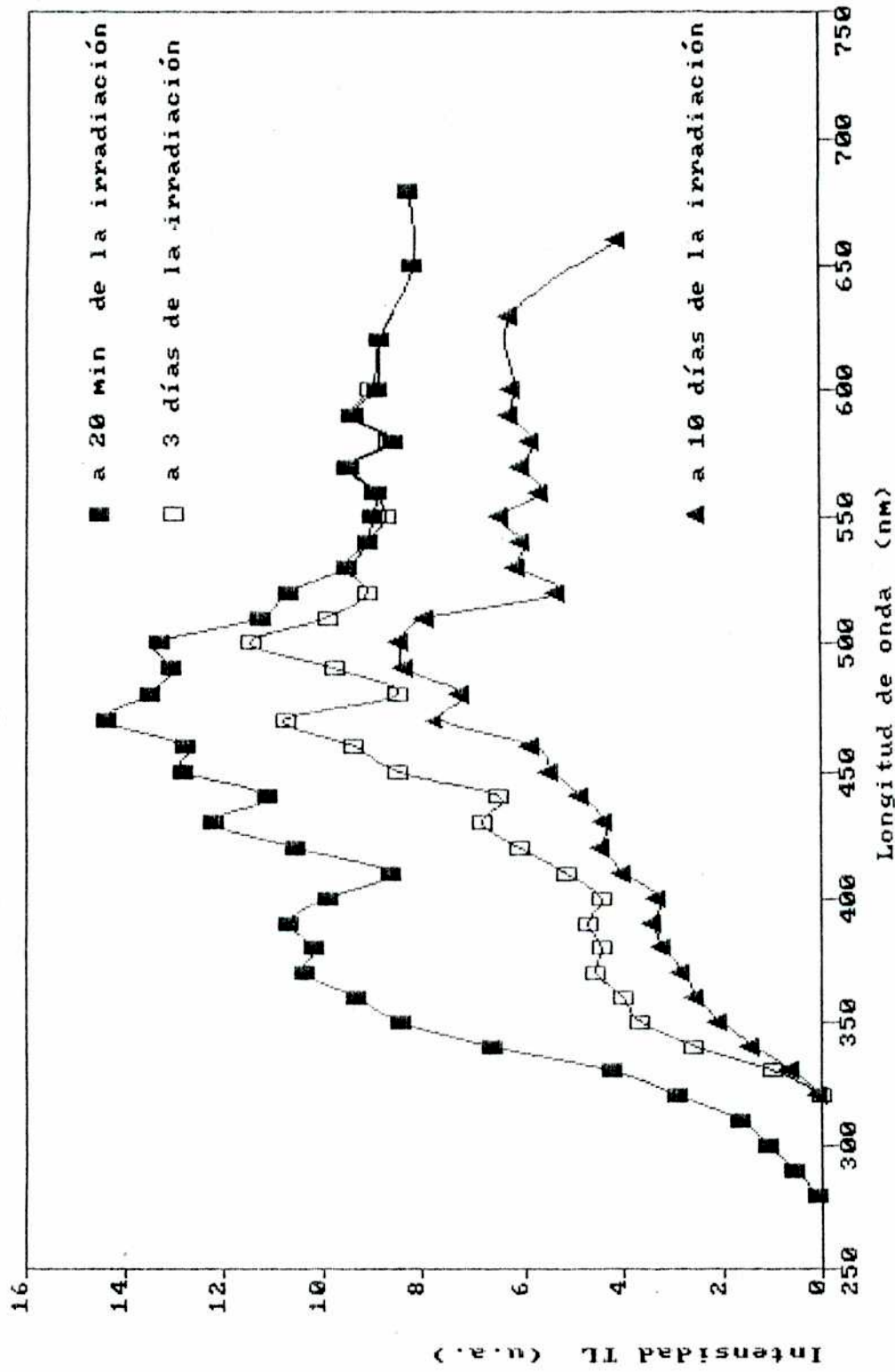


Figura 47: Na2B4O7-M6306. Espectro de emisión integrado entre la temperatura ambiente y 430 °C tomados a distintos tiempos de finalizada la irradiación.

vírgenes de control y luego ambas fueron irradiadas a un valor de exposición de 9,4 MR.

En la Figura 48 se ofrece el espectro de emisión de las muestras reutilizadas, comparado con el espectro emitido por las muestras vírgenes. Este último no sufrió alteraciones, mientras que en el espectro de las primeras se observó una pérdida de emisión para longitudes de onda menores que 370 nm (parte de la banda BI) y la intensificación del resto del espectro hasta una longitud de onda de 600 nm.

Las curvas glow de estas muestras han sido descriptas en el punto 3.2.1.2, (Figuras 24 y 25). Los resultados indican que en una muestra reutilizada, además de los cambios observados en la curva glow, también se producen cambios en el espectro de emisión ligados esencialmente a las intensidades de cada una de las bandas.

3.3.2 ESPECTROS DE EMISION DE LOS COMPUESTOS Li₂B₄O₇-M₅₆₉₉ y B₂₀₃-M₁₆₉.

Se han graficado en la Figura 49 los espectros de emisión de estos compuestos en comparación con el dado por el Na₂B₄O₇. Todos los espectros han sido tomados a los 20 minutos de finalizada la irradiación (10 MR). Las mediciones con el B₂₀₃ se efectuaron prácticamente en el límite de detección del sistema experimental. Hay que recordar que su eficiencia - tomando como referencia al Na₂B₄O₇ - es un factor del orden de 0,01. En tal sentido, sólo se tuvieron en cuenta los picos que se apartaron lo suficiente del valor de fondo.

El Li₂B₄O₇ posee también un espectro extendido similar, en términos generales, al dado por el Na₂B₄O₇. El hecho que se comience a medir a partir de los 300 nm se debe muy posiblemente a la menor eficiencia de este material. Salvo este hecho, la banda BI coincide en su totalidad con su equivalente del Na₂B₄O₇. La particularidad de este espectro es que predomina la banda BIII por sobre las demás bandas, y la banda BII está algo disminuida respecto de la BI si se las compara con sus equivalentes del espectro dado por el Na₂B₄O₇.

A pesar de la poca eficiencia del B₂₀₃, se han podido medir dos picos en su espectro de emisión, en 350 nm y 570 nm. Estos también aparecen como componentes de las bandas BI y BIII, respectivamente, en los compuestos Na₂B₄O₇ y Li₂B₄O₇.

Se destaca el valor del ancho a media altura de esos picos (del orden de 15 nm), en relación al ancho del resto de las bandas observadas en estas mediciones.

Na2B4O7-M6306: Espectro de emisión TL

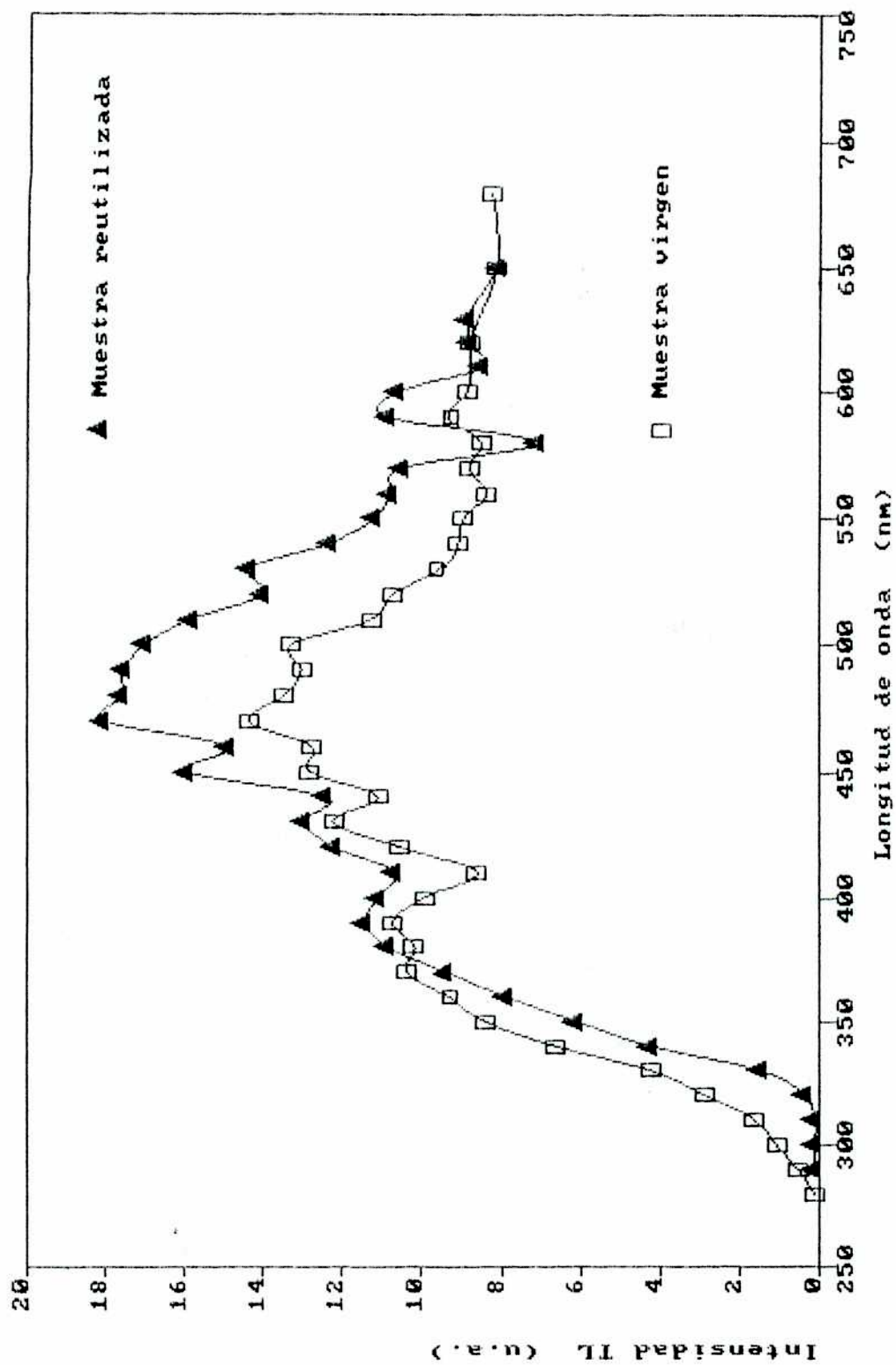


Figura 48: Na2B4O7-M6306. Espectro de emisión integrado entre temperatura ambiente y 430 °C de muestras reutilizadas. Se lo compara con el dado por muestras vírgenes.

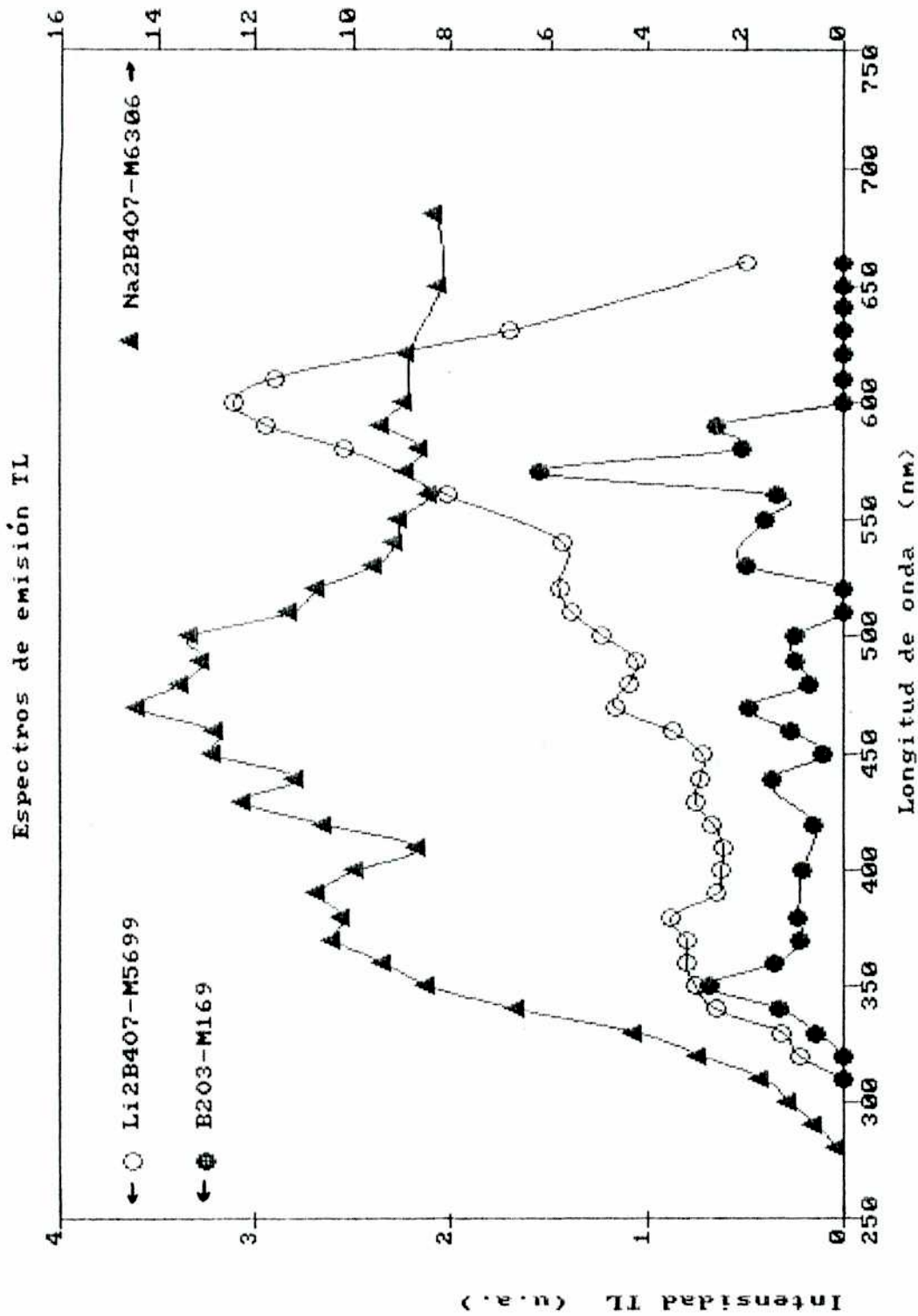


Figura 49: Espectros de emisión integrados entre temperatura ambiente y 430 °C de los compuestos Na₂B₄O₇-M6306, Li₂B₄O₇-M5699 y B₂O₃-M169.

3.3.3 ANALISIS DE LA EMISION ESPECTRAL EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE LA MUESTRA.

La poca eficiencia luminosa de las sustancias no permitió efectuar mediciones con monocromador y velocidades de calentamiento lentas para obtener las curvas glow monocromáticas en donde se pudiera discriminar la longitud de onda en función de la temperatura.

Para conocer la composición espectral de la intensidad que contribuye a cada máximo de la curva glow, se efectuaron mediciones con un conjunto de filtros pasa altos y pasa bandas interpuestos entre la muestra y el fotomultiplicador.

La Figura 50 muestra curvas glow tomadas con filtros pasa altos referidas a la medición sin filtro. Se puede apreciar como se modifica la intensidad de los máximos MI y MII a medida que se utilizan filtros cuya longitud de onda de corte va en aumento. Se destaca también el corrimiento de la temperatura de aparición de los máximos T_{mi} , en especial para el MI.

En la Figura 51 se ofrece la emisión espectral a las temperaturas de 120 °C (MI) y 220 °C (MII) para el Na2B4O7-M6306.

Se observa que la banda definida como BIII contribuye al máximo MII y al MI. La banda BII también contribuye a ambos máximos pero en una relación inversa a BIII; finalmente, la banda BI aporta esencialmente emisión al máximo MI.

Un análisis equivalente, realizado a la temperatura de 160 °C, indicó que, aunque predomina la banda BII, ésta aporta prácticamente la misma intensidad que la BIII.

Los resultados que se dan en esta figura concuerdan con las mediciones de curvas glow realizadas con filtros pasa banda, en donde el máximo MII no aparecía cuando se utilizaba un filtro característico de la banda BI. Cuando se medía con un filtro representativo de la banda BII, la intensidad del máximo MI aumentaba y el MII ya aparecía aunque no totalmente definido.

En la Figura 52 se presenta el mismo análisis para el Li2B4O7-M5699, tomado a 90 °C (MI), 225 °C (MII) y 345 °C (MIII). El máximo MI posee una contribución importante de la banda BI y, en menor proporción pero equivalentes entre sí, de las bandas BII y BIII.

El máximo MII posee una pequeña contribución de la banda BII y una muy importante de la BIII. El máximo MIII posee características espectrales similares al MII, con la particularidad que la banda BIII está discriminada en dos componentes (530 nm y 600 nm).

Finalmente, se indica que con el compuesto B2O3 no se ha podido realizar el mismo análisis. Sus curvas glow no eran lo suficientemente repetitivas en cuanto a la aparición y alturas relativas de sus picos.

Na2B4O7-M6306: Curvas Glow con filtros pasa altos

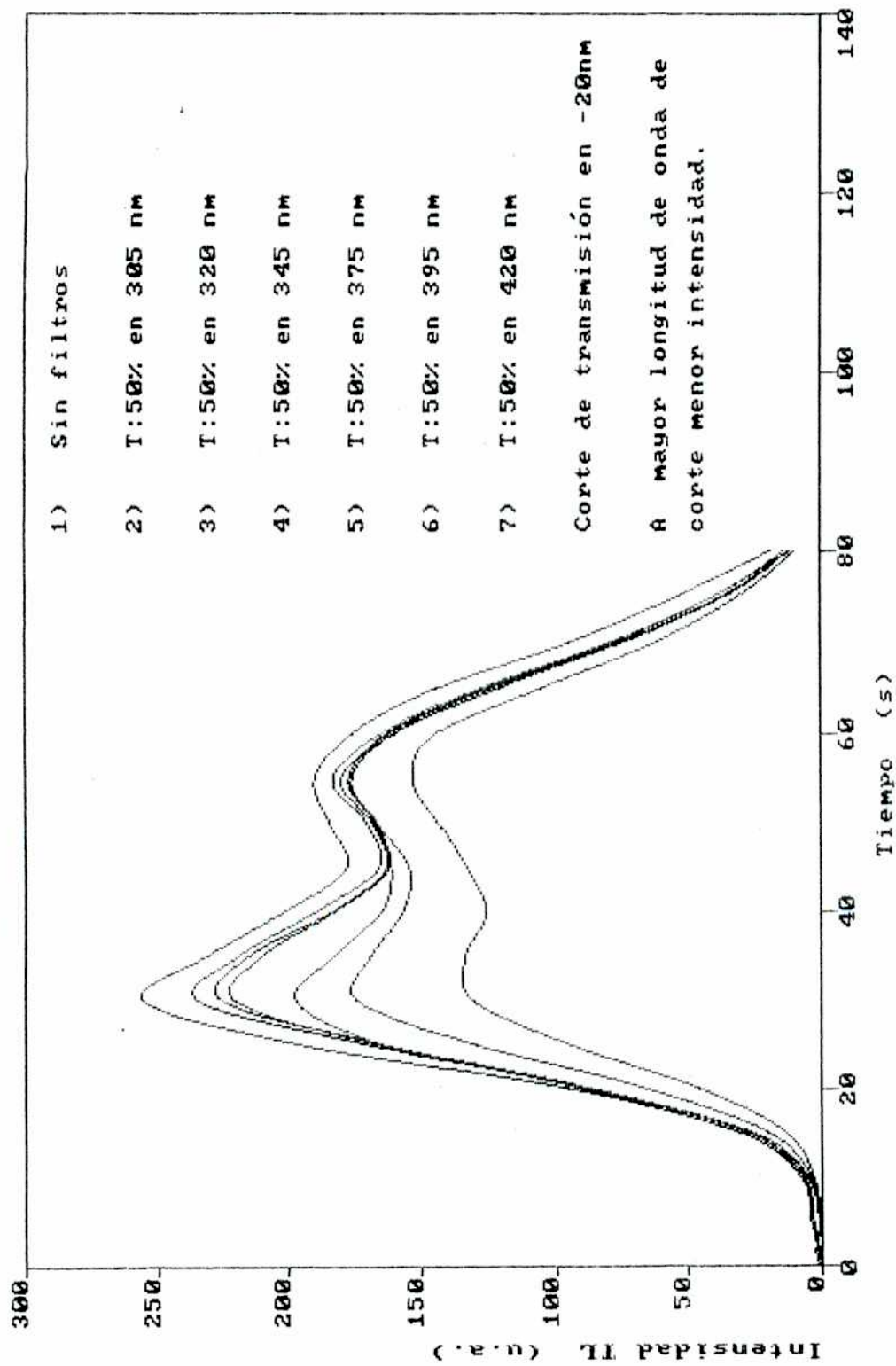


Figura 50a: Na2B4O7-M6306. Curvas glow tomadas utilizando filtros pasa altos para longitudes de onda mayores que 305 nm.

Na2B4O7-M6306: Curvas Glow con filtros pasa altos

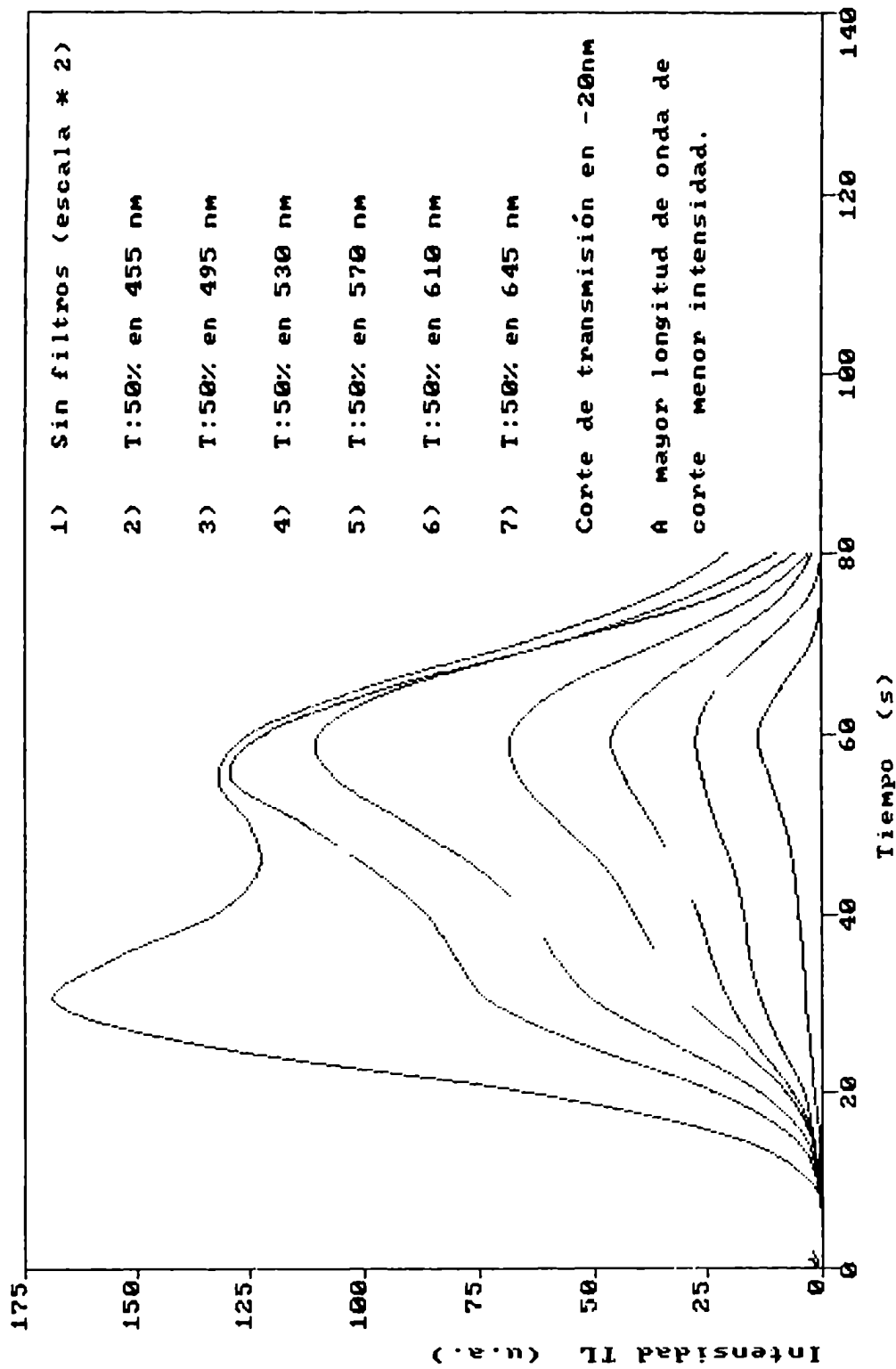


Figura 50b: Na2B4O7-M6306. Curvas glow tomadas utilizando filtros pasa altos para longitudes de onda mayores que 455 nm.

Emisión espectral del compuesto Na₂B₄O₇-M₆306

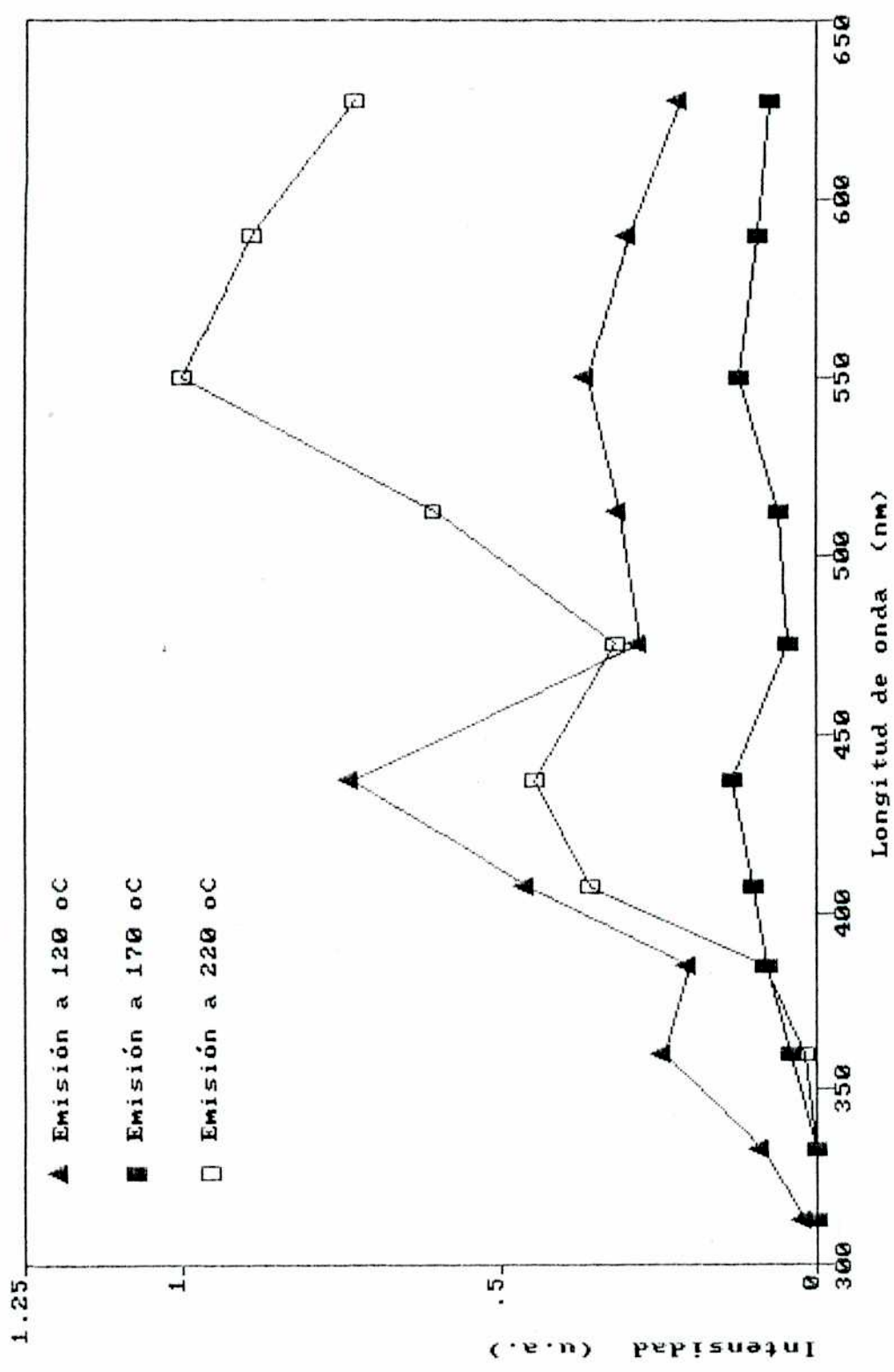


Figura 51: Na₂B₄O₇-M₆306. Emisión espectral a la temperatura de aparición de los máximos de la curva glow.

Emisión espectral del compuesto Li2B4O7-M5699

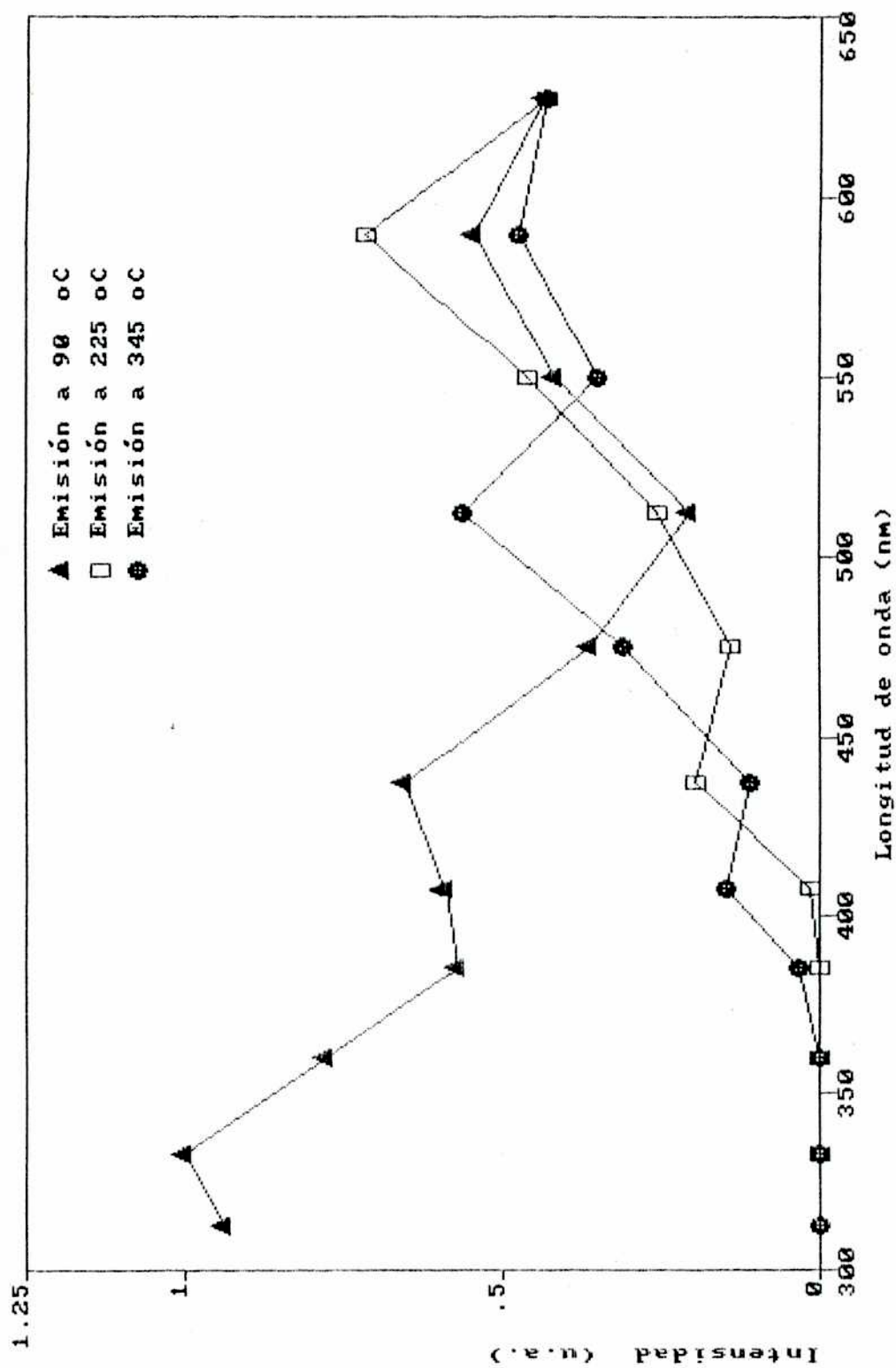


Figura 52: Li2B4O7-M5699. Emisión espectral a la temperatura de aparición de los máximos de la curva glow.

3.3.4 COMENTARIOS SOBRE LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE EMISION ESPECTRAL.

No se ha encontrado información sobre este tipo de mediciones con Na₂B₄O₇. En relación al resto de las sustancias analizadas, hay trabajos publicados - generalmente con los compuestos dopados - en estado policristalino y en estado vítreo de estequiometría equivalente.

A continuación, se ofrecen las observaciones más importantes sobre los resultados de las mediciones:

* El Na₂B₄O₇ posee un espectro de emisión extendido en todo el rango analizado, pudiéndose identificar tres bandas complejas.

* Se ha visto como la banda BI y parte de la BII decaen rápidamente. Esto se debe a que ambas bandas contribuyen esencialmente al máximo MI. Puesto que la banda BIII también contribuye al máximo MI, se justifica la importante disminución medida en esa banda en el espectro dado por el Na₂B₄O₇, evaluado a los diez días de haber sido irradiada la muestra.

* En el Na₂B₄O₇, salvo por el hecho de que la banda BI aporta al máximo glow MI (tramo de menor temperatura), la composición espectral de los máximos MI y MII es la misma. Esto indica que parte de los centros luminiscentes son comunes.

* Cuando se analizaron muestras reutilizadas de Na₂B₄O₇, se comprobó que había una disminución en la emisión para longitudes de onda menores que 350 nm y que el resto del espectro se intensificaba. Este hecho fue acompañado por un cambio en la relación de máximos de la curva glow. Estos resultados experimentales muestran que la irradiación previa y el tratamiento térmico asociado generan cambios que favorecen a las estructuras de defectos relacionadas con el máximo MII. El MI no varía en intensidad, aunque disminuye la contribución menor que 350 nm aumentan las contribuciones correspondientes al resto de la banda BI y las debidas a la BII y BIII.

Las modificaciones observadas tanto en la curva glow como en la emisión espectral son producto de la acción conjunta de la irradiación y del TT, puesto que experimentalmente se comprobó que cada uno de estos factores por separado no generaban cambios.

Los resultados de las mediciones con fines comparativos realizadas con Li₂B₄O₇ y B₂O₃ indican que:

* Los espectros medidos con Na₂B₄O₇ y Li₂B₄O₇, son cualitativamente similares. Las diferencias que pueden señalarse entre ambos es que en este último existe una relación diferente entre las intensidades de las bandas BI, BII y BIII respecto a la que se da en el primero. En especial, se destaca la coincidencia cualitativa entre las bandas BI.

* Es diferente también la composición de cada una de las bandas para el caso de la región espectral correspondiente a BII y BIII. En el Li2B407, la emisión en 470 nm predomina dentro de la banda BII mientras que la BIII se compone prácticamente de un sólo máximo dominante y centrado en 600 nm.

* En el B203 se ha podido medir un pico en 350 nm y otro en 570 nm, ambos de ancho a mitad de altura atípico en comparación con las bandas que aparecen en los otros compuestos. Estos picos están incluidos en las bandas BI y BIII, respectivamente, en el Na2B407 y en el Li2B407. Por otra parte, en las mediciones espectrales de muestras reutilizadas de Na2B407, se observó la eliminación de la zona de BI menor que 350 nm y una disminución en 580 nm, mientras que, por el contrario, se produjo un crecimiento en toda la banda BIII. Es posible que, por un lado, ambos picos observados en el B203 estén relacionados entre sí, y por otro, que se correspondan con defectos relacionados con unidades estructurales progenitoras de centros de color comunes a los tres compuestos. Por otra parte, las experiencias de decaimiento han mostrado la relación entre las bandas BI y BIII, que contribuyen al máximo MI. Se recuerda que este máximo es similar en los tres compuestos y que es poco dependiente del contorno inmediato de los centros de color que lo generan.

* Para los tres compuestos, la emisión de mayor energía (del orden de 4 eV) se corresponde con el máximo MI y esencialmente a sus componentes de menor temperatura. Las longitudes de ondas largas aunque contribuyen a los máximos MI y MII, lo hacen principalmente con el MII y con el MIII en el caso del Li2B407.

Para explicar el origen de las bandas en el espectro de emisión del Na2B407 - o sea, los posibles centros de recombinación o luminiscentes -, es de gran importancia el análisis de la banda BIII observada en este compuesto y, en especial, en el Li2B407. El predominio en este último compuesto de la banda BIII es una característica observada por muchos autores en estudios con Li2B407 en estado puro, conteniendo Mn²⁺ a nivel de trazas, o en muestras dopadas con él.

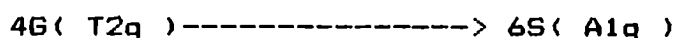
El Mn²⁺ es un activador muy eficiente, inclusive para concentraciones de 1 a 10 ppm (54)(87)(88)(89)(91)(92)(93).

En varios trabajos se indica la existencia de picos de emisión muy extendidos en 530 nm y 620 nm para el compuesto de Li2B407 en estado vítreo dopado con Mn. SHEARER(54) también observó una banda poco intensa en 470 nm. Este autor, BINHAM(90) y LUTER(71) - entre otros autores - asocian la emisión en 620 nm con el Mn²⁺ en coordinación 8 y la emisión que aparece en 530 nm con el Mn²⁺ en coordinación 4. Relacionan estas emisiones con la transición:

4G(T1g)-----> 6S(A1g)

<25>

mientras que SHEARER(54), en particular, sugiere que la emisión en 470 nm se debe a la transición :



<26>

El comportamiento del Mn^{2+} como activador, está fuertemente ligado a la matriz que lo contiene. CURIE(68) dice que en general, con este dopante es posible encontrar bandas de emisión desde el ultravioleta y abarcando todo el rango visible del espectro.

Finalmente, se indica que KUTOMI(60) midió en muestras de $Li_2B_4O_7$ sin dopar una banda en 350 nm. Las muestras contenían Fe(60 ppm), Pb(50 ppm), Mg(10 ppm) y Cu(500ppm). Cuando dopó el compuesto con Cu^{2+} apareció una banda en 370 nm muy intensa.

Dadas las características de la banda BIII en el $Li_2B_4O_7$ -M5699 y $Na_2B_4O_7$ -M6306, es posible asignar al Mn^{2+} el papel de centro luminiscente.

Todos los autores que han estudiado el comportamiento del Mn^{2+} como dopante concluyen que este ión es excitado por algún evento de recombinación de e- y h previo y no radiativo que transfiere la energía al Mn excitándolo en forma resonante(54)(88)(94)(95). Debido a la configuración estructural básica de los compuestos de $Na_2B_4O_7$ -M6306 y $Li_2B_4O_7$ -M5699, y a que el Mn^{2+} posee una carga positiva mayor que los cationes Na^+ y Li^+ , el Mn^{2+} adoptaría posiciones bien definidas en el compuesto con litio - no así en el de sodio. Este hecho se corresponde con las mediciones de emisión espectral a distintas temperaturas (Figuras 51 y 52). En la Figura 52 se puede apreciar que para el $Li_2B_4O_7$ a 345 °C la banda BIII se desdobra en máximos que aparecen en 530 nm y 600 nm, que indicarían posiciones definidas en coordinación 4 y 8, respectivamente. Este hecho no se observa para el $Na_2B_4O_7$ (Figura 51) (98).

En conclusión, el tipo de emisión medida, indicaría que el Mn^{2+} actúa como centro luminiscente y, por lo tanto, este ión sería el responsable de la intensidad medida en la región de longitudes de onda correspondientes a la banda BIII y gran parte de la banda BII.

En cuanto a las componentes de menor longitud de onda de la banda BII y toda la banda BI, es posible que sean producto de alguno de estos eventos:

- * Emisión relacionada con impurezas (por ejemplo, Cu^{2+} para la BI).
- * Emisión relacionada con átomos no extraños a la matriz del compuesto en estados excitados, luego de alguna recombinación de portadores de carga.
- * Recombinación de portadores de carga en centros trampa con y sin intervención de las bandas de valencia y conducción.

3.4 MEDICIONES DE ABSORCION OPTICA.

3.4.1 ESPECTRO DE ABSORCION OPTICA DEL Na₂B₄O₇-M₆306 INDUCIDO POR LAS RADIACIONES IONIZANTES.

Las mediciones de absorción óptica se realizaron en muestras de Na₂B₄O₇-M₆306 irradiadas a 10 MR.

La variación del espectro de absorción óptica de este compuesto, inducida por la radiación ionizante gamma de Co-60, se ofrece en la Figura 53. Se graficó la constante de absorción óptica alfa(1/cm) en función de la longitud de onda.

En esta curva se aprecia un máximo claramente definido en 552 nm (2,24 eV) - identificado como AII - y otro máximo en el límite de la medición para una longitud de onda < 320 nm (del orden de 4 eV) - identificado como AI. Hay también dos bandas que se insinúan, una entre los dos máximos en 400 nm (3,1 eV) y la otra en 630 nm (1,96 eV), ensanchando esta última el tramo de extinción del máximo AII en la zona de longitudes de ondas largas.

Se ha medido también la densidad óptica por transmisión en muestras no expuestas e irradiadas a 10MR de Na₂B₄O₇ y Li₂B₄O₇. La Tabla 7 resume el resultado de esas evaluaciones:

* En la columna 1 aparece la zona del espectro que incidía sobre las muestras. Lo indicado como "blanco" significa que no había ningún filtro interpuesto.

* En las columnas 2 y 3 se encuentran las densidades ópticas evaluadas con una dispersión del orden del 1% y normalizadas al valor medido con las muestras no irradiadas.

* En las columnas 4 y 5 se encuentran los coeficientes de absorción óptica, alfa(1/cm), calculados a partir de los valores de las columnas 2 y 3 y teniendo en cuenta el espesor de las muestras.

* En la columna 6 se ofrece el resultado de promediar el valor de alfa tomado de la Figura 53, en el rango del respectivo color.

De esta tabla se puede inferir que los valores del coeficiente de absorción de las columnas 4 y 6 coinciden dentro de un error del 20%.

Para el Na₂B₄O₇, la mayor densidad óptica se midió en la zona del verde, en coincidencia con la banda de absorción centrada en 2,24 eV de la Figura 53.

Si se observan las columnas 4 y 5 se verá que el Li₂B₄O₇ posee un coeficiente de absorción óptica menor que el Na₂B₄O₇ y que en el primero no hay diferencias entre la zona del azul y del verde.

Na2B4O7-M6306: Absorción Óptica

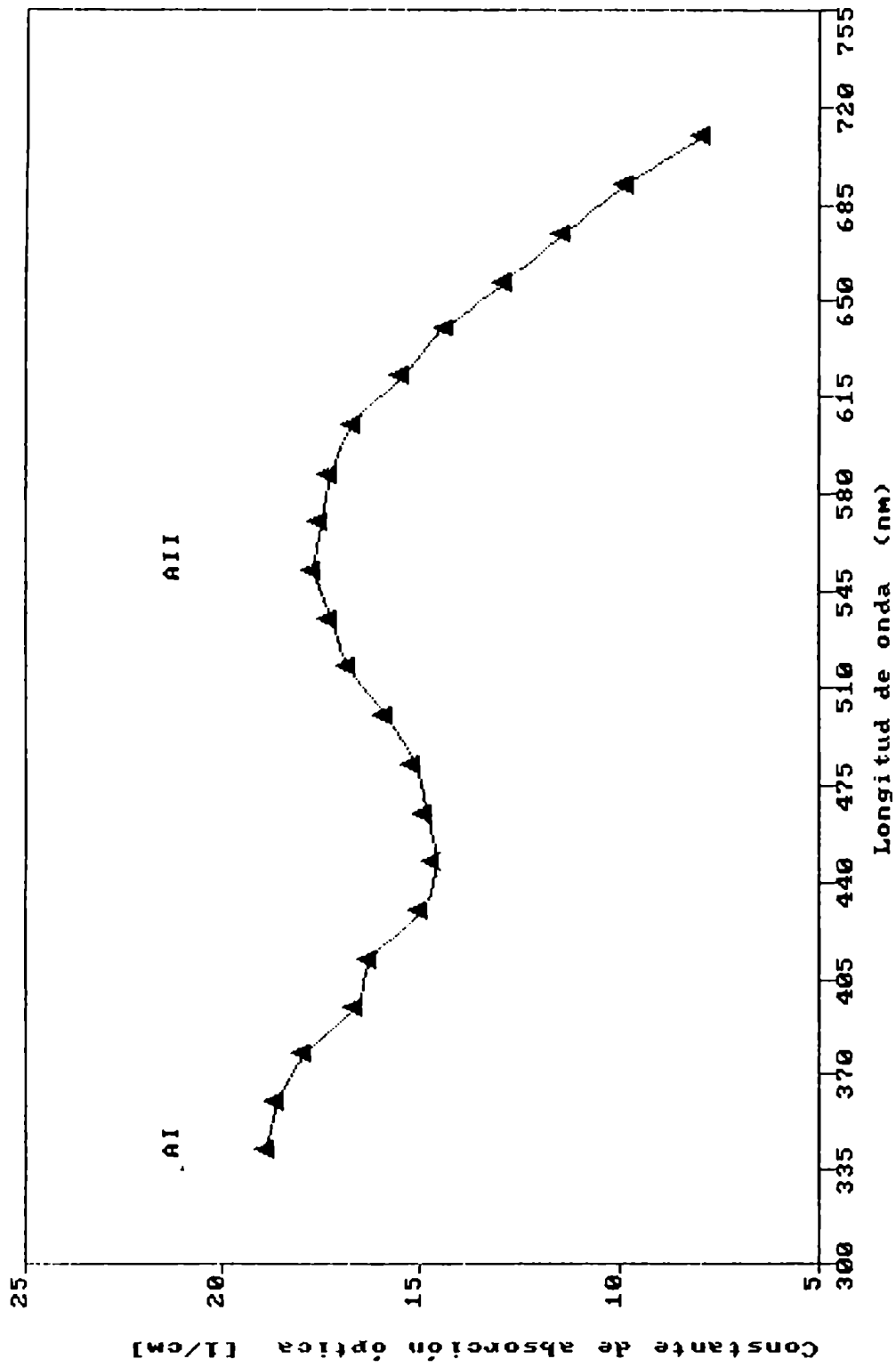


Figura 53: Na2B4O7-M6306. Curva de absorción óptica inducida por la radiación ionizante de Co-60. Se evaluó a temperatura ambiente.

Este resultado es compatible con la sensibilidad de cada uno de los fósforos y con la comprobación visual realizada con las muestras irradiadas de Na₂B₄O₇ que manifestaban un color gris muy intenso, en contraste con el color blanco puro de las muestras del mismo material no irradiado o del Li₂B₄O₇ no expuesto o irradiado. El oscurecimiento observado en el Na₂B₄O₇ se eliminaba a medida que transcurría el tiempo desde la finalización de la irradiación. Este hecho es indicativo de que el compuesto posee una mayor absorción dentro del rango visible del espectro y que ésta depende de la concentración de centros activados por la radiación, puesto que la absorción disminuye a medida que los centros se desactivan por decaimiento. La desactivación se consigue a TA.

Tanto el Na₂B₄O₇ como el Li₂B₄O₇ poseen en la zona del rojo su menor densidad óptica.

Tabla 7:

Resultados de las mediciones de densidad óptica por transmisión para muestras de Na₂B₄O₇-M6306 y Li₂B₄O₇-M5699 .

1	2	3	4	5	6
Zona del espectro	Densidad óptica Na ₂ B ₄ O ₇	Densidad óptica Li ₂ B ₄ O ₇	Coef.de absor. Na ₂ B ₄ O ₇ 1/cm	Coef.de absor. Li ₂ B ₄ O ₇ 1/cm	Coef.de ab. Fig.53: Na ₂ B ₄ O ₇ 1/cm
Blanco	0,415	0,150	--	--	--
630nm:					
Rojo * 760nm:	0,353	0,120	11,60	3,94	11,20
500nm:					
Verde * 570nm:	0,433	0,165	14,60	5,40	16,90
430nm:					
Azul * 450nm:	0,385	0,165	12,66	5,40	14,70

3.4.2 COMENTARIOS SOBRE LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE ABSORCIÓN ÓPTICA.

El espectro de absorción óptica del Na₂B₄O₇-M6306, como era de esperar, no posee líneas bien definidas y las bandas encontradas son complejas(11)(12)(51)(96). Durante varias horas, se iluminó material irradiado y no expuesto en forma directa o interponiendo filtros selectivos de la longitud de onda. Las curvas glow de estas muestras permitieron comprobar que la fuente de luz no producía ningún tipo de modificación en la configuración de trampas y centros de recombinación.

Se comprobó que las muestras de Na₂B₄O₇, irradiadas y calentadas hasta 430 °C para medir su TL, y las no expuestas (muestras cero) sólo atenuaban la forma de la curva de emisión espectral de la fuente de luz.

Este resultado no es indicativo de que la radiación absorbida por las muestras durante la excitación no haya provocado cambios estructurales en ellas, como se infiere del análisis TL y de la emisión espectral de muestras reutilizadas. De hecho, una banda de absorción se obtiene generalmente con una sensibilidad bastante menor que en el caso de mediciones de bandas de emisión(97).

Existen muchos trabajos en donde se ha medido la absorción óptica de compuestos borados en estado vítreo; donde se puede apreciar en ellos que las bandas de absorción dependen de la concentración de óxido alcalino y/o del tipo de catión(11)(12)(96).

YOCOTA(12) encontró bandas de absorción en 2,26 eV y 3,65 eV.

Relacionó la banda de menor energía, equivalente a la medida en esta tesis e identificada como AII, con un e- atrapado en una vacancia de oxígeno con un catión cercano. Esta banda se modifica con la concentración de óxido alcalino.

Asignó la banda en 3,65 eV, equivalente a la identificada como AI en la Figura 53, a un h atrapado en una vacancia de catión alcalino con un oxígeno cercano.

ARAF(96) observó bandas similares en 2,3 eV y 3,6 eV y las asignó a centros PR del tipo BOHC. Atribuyó otra banda observada en 2 eV a un e- atrapado en centros con exceso de carga positiva ("clusters" de metal alcalino). Este último defecto sería equivalente a los centros F que se observan en los aluros alcalinos. Se corresponden con los centros PR identificados como AMEC.

BISHAY(103) llega a los mismos resultados que ARAFA mediante estudios con muestras dopadas con Pb²⁺ y Ce³⁺.

Podría explicarse la discrepancia en la asignación de la banda AII si se considera que ésta es compuesta.

Hay bandas de absorción que dependen del catión alcalino en particular, y otras que sólo modifican su intensidad con este pero que no son afectadas por el cambio de catión(11).

Aunque las bandas de absorción necesitan la presencia del ion alcalino para formarse, a veces el catión toma parte directa

Los niveles identificados como 2 y 3 en la Figura 54 se corresponden con los centros PR formados por h atrapados en oxígenos no puente y oxígenos puente entre átomos de boro en coordinación 3 y 4. No se cuenta con información suficiente como para indicar cuál de ellos se relaciona con los respectivos niveles de absorción óptica.

Por otra parte, el Mn^{2+} posee su primer nivel excitado (4G) a 3,32 eV respecto de su estado fundamental (6B) y la región de energías prohibidas G en el Na₂B₄O₇ es del orden de 5,65 eV (34). En consecuencia, las transiciones no radiativas entre la banda de conducción y los centros PR identificados como 2 y 3 podrían excitar en forma resonante al ión Mn^{2+} .

3.5 MEDICIONES DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA.

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) es un método de evaluación no destructivo que permite obtener información acerca de la etapa previa a la desactivación de los centros TL. Bajo determinadas condiciones, se pueden inferir los tipos y características de los centros trampa de portadores de carga, los centros de recombinación y, en definitiva, los posibles cambios en la estructura de la sustancia provocados en este caso por las radiaciones ionizantes. Es importante indicar que no todo centro TL posee señal de RPE y no todo centro paramagnético (PR) que aparece luego de la irradiación debe tener necesariamente relación con la TL. Si la hay, es posible encontrar otro tipo de dificultades que no permitan caracterizar la estructura paramagnética - como por ejemplo, el tiempo de relajación spin-retículo. Por otra parte, las muestras en forma de polvo y amorfas dificultan la interpretación de la señal. La información que se obtiene en ese caso es limitada, puesto que la orientación al azar de los centros PR, respecto del campo magnético externo, desdibuja el espectro(7)(21).

En relación a las mediciones efectuadas para la presente tesis, se indica que las muestras en estado de polvo, anhidras y amorfas de B₂O₃ y MB₄O₇ con M: Na, Li y Sr poseían señal de RPR luego de ser expuestas a radiación gamma de Co-60.

Dada la aparición de centros PR y TL luego de la irradiación, se trató de encontrar la posible existencia de una correlación entre estos fenómenos efectuando determinaciones de TL-RPE bajo distintas condiciones experimentales. Este es, por cierto, un objetivo doble, puesto que por un lado se intenta encontrar la correlación; si existe, se describe el centro PR para aportar de ese modo información al modelo estructural de los centros TL en el Na₂B₄O₇.

Las mediciones de los compuestos de Li₂B₄O₇ y SrB₄O₇ se realizaron para tratar de encontrar posibles modificaciones de la señal con el tipo de catión, y las efectuadas con B₂O₃, para analizar eventuales cambios generados por la falta del catión alcalino.

3.5.1 ANALISIS DE LA INFORMACION PREEXISTENTE SOBRE CENTROS PR CREADOS POR RADIACIONES IONIZANTES EN COMPUESTOS BORADOS.

En las décadas del '60 y del '70, se investigaron exhaustivamente mediante RPE las estructuras de los centros PR generados por radiación gamma y RX en materiales del tipo $xM_{2O}(1-x)B_{2O_3}$, en donde M representa a un metal alcalino: Na, Li, K, Rb, Cs (5)(6)(7)(8)(9)(10)(76).

Los resultados de estos trabajos indican la existencia de distintos centros PR, sin que haya un total consenso entre los investigadores acerca de la naturaleza de los mismos. Los centros mas importantes son:

* El BEC, formado por un electrón atrapado en un orbital no ligado del átomo de boro y que interactúa con el spin nuclear de ese átomo. Este modelo es similar a los centros E' que aparecen en los silicatos irradiados(100).

* El BOHC, descrito como un hueco atrapado en un átomo de oxígeno que une a un átomo de boro en coordinación 3 y otro en coordinación 4, interactuando con el spin nuclear de este último. Otros autores lo asignan a un hueco atrapado en un átomo de oxígeno no puente, interactuando con el boro(7)(9).

* El AMEC, formado por un electrón ligado a clusters de metal alcalino. Otros autores lo describen como un e- en una vacancia de oxígeno cercana a un grupo estructural dipentaborato con dos átomos de metal alcalino compensando la carga(103).

La señal que predomina a temperatura ambiente es la que se corresponde con los centros tipo BOHC; las restantes no son visibles, pese a que los centros AMEC sí son estables a esa temperatura. Esta es una de las características que diferencian a los centros PR de los compuestos borados con los de otras sustancias como los silicatos. En los primeros, la mayoría de los centros PR son estables hasta temperaturas superiores a los 150 °C (17).

En definitiva, la señal de RPE medida resulta de la combinación de las correspondientes a esos centros, dependiendo la contribución de cada uno de ellos de la temperatura de excitación y medición, de la fracción molar x y del tipo de metal alcalino(6)(7).

LEE y BRAY(5)(6) observaron señales de centros PR tipo BOHC compuestas por 4 y 5 líneas. Concluyeron que existen dos tipos de centros asociados con un átomo de boro, siendo la interacción hiperfina con un núcleo de B11 (spin nuclear 3/2) la responsable del espectro. También observan que el calentamiento de las muestras irradiadas durante una hora a 200 °C no destruye completamente a los centros, pero que 10 minutos a 250 °C permiten eliminar la señal.

Por otra parte, GRISCOM(7)(8) indica que las señales de 4 y 5 líneas se pueden explicar asumiendo la existencia de un sólo centro PR, (hueco atrapado en un átomo de oxígeno que liga a un grupo BO3 con otro del tipo BO4). Este autor resalta la importancia de la perturbación que experimenta el centro PR a medida que se modifica la concentración x, y reproduce los espectros asumiendo valores fijos para las componentes del tensor giromagnético g1 y g2 y una distribución de valores para g3 (7).

SYMONS(9), sin embargo, sugiere que un hueco atrapado en un átomo de oxígeno que no está ligado a dos átomos de boro (oxígeno no puente) explicaría también los espectros tipo BOHC que se observan.

KIM y BRAY(102) también observan la existencia de una señal

relacionada con oxígenos intersticiales. Señal que permanece visible luego de tratar térmicamente las muestras irradiadas a temperaturas de 400 oC (g= 2,0009).

Finalmente, ARAFA y BISHAY(101) realizaron un resumen de las señales de RPE que aparecen en vidrios borados con óxidos alcalinos. Concluyen que hay cinco tipos de centros PR:

I) $g_1 = 2,002$ $g_2 = 2,010$ $g_3 = 2,034$ (centro BOHC, señal de 5 líneas)

II) $g_{//} = 2,011$ $g_{\perp} = 2,007$ (centro BOHC, señal de 4 líneas)

III) $g = 2,008$ (centro de hueco no identificado)

IV) $g = 2,002$ (centro BEC)

V) $g = 2,000$ (centro AMEC)

En la Figura 55 se presentan las posibles estructuras que describirían a los centros tipo BOHC dadas por TAYLOR(7). Este autor realizó en el año 1971 un resumen de la señales asignadas a estos centros, e indicó la posibilidad de que existieran dos grupos de estructuras diferenciadas - los llamados centros I y II.

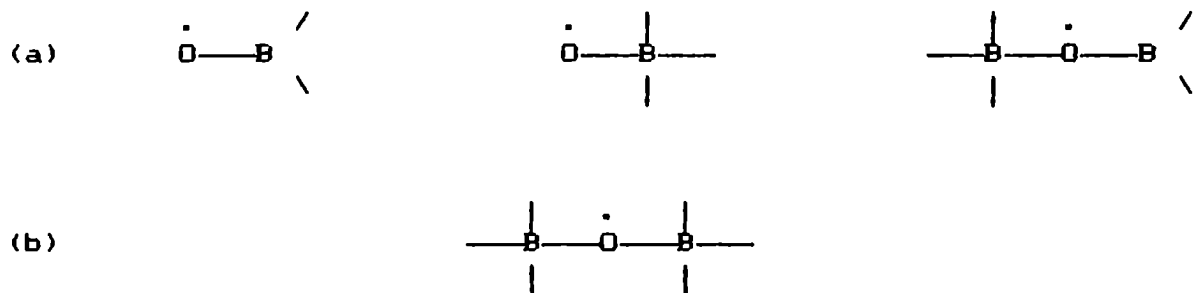


Figura 55: Posibles estructuras que conformarían el centro PR con señal tipo BOHC (7). a) centro I , b) centro II.

Las señales tipo BOHC en B2O3 y en vidrios borados con baja concentración de óxido alcalino son similares y se componen de 5 líneas mas un "hombro". A medida que la concentración de óxido alcalino aumenta, la señal varía hasta convertirse en una formada por 4 líneas. Esta variación no se da por igual con todos los óxidos alcalinos para la misma concentración. Es así que en el caso de los vidrios borados con óxido de litio se habla del efecto de "retardo de estructura".

3.5.2 ESPECTRO DE RPE DEL COMPUESTO Na₂B₄O₇-M₆Si₃O₁₄

En la Figura 56 se muestra un espectro típico del compuesto Na₂B₄O₇-M₆Si₃O₁₄, irradiado a 1,5 MR .

Puede observarse, como características principales del mismo, un factor $g=2,0179$ a mitad de señal y un desdoblamiento hiperfino de cuatro líneas de igual peso con una separación entre líneas de 15,4 G. La asimetría de las líneas - que no tienen el aspecto típico de la derivada de una curva lorentziana - se debe a un factor g anisótropo.

El espectro obtenido resulta de la superposición de los correspondientes a las distintas orientaciones relativas de los centros en el campo magnético. El espectro es similar a los obtenidos por SODK(6) y BEEKENKAMP(11) con muestras de vidrios de estequiometría equivalente.

La señal se corresponde con la dada por un centro PR tipo BOHC. No se observó señal relacionada con impurezas (Mn²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ etc).

3.5.2.1 Variación de la señal de RPE en función de la exposición

En la Tabla 8 se proporcionan valores de la señal de RPE en unidades arbitrarias y las respectivas exposiciones que recibieron las muestras. Se puede apreciar que la señal de RPE crece con el aumento del valor de la exposición. Este comportamiento también se produce con la señal de TL. Ambas señales finalmente saturan, haciéndolo primero la señal de TL.

Tabla 8:

Variación de la señal de RPE con la exposición gamma de Co-60.

EXPOSICION (MR)	SEÑAL DE RPE (u a)
0,08	3,70
1,50	14,50
2,50	32,25
14,50	170,00

Na2B4O7 - M6306

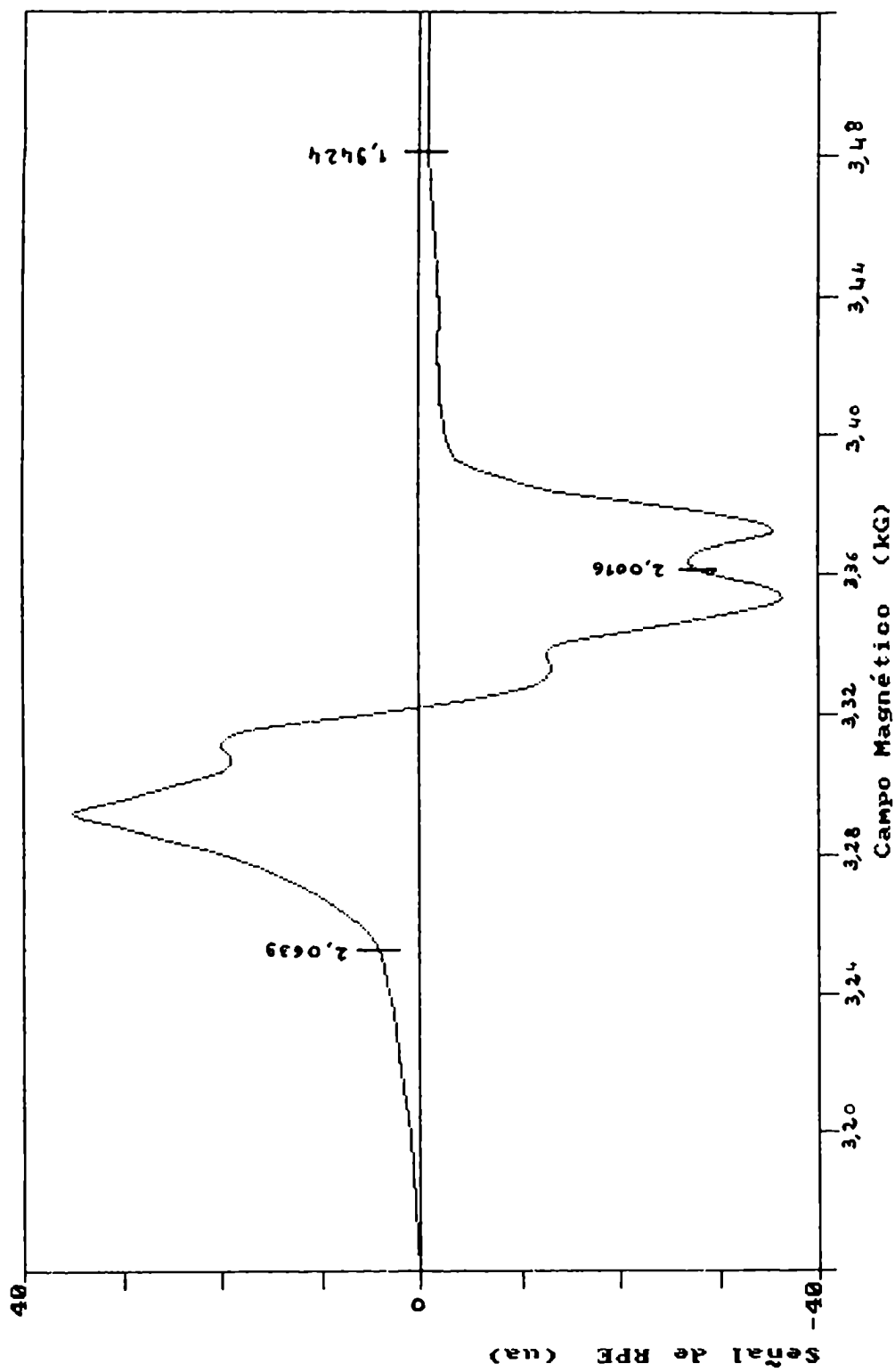


Figura 56: Na₂B₄O₇-M6306. Señal de RPE, banda X, g= 2,0179 a mitad de señal. Separación entre líneas 15,4 G. La muestra se expuso a 1,5 MR.

En la Figura 57 se presentan las señales de RPE de muestras expuestas a 14,6 MR. Comparado con el espectro de la Figura 56, el de la Figura 57a ha perdido en parte la resolución de la estructura fina (el pico central no está definido) y se modificó la relación entre los picos o valles de los extremos de la señal. Al ser la señal, muy posiblemente, el resultado de una superposición de señales correspondientes a distintos centros PR, este hecho indicaría que para una exposición de 14,6 MR se ha modificado la contribución relativa de cada uno de ellos. En la Figura 57b se presenta el espectro medido con una muestra equivalente pero calentada hasta 160 °C. Se observa que la señal se modificó en gran medida, convirtiéndose en un espectro similar al presentado en la Figura 56. Este hecho puede ser también interpretado como en el caso anterior. Con el tratamiento térmico se revierte el predominio de un determinado tipo de centro PR, recuperándose la relación original entre ellos. La señal vuelve a ser cualitativamente equivalente a las observadas con muestras irradiadas a valores menores de exposición. SOOK(6), SHEARER(54) y BEEKENKAMP(11) indican que la señal de RPE observada posee una componente subyacente, sin estructura y poco extendida. El espectro dado por las muestras irradiadas a 14,6 MR indicaría que predomina esa señal, a diferencia del tipo de señal medida con muestras irradiadas a valores de entre 1,5 y 2,5 MR. Cuando el compuesto es calentado se revierte la situación, recuperándose la señal con estructura fina.

3.5.2.2 Espectro de RPE de muestras reutilizadas.

En la Figura 58a se puede observar el espectro de RPE de una muestra virgen, tratada a 450 °C por 1,5 h y expuesta a un valor de 1 MR. La curva de la Figura 58b corresponde a una muestra reutilizada; es decir, fue irradiada una vez, se eliminó la información con un tratamiento térmico como en 58a, y nuevamente se irradió a 1 MR.

Si se comparan estos dos espectros se puede indicar que:

- * El espectro de la muestra reutilizada ha disminuido su intensidad en más de un factor dos respecto del medido con la muestra virgen.

- * En ambas muestras se ha desdibujado la estructura fina central.

- * Hay una relación distinta entre centros, para la muestra reutilizada, indicada por la variación cualitativa de los extremos de la señal.

Este es otro indicio de que la señal de RPE es compuesta y de que la absorción de energía y el tratamiento térmico generan cambios en la cantidad relativa de los distintos centros. Asimismo,

Na2B4O7-M6306

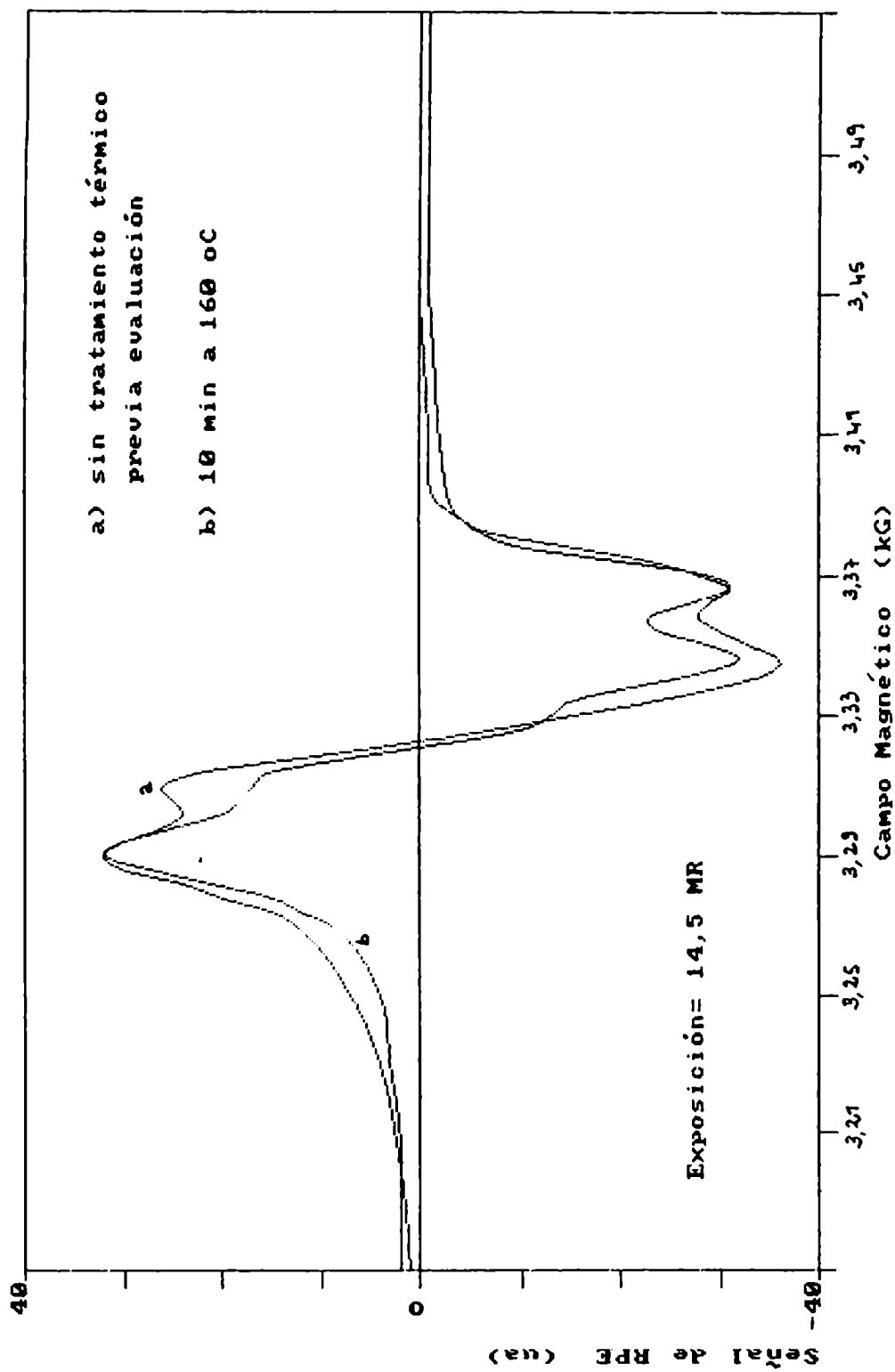


Figura 57: Na₂B₄O₇-M6306. Señal de RPE, banda X. Exposición de 14,6 MR. a) Sin tratamiento térmico posterior a la irradiación. b) Con tratamiento térmico de 10 min a 160 °C.

Na2B4O7-M6306

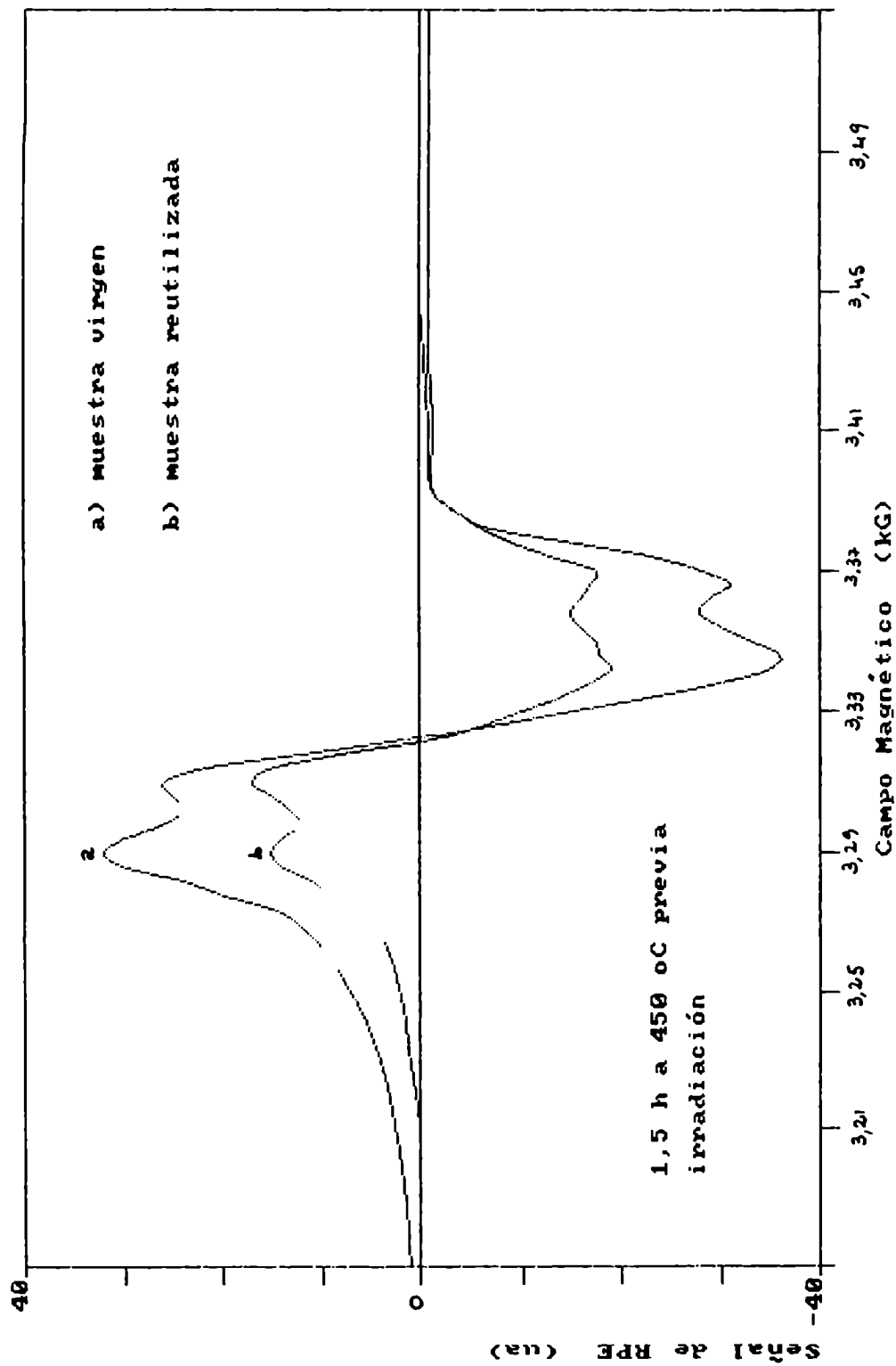


Figura 58: Na2B4O7-M6306. Señal de RPE, banda X. Exposición de 1 MR. a) Muestra virgen con tratamiento térmico de 1,5 horas a 450 °C previa irradiación. b) Muestra reutilizada con igual tratamiento térmico.

concuera con lo visto en el análisis TL y espectral de muestras reutilizadas.

La radiación puede afectar de distintas formas al compuesto. Se ha comprobado que puede generar difusión de cationes alcalinos, inclusive a una temperatura menor que la TA (52). También puede generar vacancias de oxígenos - en especial, los que se encuentran con una sola ligadura. Esto último tendría un doble efecto: por un lado, el átomo de oxígeno con sus uniones rotas podría migrar y formar un defecto nuevo capaz de dar señal de RPE; por otro, sería un centro del tipo I - faltante para generar señal en la segunda irradiación.

Como ya se ha visto, las curvas glow de muestras reutilizadas poseen una relación de máximos distinta a las curvas de sustancia virgen.

En el apartado 3.2.1.2, donde se presentaron las mediciones de curvas glow de muestras reutilizadas, se indicó que estas muestras se comportaban como muestras vírgenes con una concentración de óxido alcalino menor puesto que habría en ellas una menor cantidad de oxígenos no puente.

Para la señal de RPE, este hecho significa que se debería obtener un espectro de 5 líneas - cosa que no ocurre.

No hay contradicción si se tiene en cuenta que la señal de 5 líneas no sólo es producto de la cantidad relativa de centros PR de distinto tipo, sino que depende también del contorno del centro PR; y para cada valor de concentración de óxido alcalino, este contorno es distinto. 1*

3.5.3 ESPECTRO DE RPE DEL COMPUESTO B203.

La Figura 59a muestra la señal de RPE dada por el compuesto B203-M169 irradiado a 2,5 MR. En la Figura 59b se presenta la señal remanente luego de que una muestra equivalente a la utilizada en la Figura 59a fuera colocada por 10 minutos a 170 °C. Esta señal, tomada en una escala más sensible, es similar al espectro presentado en la Figura 59c que se corresponde con una muestra no irradiada. Estas dos últimas señales son similares a los espectros remanentes dados por el Na₂B₄O₇ y el Li₂BaO₇, luego del tratamiento térmico de borrado a más de 250 °C.

Correspondería a una señal dada por un spin desapareado de valor 1/2, interactuando con un spin nuclear de valor I = 0 .

Puesto que el átomo de boro y de sodio poseen un spin nuclear I = 3/2, ese spin estaría interactuando con un átomo de oxígeno desplazado por la radiación (O- y/o O-2).

1* También existe la posibilidad de que no se vea cambio en la señal de RPE debido a los diferentes límites de detección que poseen estas técnicas experimentales.

B203-M169

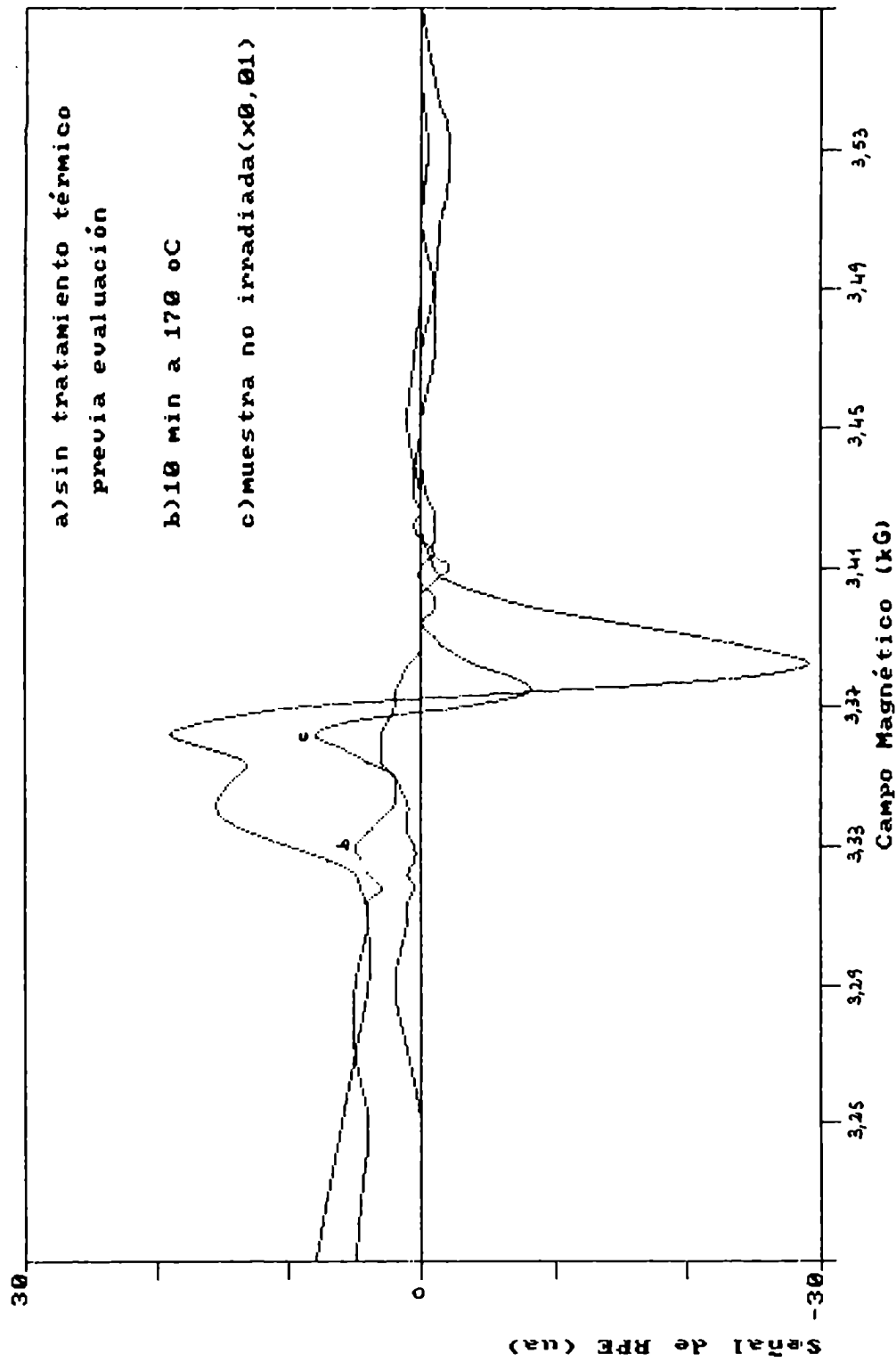


Figura 59: B203-M169. Señal de RPE, banda X. Exposición de 2,5 MR. a) Sin tratamiento térmico previa evaluación. b) Con tratamiento térmico de 10 min a 170 °C. c) Señal dada por una muestra no irradiada.

La señal dada por el B2O3 es mucho menos intensa que las señales medidas con Na2B4O7 y Li2B4O7, en concordancia con las intensidades TL observadas para estos compuestos. Este espectro coincide con las mediciones realizadas por otros autores utilizando muestras vítreas de B2O3 y vidrios borados con baja concentración de óxido alcalino, y se corresponde con una señal de centros BOHC (6)(11).

En la Figura 60 se presenta el espectro del B2O3-M169 irradiado a un valor de exposición de 14,6 MR. Se puede observar que la señal ha mejorado en resolución y aparecen picos nuevos, pero la señal "soporte" es equivalente a la medida en las muestras irradiadas a 2,5 MR. Sin descartar posibles efectos generados por la radiación, este cambio puede estar relacionado con la poca eficiencia del compuesto; por lo tanto, puede resultar necesario, en relación a las otras sustancias, exitar más el compuesto para obtener una señal importante. En ese sentido, la Figura 60 se asemeja mucho más que la Figura 59a a las señales medidas por otros autores con B2O3 irradiado.

Si se comparan las Figuras 59 y 60, se verá claramente que la señal está conformada por una componente poco extendida sin estructura y anisótropa, más otra señal de menor intensidad pero con estructura fina de más de cuatro líneas. Este hecho ha sido puesto en evidencia también por otros autores (6)(9)(11)(54).

Cuando se irradia a 14,6 MR, se observa que se resalta la componente de estructura fina pero la señal subyacente permanece. Se ha visto que la muestra expuesta a 2,5 MR y tratada térmicamente a 170 °C pierde totalmente la señal de estructura fina, además de disminuir apreciablemente la intensidad total. 1* Como se verá, el tipo de espectro presentado en la Figura 59a es cualitativamente similar al dado por muestras Li2B4O7 decaídas a 170 °C durante 10 minutos; también lo es, en parte, al espectro de este mismo compuesto irradiado a 14,6 MR.

En una muestra de B2O3 en estado cristalino, las estructuras básicas son del tipo BO3, planares y con todos sus oxígenos puente. Para el mismo compuesto en estado amorfo, es posible que aparezcan vacancias de oxígenos, oxígenos no puente y algunos átomos de boro en coordinación 4. Aquí se ha visto que el compuesto irradiado a 14,6 MR mejora la señal, resaltando la estructura fina. A mayor exposición, mayor generación de defectos.

Finalmente, en la Figura 61 se presenta el espectro de RPE de una muestra de B2O3 preparado a partir de ácido bórico de calidad analítica suprapur, irradiado a 1,5 MR.

Se puede apreciar que la señal es muy similar a la dada por la muestra B2O3-M169, irradiada a 14,6 MR (Figura 60).

La forma de preparar la muestra indujo mayor desorden. En otras palabras, las estructuras responsables de la señal de RPE se obtienen para este compuesto en forma equivalente si se lo prepara de tal forma de que posea una configuración más desordenada - lo que implicaría más unidades estructurales progenitoras de centros de color - o irradiándolo a valores de exposición elevados.

1* El espectro de este compuesto decae rápidamente inclusive a TA, en concordancia con la señal TL.

B203-M169

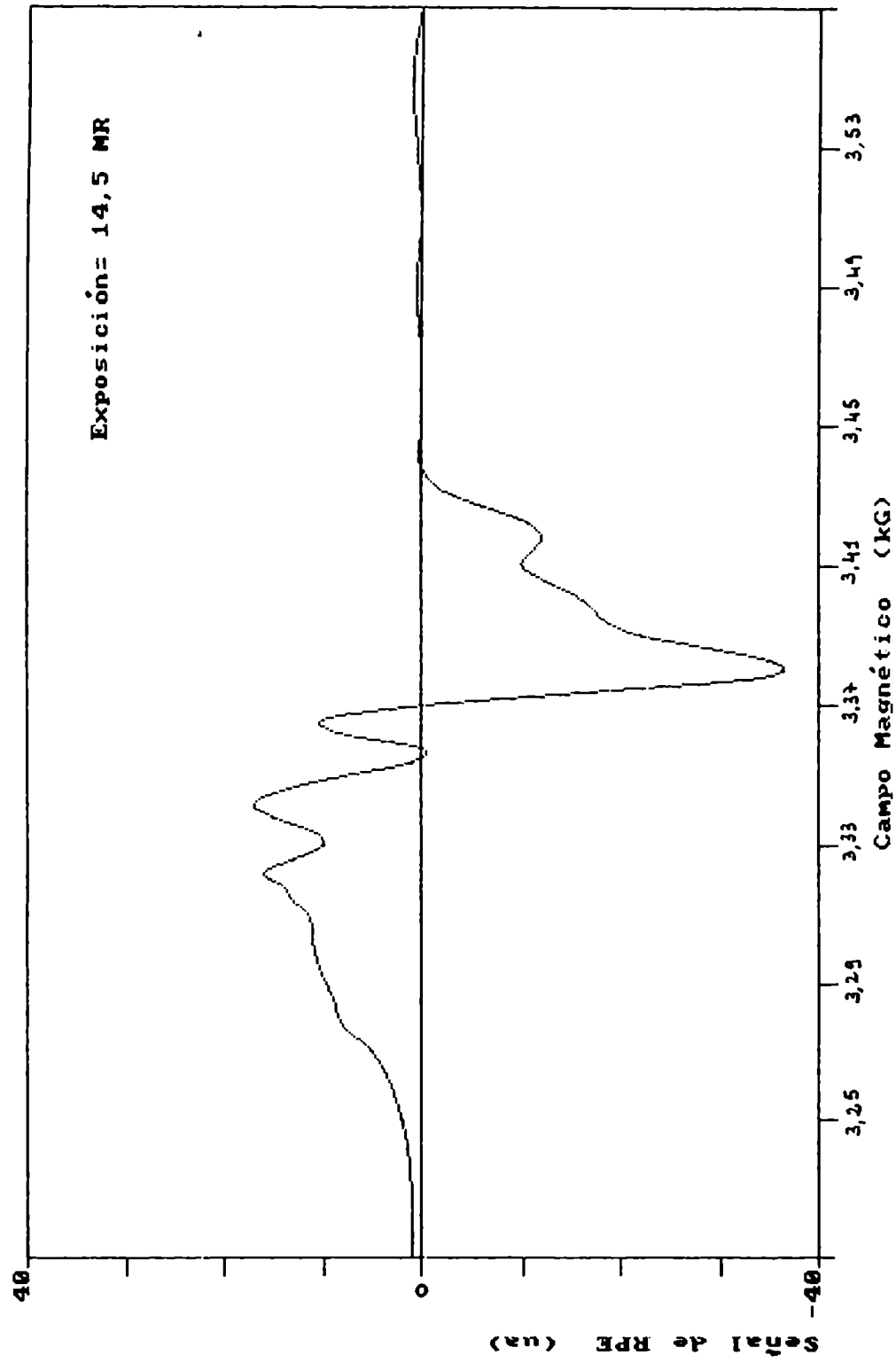


Figura 60: B203-M169. Señal de RPE, banda X. Exposición de 14,6 MR.

B203

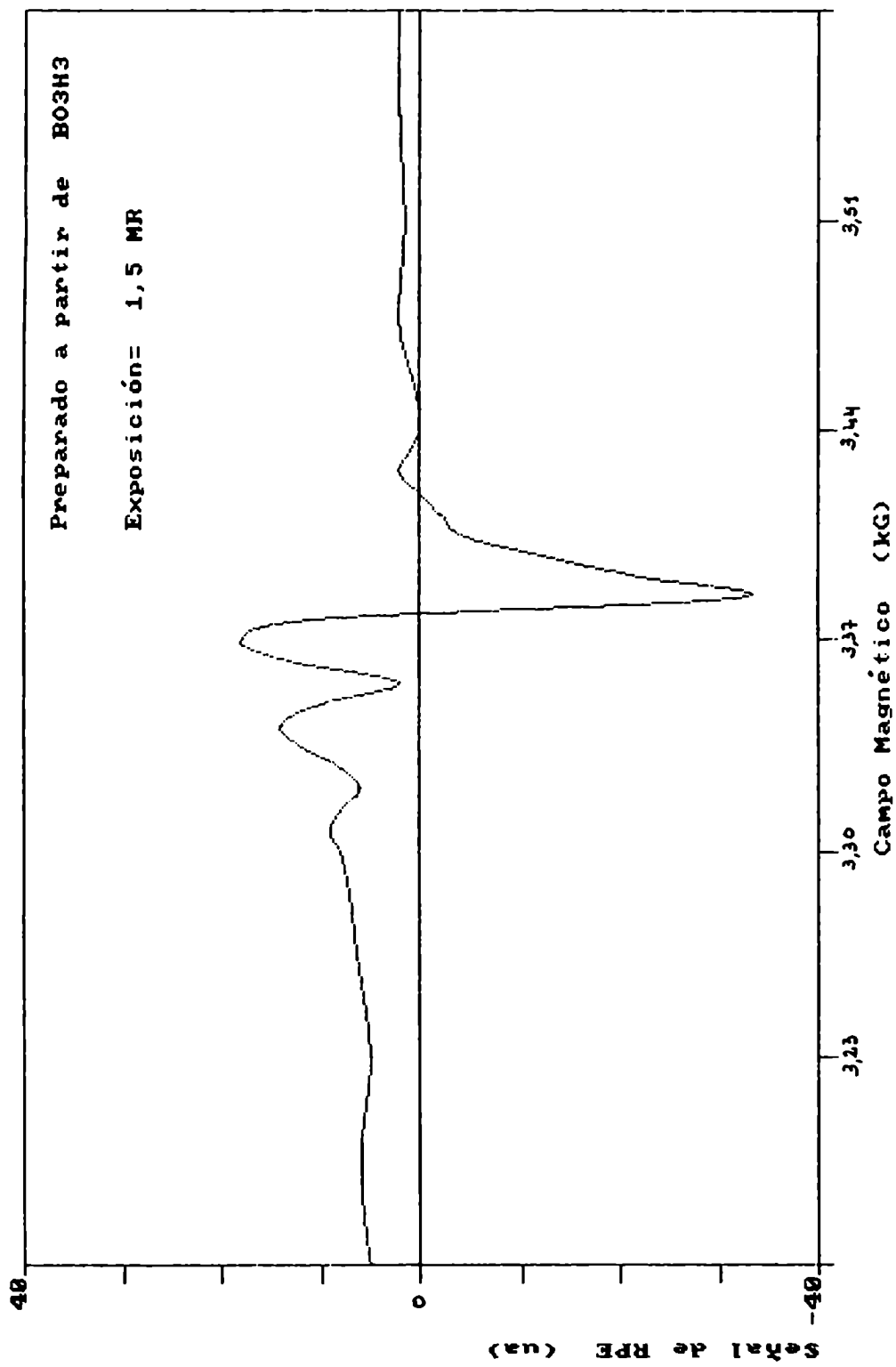


Figura 61: B203 preparado a partir de ácido bórico. Señal de RPE, banda X. Exposición de 1,5 MR.

3.5.4 ESPECTRO DE RPE DEL COMPUESTO Li₂B₄O₇.

La Figura 62a presenta una típica señal de RPE del tipo BOHC dada por el compuesto Li₂B₄O₇-M5699, irradiado a un valor de exposición de 1,5 MR. En la Figura 62b, en cambio, aparece la señal de la muestra no irradiada, generada por un spin desapareado de valor 1/2, señal más evidente en muestras irradiadas y tratadas térmicamente a más de 350 °C. Este espectro coincide con las mediciones realizadas por otros autores con muestras vítreas de estequiometría equivalente.

Es importante destacar que la estequiometría de esta sustancia es igual a la del compuesto Na₂B₄O₇-M6306; sin embargo, sus espectros son diferentes. En este último, para $x = 0,33$ ya predomina la configuración de cuatro líneas, mientras que en el Li₂B₄O₇, a la misma concentración de óxido alcalino, aún se observa la señal de más de cuatro líneas. Se denomina a este hecho "retardo de estructura".

Aquí, como en el B₂O₃, también se observa que la señal está formada por una componente estrecha sin estructura y por otra de menor intensidad pero con estructura fina.

El retardo del orden de 0,10 en el valor de la concentración que se da para el cambio de la señal, respecto a los compuestos con otros óxidos alcalinos, puede estar relacionado con el tipo de unidades básicas estructurales.

El Li₂B₄O₇ es el único compuesto del sistema $xMO(1-x)B_2O_3$ cuya unidad básica estructural se conforma de grupos diboratos, con el consiguiente aumento de la cantidad de grupos BO₄ unidos entre sí. La unidad estructural del Na₂B₄O₇ posee grupos BO₃, uno de ellos con un átomo de oxígeno no puente y tres grupos BO₄ - tan solo dos de ellos unidos entre sí.

Es razonable suponer que estas diferencias estructurales pueden modificar el comportamiento de la señal de RPE en función de la concentración. Sin embargo, con el aumento de la cantidad de óxido de litio, el tipo de desorden y configuración general se igualan a la de los otros compuestos amorfos con distinto catión alcalino.

En la Figura 63a se ofrece el espectro de una muestra irradiada a un valor de exposición de 2,05 MR; y en la 63b a 14,6 MR.

Comparando estos espectros entre sí y con el presentado en la Figura 62a, se puede apreciar que la señal se va desdibujando a medida que aumenta el valor de la exposición. La estructura fina se pierde, cambiando también la relación entre picos y valles en los extremos de la señal.

En la Figura 63c se ofrece el espectro de la muestra medida para obtener la Figura 63b, pero con un tratamiento térmico a 170 °C por 10 minutos. Esta señal, mucho más irresuelta, aparenta corresponder a una muestra mucho más irradiada. No se vuelve a recuperar la señal típica de muestras irradiadas a valores de exposición menores. Se produce, entonces, un efecto contrario al observado en las muestras de Na₂B₄O₇.

En la Figura 64 se ofrece la señal de RPE de una muestra de

Li2B407-M5699

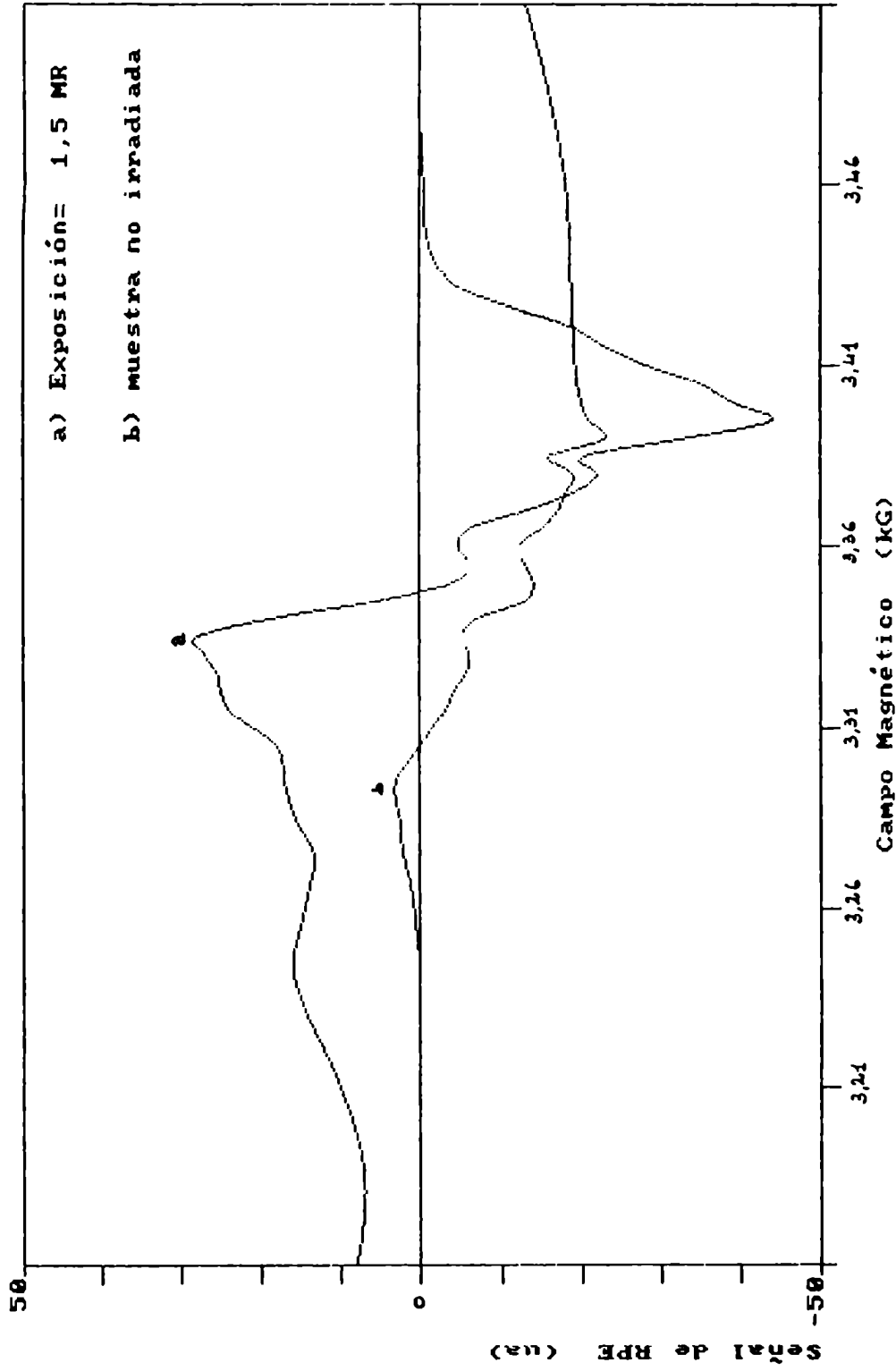


Figura 62: Li2B407-M5699. Señal de RPE, banda X. a) señal de muestra expuesta a 1,5 MR de Co-60. b) señal de muestra no irradiada.

Li2B407-M5699

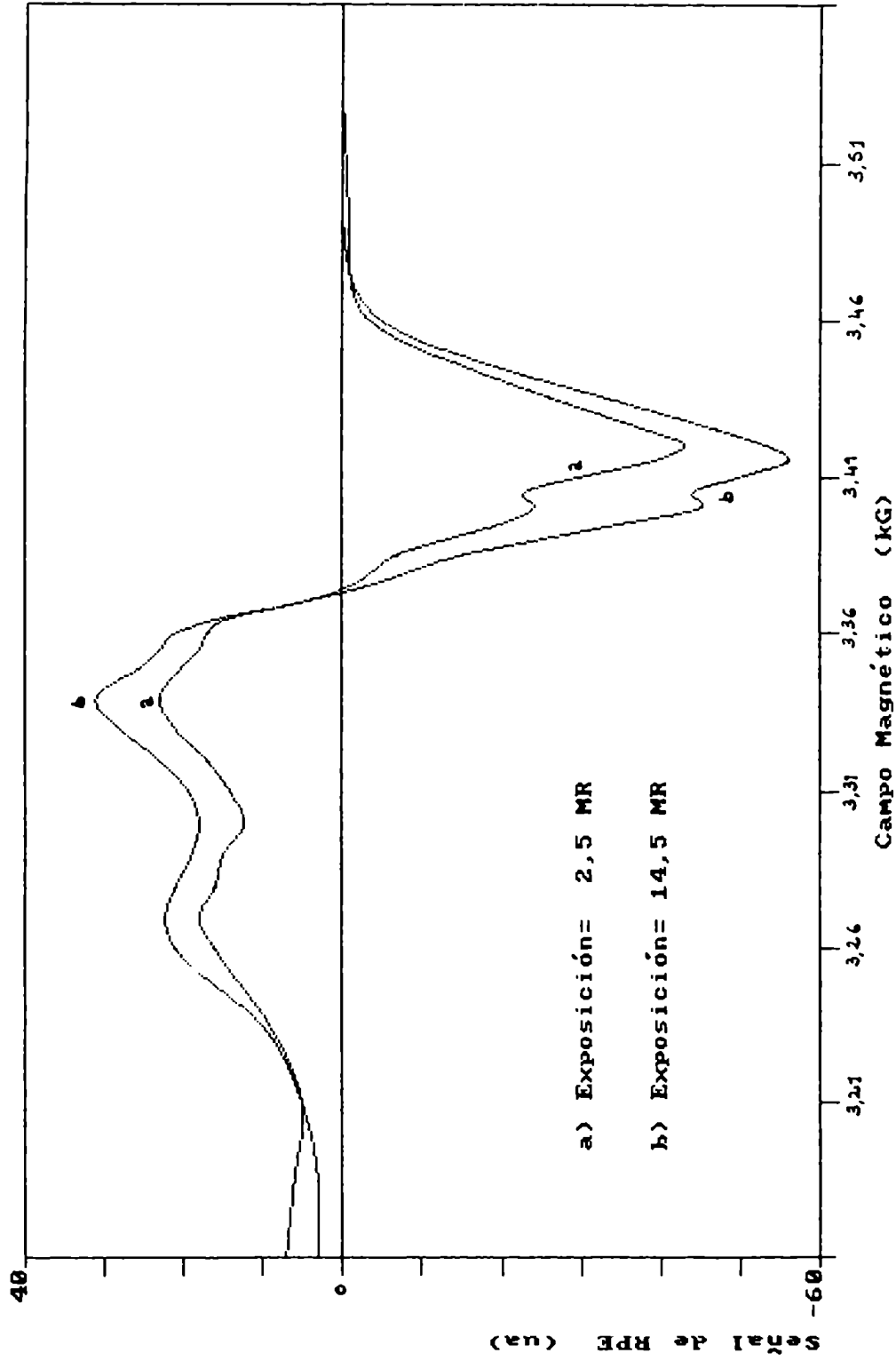


Figura 63: Li2B407-M5699. Señal de RPE, banda X. a) señal de muestra expuesta a 2,5 MR. b) señal de muestra expuesta a 14,6 MR.

Li2B407-M5699

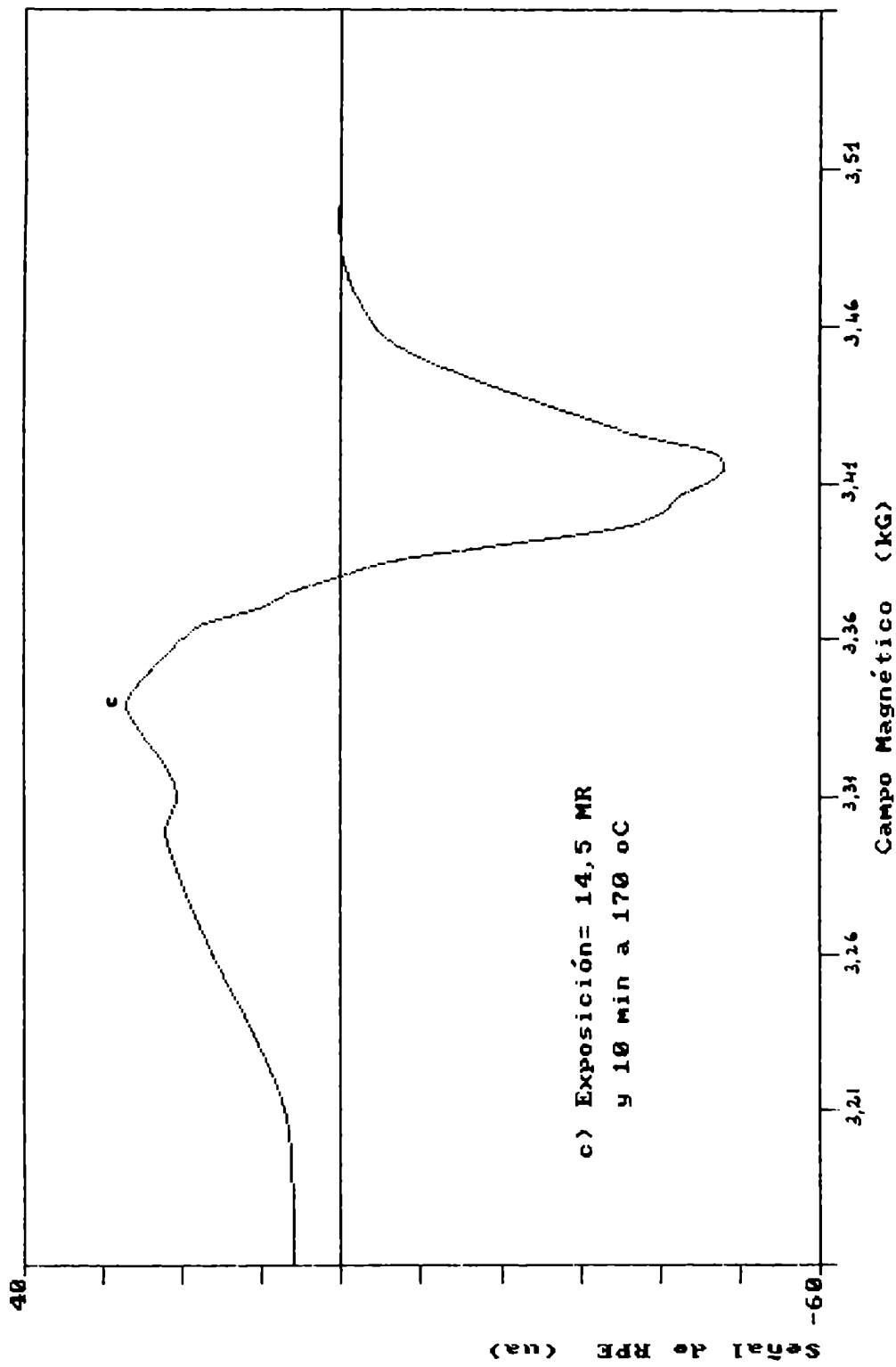


Figura 63: Li2B407-M5699. Señal de RPE, banda X. c) señal de muestra expuesta a 14,6 MR con tratamiento térmico de 10 min a 170 °C posterior y previa evaluación.

Li2B407-Harshaw

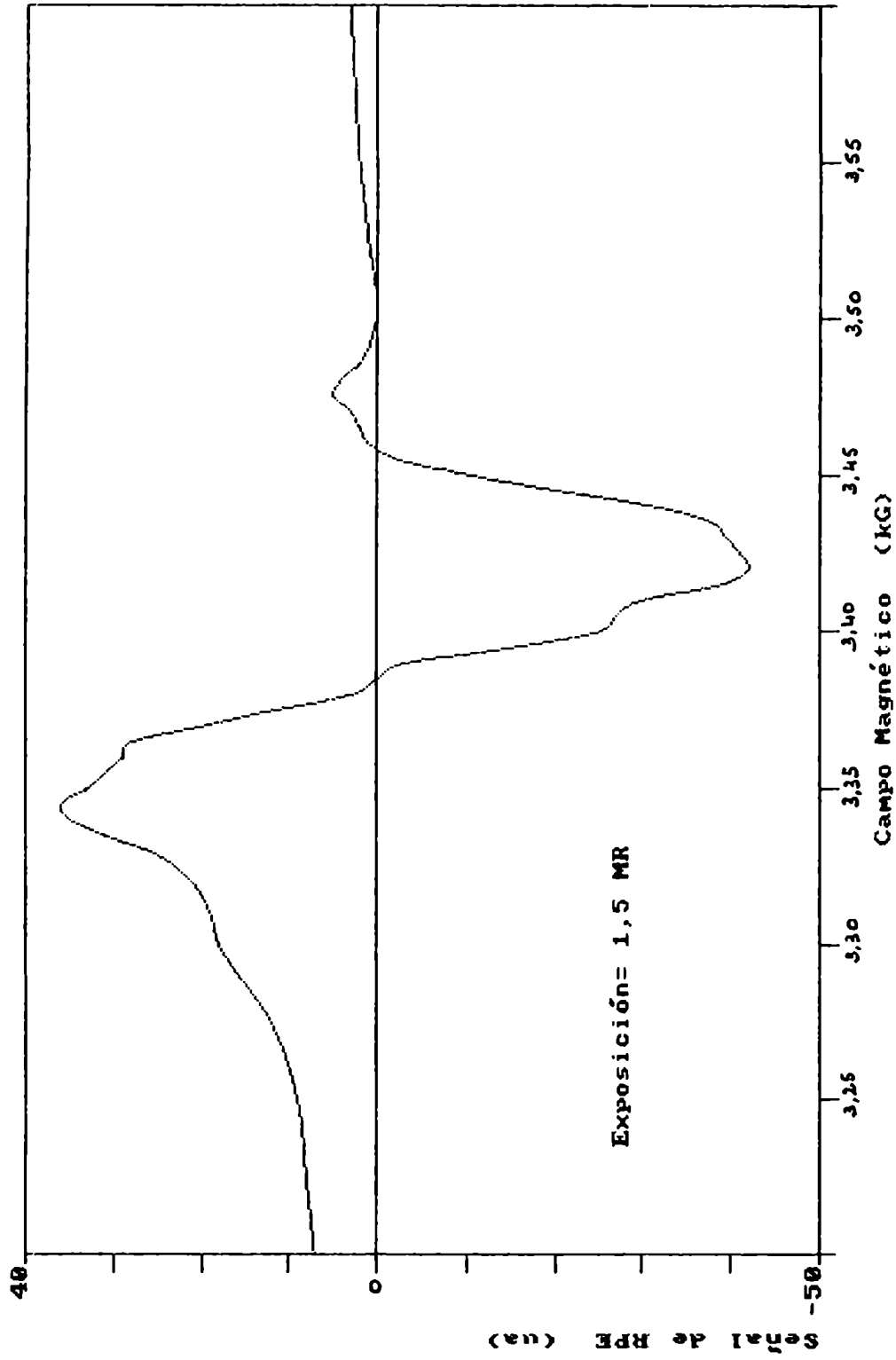


Figura 64: Li2B407-Harshaw (TLD-700). Señal de RPE, banda X. exposición de 1,5 MR.

Li₂B₄O₇, provista por la firma Harshaw, que contiene del orden de 6 000 ppm de Mn²⁺ .

Se puede apreciar que la señal es cualitativamente similar a la dada por las muestras de Li₂B₄O₇-M5699; sin embargo, tiene mas similitud con el espectro que da una muestra en estado policristalino de estequiometria $x=0,5$ medida por SOOK(6).

Es posible que la muestra Harshaw no sea de estequiometria $x=0,33$ y contenga una concentración de óxido de litio mayor. La firma lo provee como detector de radiaciones ionizantes; y está comprobado que la eficiencia TL más alta se obtiene para una concentración molar de Mn²⁺ de 0,2 , una relación de óxidos del tipo 1:1 y el compuesto final en estado policristalino (58).

Además de esta señal, se encontró una componente extendida a lo largo de unos 500 G y de muy poca intensidad. La amplitud y la forma coincide con la conocida señal del Mn²⁺ observada por muchos autores, como por ejemplo SHEARER(54).

3.5.5 ESPECTRO DE RPE DEL COMPUESTO SrB₄O₇.

La Figura 65 ofrece la señal de RPE dada por una muestra de SrB₄O₇, preparada en forma de polvo anhidro, a partir de drogas de calidad pa y expuesta a 1,5 MR. Esta señal es similar a la medida por TAYLOR(77) con una muestra en estado policristalino. La señal de RPE, para un mismo valor de exposición, es más intensa que la dada por los otros compuestos analizados.

También en este caso el espectro está compuesto por una señal estrecha, sin estructura e intensa, que está superpuesta a una señal más extendida, con estructura fina y de menor intensidad o amplitud. La cantidad de líneas es mayor que cuatro. En ese sentido, el espectro del SrB₄O₇ concuerda más con los espectros dados por el Li₂B₄O₇ que con los medidos con Na₂B₄O₇. Este hecho es compatible con la cantidad de grupos B₀₄ que poseen cada uno de los compuestos.

3.5.6 VARIACION DE LA SEÑAL DE RPE CON LA TEMPERATURA, METODO DE DECAIMIENTOS PARCIALES

En la Figura 66 se presentan los espectros remanentes luego de que una misma muestra de Na₂B₄O₇-M6306 se tratara con calentamientos sucesivos de 10 minutos cada uno, cada 20 °C entre 80 °C y 240 °C (45).

En la Figura 67 se han graficado las áreas correspondientes a los espectros presentados en la Figura 66 en función de la

SrB407

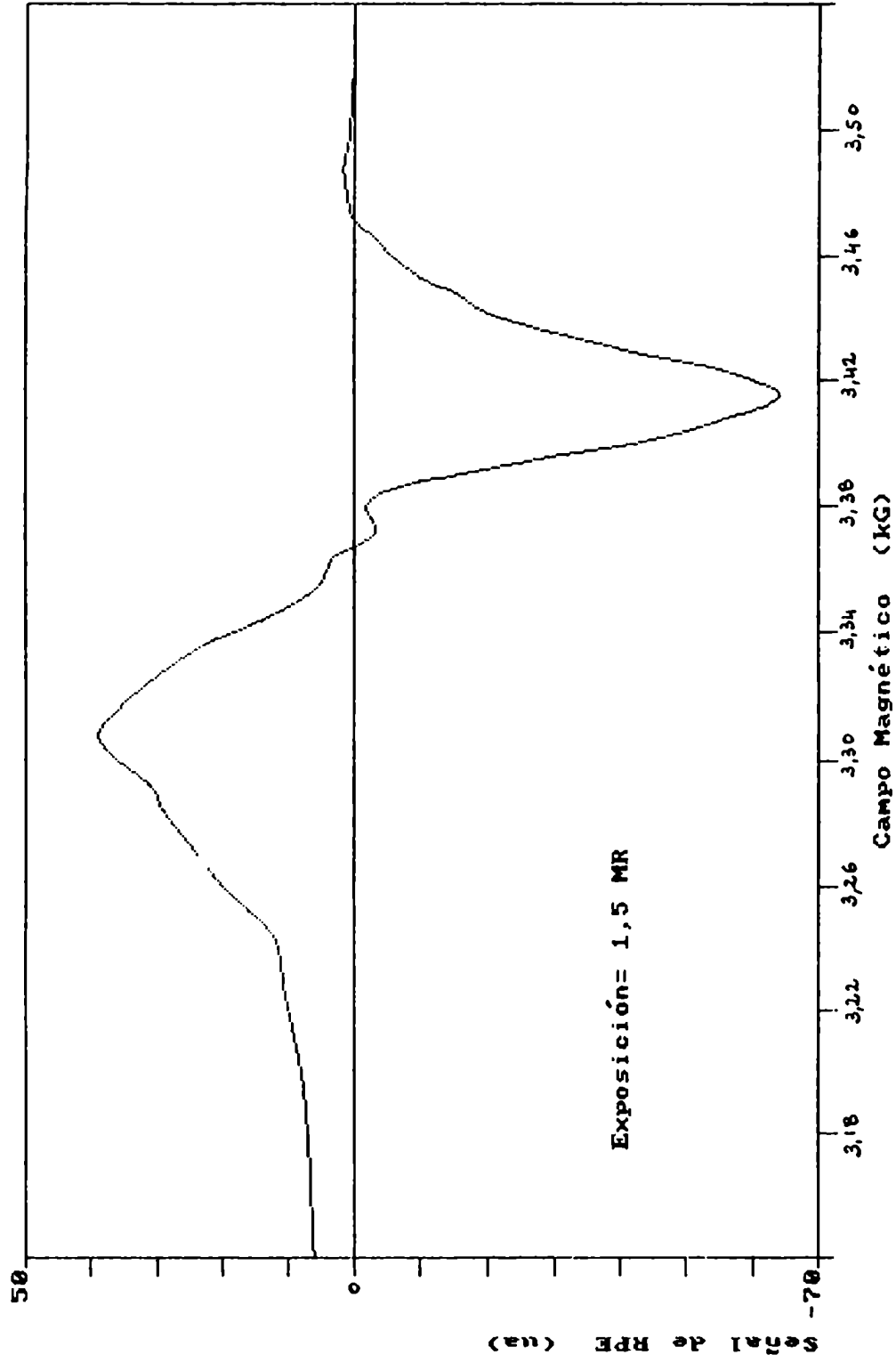


Figura 65: SrB407 preparado. Señal de RPE, banda X. Muestra expuesta a 1,5 MR.

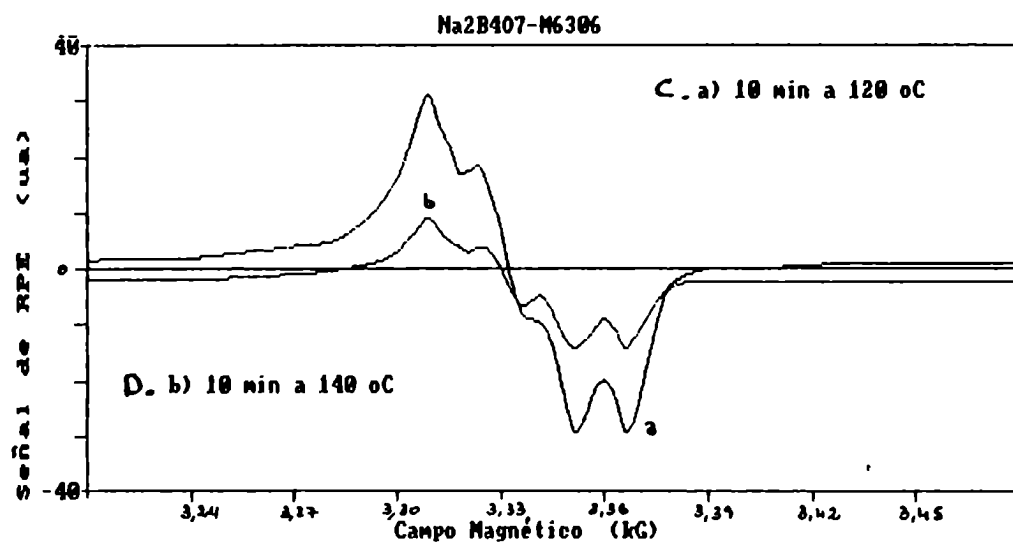
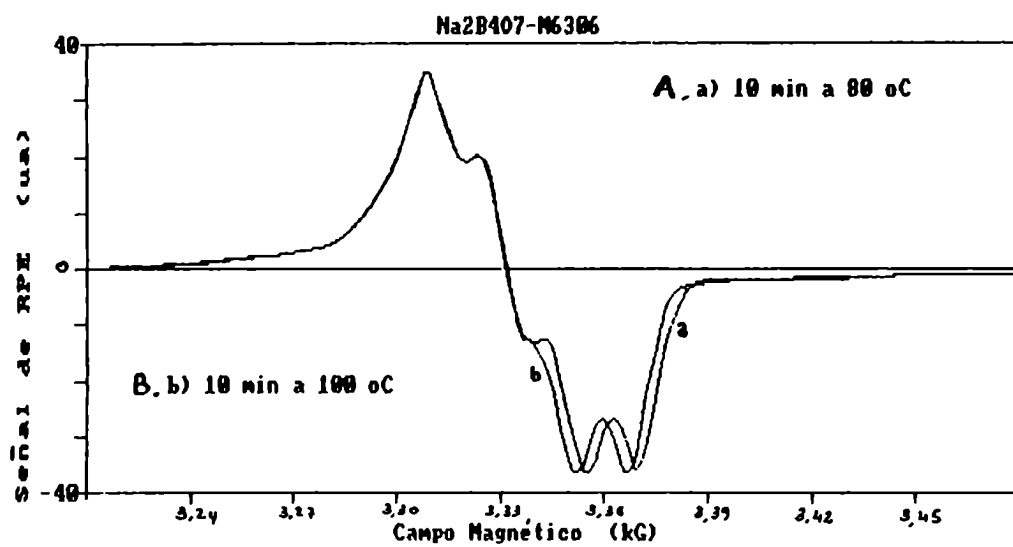


Figura 66: Na₂B₄O₇-M6306. Señal de RPE, banda X. Espectros de RPE obtenidos luego de someter a una misma muestra a sucesivos calentamientos a valores de temperatura crecientes, durante 10 min. Se evaluaron a temperatura ambiente. A) 80 °C. B) 100 °C. C) 120 °C. D) 140 °C.

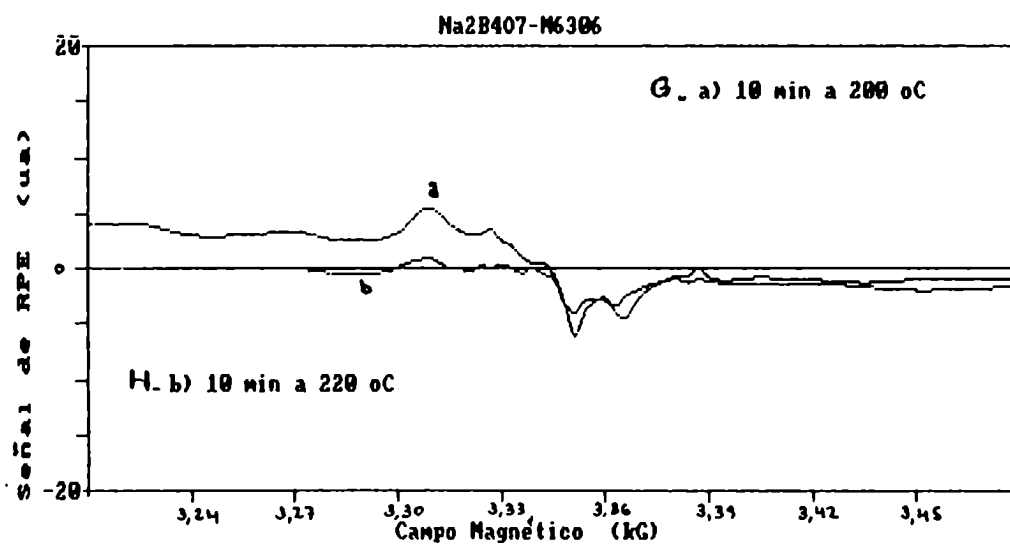
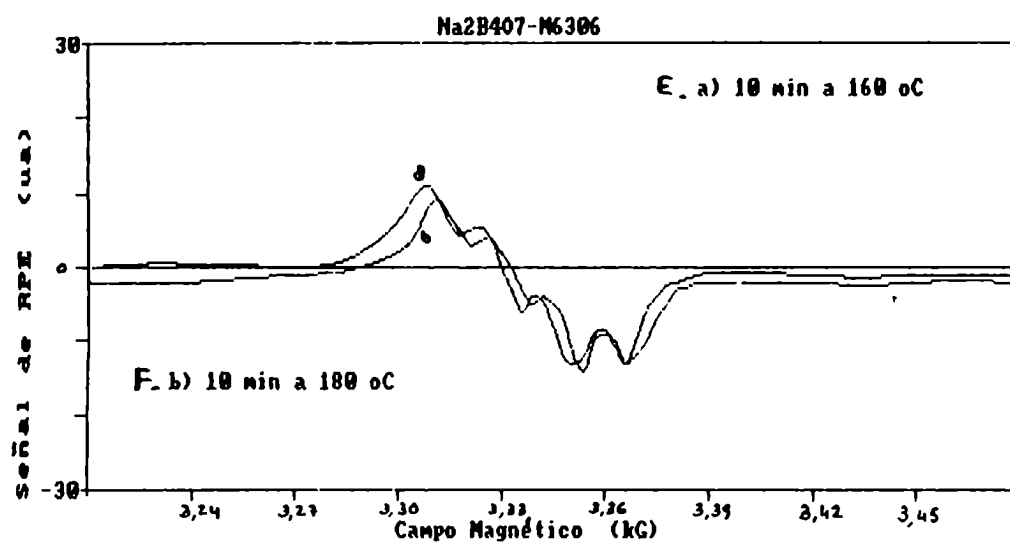


Figura 66: Na2B4O7-M6306. Señal de RPE, banda X. Espectros de RPE obtenidos luego de someter a una misma muestra a sucesivos calentamientos a valores de temperatura crecientes, durante 10 min. Se evaluaron a temperatura ambiente. E) 160°C. F) 180 °C. G) 200 °C. H) 220 °C.

Na2B4O7-M6306: señal de RPE, variación isocrónica

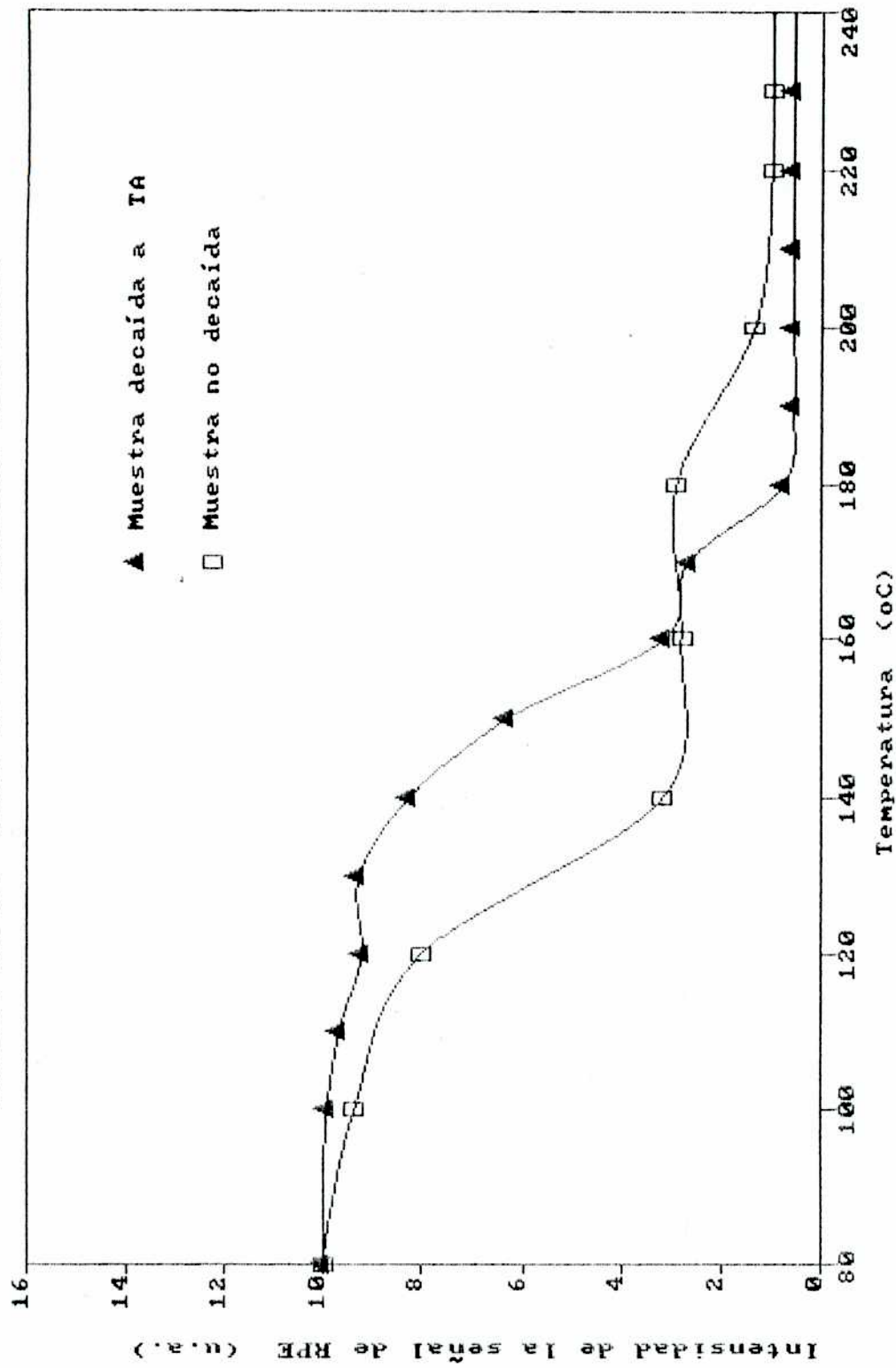


Figura 67: Na2B4O7-M6306. Variación de la intensidad de la señal de RPE luego de sucesivos calentamientos de una misma muestra (como en la Figura 66). Las mediciones se realizaron a distintos tiempos de finalizada la irradiación.

temperatura de decaimiento. Se realizó para una muestra evaluada a un tiempo muy próximo a la finalización de la irradiación y para otra decaída durante 15 días a TA. Las muestras se irradiaron a 1,5 MR. De estas curvas, se puede destacar que :

* La señal se mantiene prácticamente invariable hasta los 120 °C-140 °C.

* Alrededor de los 140 °C-150 °C decae en un 75 %, pero sin cambiar de forma.

* Entre los 180 °C-190 °C decae nuevamente, quedando sólo una señal residual de una sola línea asimétrica sin estructura fina aparente. Esta señal no desaparece aunque se mantenga la muestra durante tres horas a 450 °C. Corresponde a la misma señal observada por otros autores en muestras vítreas de B2O3 y sistemas $x\text{MO}(1-x)\text{B2O3}$, inclusive para muestras enriquecidas con B10. No se observaron variaciones relacionadas con esta señal durante el proceso de decaimiento para temperaturas menores que 250 °C.

* En las muestras evaluadas a un tiempo distinto de finalizada la irradiación, se ha observado un corrimiento en temperatura de los escalones de desactivación del orden de 20 °C. El corrimiento se da en distinto sentido para cada uno de los escalones.

En relación al Li2B4O7-M5699, se encontraron también dos escalones de desactivación: uno a 150 °C y otro 280 °C. El espectro de RPE tampoco cambia de forma con el aumento de la temperatura.

La curva de desactivación de centros PR del Li2B4O7 no es tan abrupta como la observada con el Na2B4O7. En el primer escalón, la señal decae del orden del 40 % y en el segundo del orden del 30 % .

No se ha podido realizar con el B2O3 el análisis de decaimiento parcial de la señal de RPE debido a su higroscopía y a que la señal disminuye muy rápidamente con el aumento de la temperatura.

Es importante resaltar el hecho de que la señal de RPE no modifica la forma en los sucesivos calentamientos.

Por otra parte, se han observado cambios en función de la exposición y el tratamiento térmico sufridos por las muestras, indicando la presencia de más de un tipo de centro PR (centros BOHC). Estos hechos no estarían en contradicción si se acepta que la señal observada es el efecto de las cantidades relativas de cada uno de los distintos centros PR, fijados por el valor de la exposición y por la estructura.

Para altos valores de exposición se modifica el comportamiento, puesto que el cambio de forma del espectro para una irradiación de 14,5 MR indica que comienza a predominar alguno de los centros. Para el caso del Na2B4O7-M6306, cuando se realiza el tratamiento térmico se revierte la situación; no ocurre lo mismo con los restantes compuestos analizados.

Se intentó realizar determinaciones de decaimiento isotérmico. Los resultados no fueron tenidos en cuenta, puesto que para medir la señal de RPE se debía enfriar la muestra hasta TA resultando, en definitiva, un proceso que no era isotérmico sino una serie de calentamientos y enfriamientos sucesivos. De todos modos, estas evaluaciones permitieron comprobar que las curvas de decaimiento - medidas de ese modo - no se podían ajustar con un sólo tipo de centro. Este hecho coincide con lo obtenido en decaimientos isotérmicos medidos por TL.

3.5.7 CORRELACION ENTRE LAS SEÑALES DE TL Y RPE EN MUESTRAS DE Na₂B₄O₇-M6306.

Las mediciones de TL y RPE con muestras de Na₂B₄O₇-M6306 coinciden en indicar la existencia de una correlación entre estos fenómenos.

Tanto la señal TL como la de RPE aparecen sólo después de someter las muestras a la radiación ionizante, y las intensidades de las respectivas señales aumentan con el incremento de la excitación. La disminución de la señal de RPE con dos escalones de desactivación ocurre en el mismo rango de temperaturas en el que aparecen los máximos de la curva glow.

La magnitud de la variación de los escalones de desactivación, tanto en Na₂B₄O₇-M6306 como en Li₂B₄O₇-M5699, son compatibles con la relación de intensidades existente entre el máximo MII y el MI en las respectivas curvas glow.

Puesto que el valor de B_0 correspondiente al método de decaimientos parciales era de 2 °C/min y las velocidades de calentamiento utilizadas para obtener las curvas glow eran mayores que B_0 , los centros PR sólo podrían estar relacionados con la región de la curva glow correspondiente a temperaturas mayores que la de los escalones de desactivación de los centros PR - o sea, para $T > 145$ °C (45).

Por otra parte, la existencia, de un "plato" entre los dos escalones de desactivación indica que no pueden estar relacionados con el mismo tramo de curva glow.

Para el Na₂B₄O₇-M6306, estos hechos determinan que los centros PR podrían estar únicamente relacionados con:

a) Escalón de desactivación que aparece en 145 °C, con el tramo de mayor temperatura del máximo MI (del orden de 170 °C) y escalón de desactivación de 180 °C con el máximo MII.

b) Ambos escalones de desactivación relacionados con el máximo MII.

c) Escalón de desactivación de 145 °C con el máximo MII, y el restante no relacionado con el proceso TL.

Se analizarán, a continuación, las tres posibilidades.

* El análisis de decaimientos parciales aporta información sobre el tipo de cinética que gobierna los procesos de desactivación. Asumiendo un decaimiento con cinética C1, se puede obtener la siguiente relación entre la intensidad de la señal de RPE y los parámetros de las trampas que se desactivan:

$$\ln(-\ln(I_2/I_1)) = \ln(s.t_0) - (E/k)/T \quad \langle 27 \rangle$$

donde

I1= intensidad anterior del calentamiento a la temperatura T.
I2= intensidad remanente luego del calentamiento a T.
t0= tiempo de permanencia a la temperatura T.

Si la hipótesis es correcta, graficando la expresión <26> se obtiene una recta de pendiente E/k. En la Figura 68 se presenta ese gráfico para el primer escalón de desactivación de la Figura 67. Se calculó una energía de activación de 1,12 eV y un factor de frecuencia de 6×10^9 1/s. Estos valores son típicos del máximo de la curva glow identificado como MII para el Na2B4O7-M6306. No se ha podido realizar el mismo análisis con el segundo escalón, debido al error involucrado al tomar ese tramo de la curva.

* La Figura 69 muestra curvas glow tomadas en las siguientes condiciones experimentales:

- Se irradiaron muestras de Na2B4O7 a un valor de exposición de 2 MR y se depositaron luego en un desecador para que se produjera un decaimiento a TA en ambiente controlado.
- Con parte de las muestras, se efectuaron mediciones de TL y RPE en forma inmediata.
- Las restantes mediciones se efectuar luego de haber transcurrido 2 meses de finalizada la irradiación.

La Figura 69a corresponde a la lectura de la muestra decaída. La Figura 69b es la curva glow tomada luego de que la muestra fuera tratada térmicamente por 10 minutos a 100 °C. Por último, la Figura 69c corresponde a una muestra tratada por 10 minutos a 170 °C.

Todas las curvas glow se tomaron con una velocidad de calentamiento de 250 °C/min.

En relación a estas curvas se puede indicar que :

- En la Figura 69a se observa que el máximo MI está prácticamente decaído y que sólo quedaría parte de la componente de mayor temperatura (del orden de 170 °C).

Na2B4O7-M6306: señal de RPE, variación isocrónica

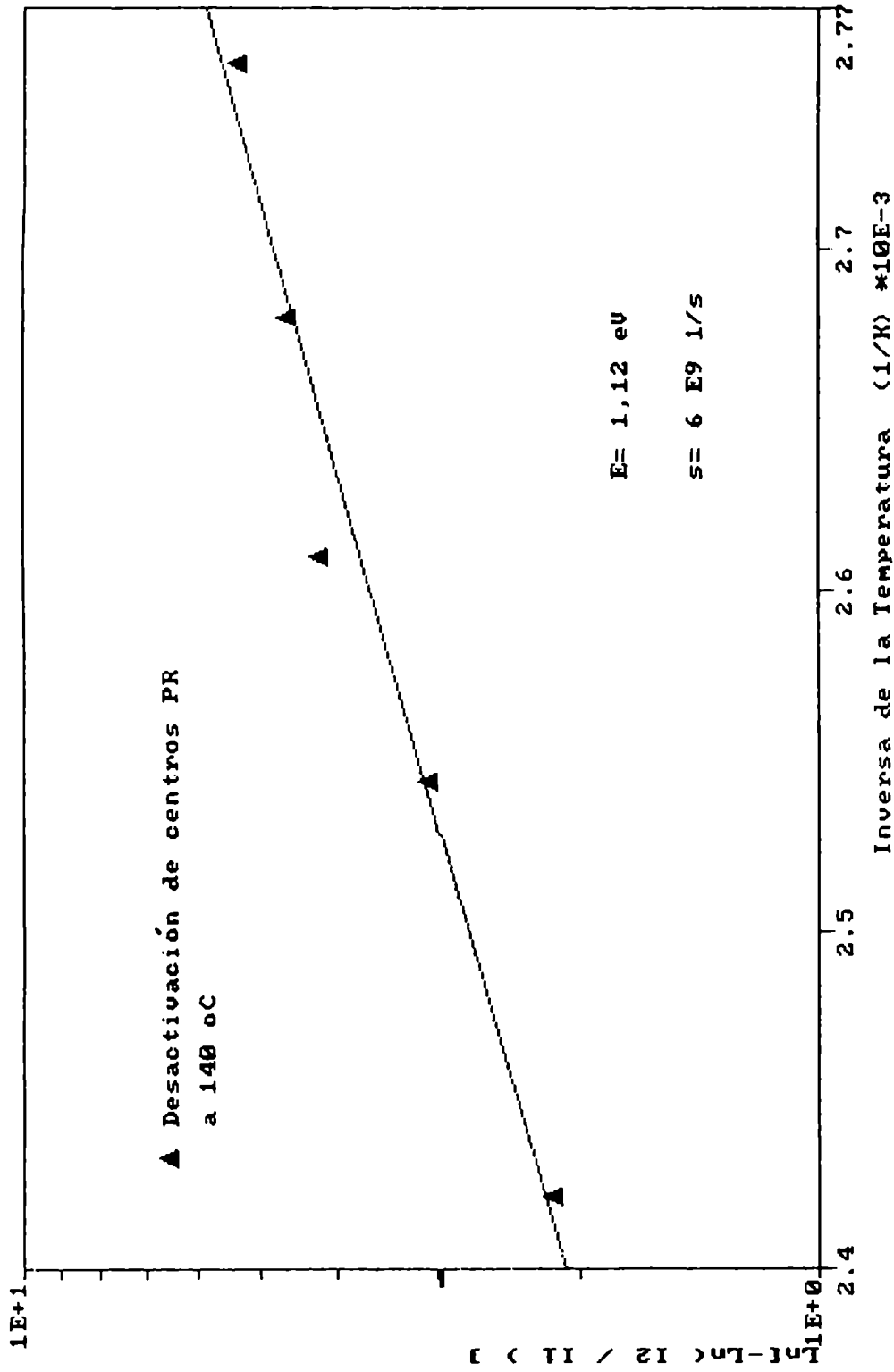


Figura 68: Na2B4O7-M6306. Desactivación de centros PR con la temperatura, se corresponde con la disminución de la señal de RPE en la zona de menor temperatura de la Figura 67.

Na2B4O7-M6306: señal TL, 60 días de la irradiación

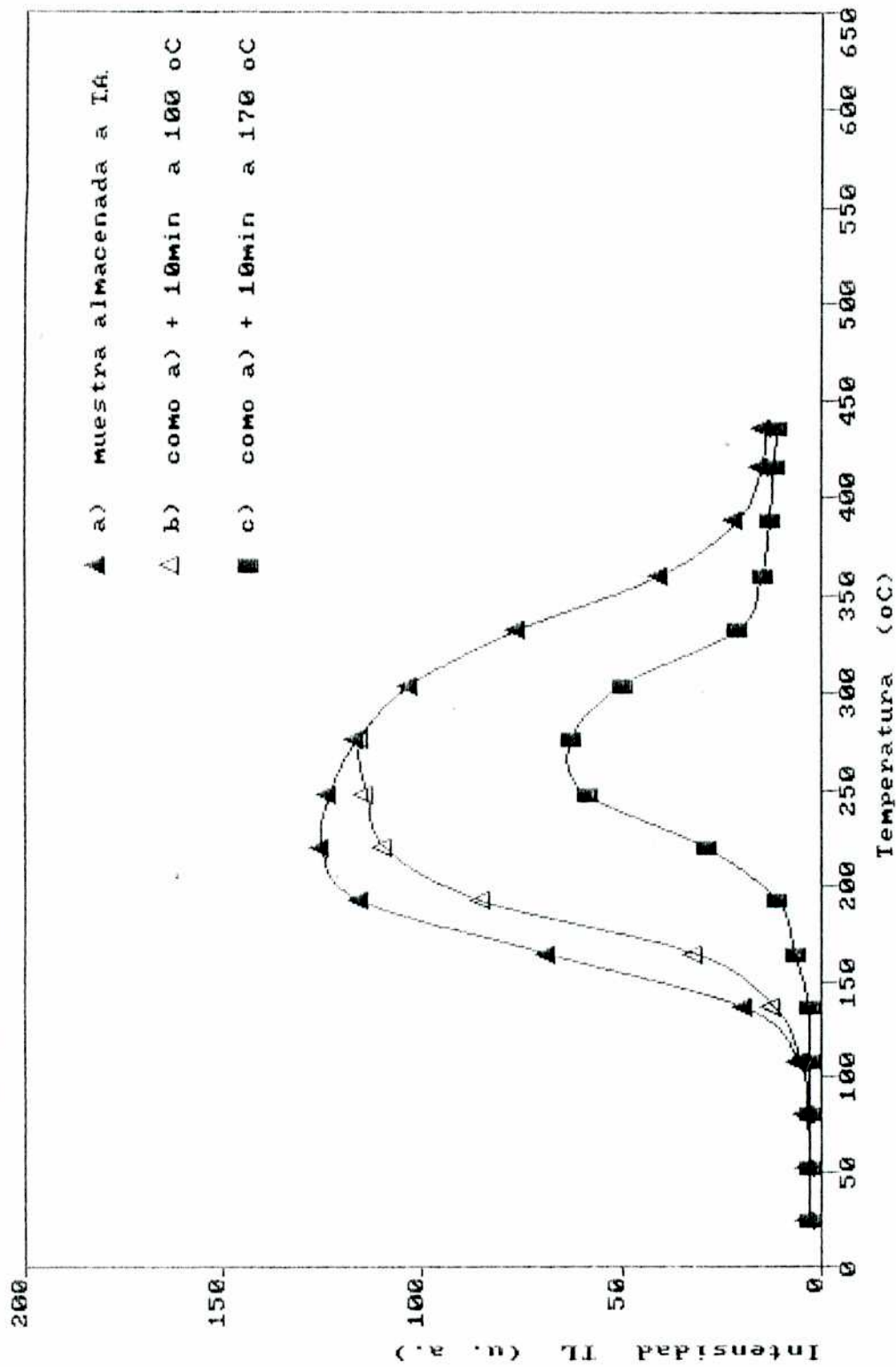


Figura 69: Na2B4O7-M6306. Curvas glow de muestras almacenadas 2 meses a TA. a) Sin tratamiento térmico previa lectura. b) Con tratamiento térmico de 10 min a 100 °C. c) Con tratamiento térmico de 10 min a 170 °C.

-La Figura 69b muestra que el tratamiento a 100 °C ha disminuido en parte la intensidad de la señal, pero que no se produjo un cambio muy importante en la forma de la curva glow.

- En la Figura 69c es evidente que sólo queda parte del máximo MII, afectado por el tratamiento térmico.

Se realizaron mediciones de RPE con estas muestras. La Figura 70a presenta el espectro de RPE de la muestra no tratada térmicamente, y se corresponde con la curva glow mostrada en la Figura 69a.

La Figura 70b es la señal de la muestra tratada a 100 °C por 10 minutos. Se corresponde con la curva glow de la Figura 69b.

La Figura 70c es el espectro de la muestra tratada a 170 °C por 10 minutos. Se corresponde con la curva glow de la Figura 69c.

A partir de estas mediciones, se concluye:

1- La comparación de las curvas glow medidas en forma inmediata a la finalización de la irradiación y a los dos meses de la misma indican que la intensidad TL disminuyó, desapareciendo el máximo MI, y que el máximo MII también perdió intensidad.

2- Las mediciones equivalentes de la señal de RPE no sufrieron cambios significativos.

3- El máximo MII estaría correlacionado con la señal de RPE, puesto que - siendo el único máximo que sobrevive luego del decaimiento a TA y posterior tratamiento térmico - aún se observa señal de RPE.

* En la Figura 6 (ver 2.4) se puede observar que la simulación numérica de la desactivación de dos centros trampa TL, cuyas energías de activación y factores de frecuencia son representativos de los máximos MI y MII, produjo una curva de desactivación con un "plato" que tan solo se insinúa. Esto no concuerda con lo observado en la Figura 67, en donde el "plato" se produce en forma pronunciada.

* Si se analizan las curvas de decaimientos parciales para muestras no decaídas y decaídas a TA mostradas en la Figura 67, se puede inferir que :

- El escalón de desactivación que se daba en 145 °C en las muestras no decaídas, se traslada unos 20 °C en más.

Este hecho es compatible con el decaimiento de los máximos de la curva glow del Na₂B₄O₇-M₆SiO₆. La pérdida de información de los tramos de menor temperatura de los máximos hace que aparezca un "retardo" en temperatura al desactivar los centros PR.

- Por el contrario, el segundo escalón de desactivación de centros PR se traslada también del orden de 20 °C pero a temperaturas menores. Este hecho es incompatible con un proceso TL.

Na2B4O7-M6306

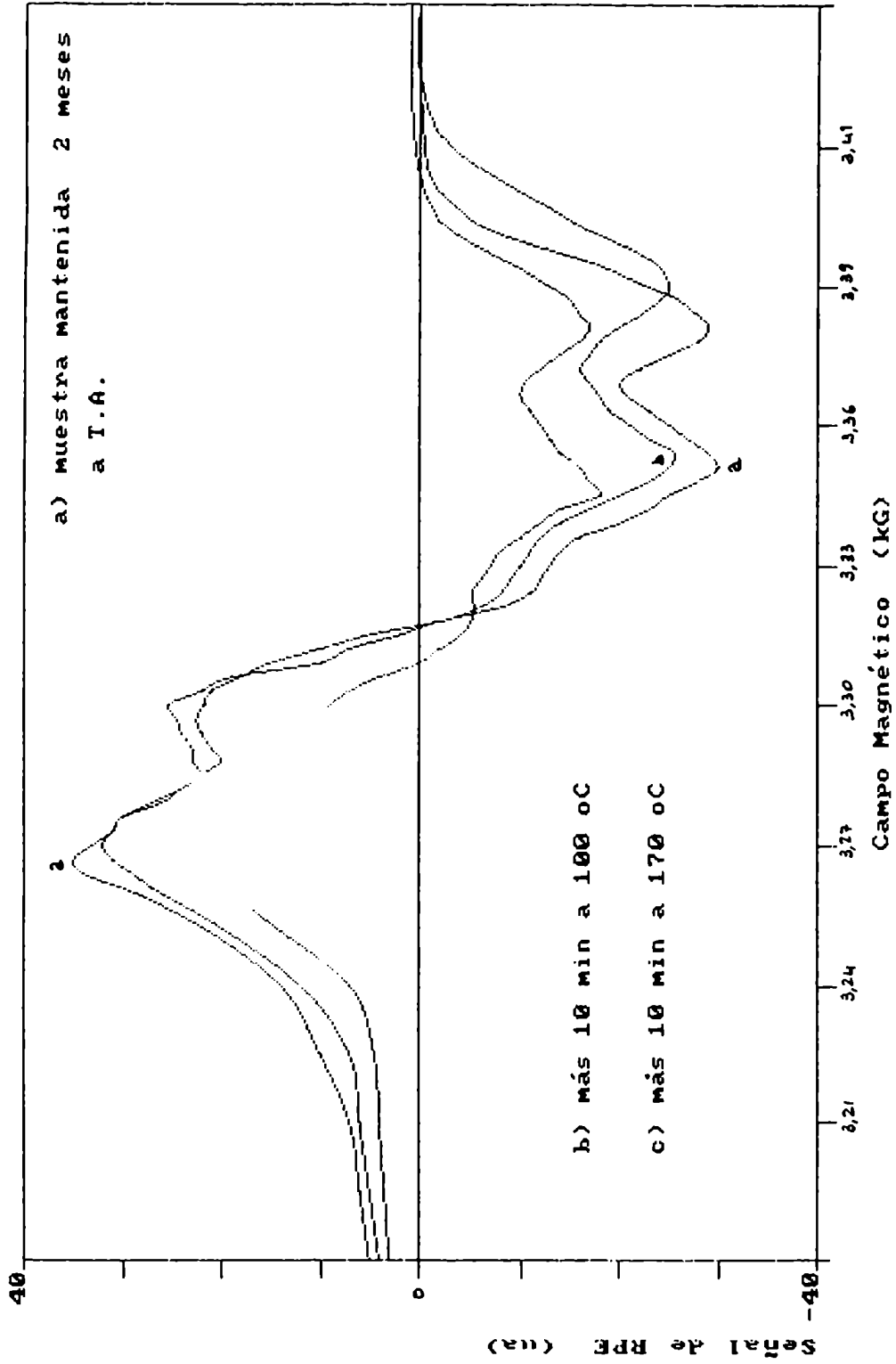


Figura 70: Na₂B₄O₇-M6306. Señal de RPE, banda X. a) Sin tratamiento térmico previa evaluación. b) Con tratamiento térmico de 10 min a 100 °C. c) Con tratamiento térmico de 10 min a 170 °C. Se corresponde con las muestras utilizadas para obtener la Figura 69.

- Las curvas glow de muestras decaídas a TA (Figura 69) indican que el máximo MI prácticamente ha desaparecido. Si alguno de los escalones de desactivación estuviera relacionado con este máximo, en la desactivación de centros PR de las muestras decaídas (Figura 67) tendría que cambiar la magnitud de la desactivación para cada escalón. En otras palabras: puesto que en el método de decaimientos parciales se normaliza a la muestra no tratada térmicamente, el "plato" entre ambos escalones tendría que aparecer a valores superiores que el "plato" que se observa en las muestras no decaídas. Esto, en cambio, no ocurre e indicaría que ambos escalones estarían relacionados con el máximo MII.

- La magnitud de la desactivación observada en la Figura 67 para el primer y segundo escalón no tiene relación con las intensidades observadas en 170 °C (MI) y 220 °C (MII), tanto en las curvas glow como en las curvas de emisión espectral para esas temperaturas. 1*

Finalmente, se indica que la señal de RPE remanente luego del tratamiento térmico a más de 250 °C está relacionada con defectos PR formados por oxígenos intersticiales. Estos defectos podrían actuar como centros trampa de huecos en muestras irradiadas a TA. A su vez, estos centros se podrían relacionar con la primera parte de la curva glow y con la componente de menor longitud de onda de la banda BI. Pero ello contradice lo observado en el análisis de muestras de Na₂B₄O₇ reutilizadas, en donde por un lado aumenta la cantidad de oxígenos intersticiales generados por el tratamiento térmico y la radiación, y por otro se observa una disminución de longitudes de onda menores que 350 nm mientras que el máximo MI permanece invariable en intensidad, pese al aumento de las bandas BII y BIII.

Se concluye entonces que :

* La señal de RPE remanente luego del tratamiento térmico a más de 250 °C no está relacionada con el proceso TL.

* El primer escalón de desactivación que aparece a una temperatura del orden de 145 °C está relacionado con el máximo MII. Esto indica que los centros PR con señal tipo BOHC están correlacionados con los procesos de recombinación de portadores de carga que generan al máximo MII.

1* Se podría suponer algún efecto de quenching por temperatura, pero ese fenómeno no sería muy importante para este tipo de materiales a temperaturas de 170 °C (54).

* La existencia del "plato" entre los dos escalones de desactivación indica que el segundo escalón no se correspondería con el proceso TL, salvo que estuviera relacionado con la última parte del máximo MII. Sin embargo, ello se contradice con el corrimiento observado en la Figura 67 para el segundo escalón en muestras decaídas.

Finalmente, se indica que para el Li₂B₄O₇-M5699 la relación entre los escalones de desactivación y los picos glow es similar para el primer escalón, quedando la posibilidad de que el segundo escalón esté o no relacionado con el máximo glow identificado como MIII en su curva glow.

Estos resultados son compatibles con las conclusiones obtenidas en 3.2.5, allí se indicó que los máximos MI y MII se podían observar en todos los compuestos analizados. Se concluyó que tanto las unidades estructurales básicas como los procesos cinéticos que generaban a los picos glow podían ser comunes a todos los compuestos. Las mediciones de correlación TL-RPE aportan resultados que refuerzan esa conclusión.

3.5.8 ANALISIS DE LA ESTABILIDAD DE LOS CENTROS PR.

Los vidrios borados con agregado de óxidos alcalinos, en la configuración estructural de equilibrio y a una dada concentración de esos óxidos, poseen una cantidad de unidades conteniendo átomos de boro en coordinación 4 (N4) y oxígenos no puente (X) dada por las expresiones <13> y <14>.

El aumento de N4 con la concentración es mas atenuado que el que experimenta X (Figura 9). Una idea de ello es que para valores de concentración de óxido alcalino entre 0,2 y 0,5 , el valor de N4 es de 0,22 , llega a un máximo de 0,38 y decrece, mientras que X crece de 0,02 a 0,72 .

Todas las determinaciones realizadas en esta tesis se efectuaron utilizando compuestos con una concentración de óxido alcalino de $x = 0,33$ - salvo el caso del B2O3, que se correspondería con $x = 0$.

SHEARER(54) realizó mediciones de las señales de TL y de RPE utilizando muestras vítreas del tipo $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ con el valor de x comprendido entre 0 y 0,5 . A partir de los resultados de su trabajo, se pueden extraer conclusiones respecto de la estabilidad de la señal TL-RPE y la sensibilidad TL en función de la concentración de óxido alcalino.

En la Tabla 9 se describe la estabilidad de la señal de RPE junto con los valores de N4 y X para cada concentración. Se ordenaron las concentraciones en el sentido decreciente de la estabilidad de la señal. Se puede apreciar que la estabilidad decrece con el aumento de la concentración.

Tabla 9:

Estabilidad de la señal de RPE en función de la concentración de óxido de litio en muestras vítreas del tipo $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$. Las concentraciones se ordenaron en el sentido decreciente de la estabilidad. (54)

CONCENTRACION DE Li_2O (x)	GRUPOS B04 (N4)	GRUPOS con Onp (X)	N4/X
0,16	0,160	0,007	22,80
0,20	0,230	0,020	11,50
0,25	0,290	0,040	7,25
0,33	0,375	0,125	3,00
0,50	0,280	0,720	0,38

La estabilidad disminuye con el aumento de N4 y X, pero también lo hace con la disminución del cociente N4/X . Si se tiene en cuenta la variación de las magnitudes N4 y X , se verá que, mientras la primera cambia en un factor del orden de 2, X varía casi un factor 100 cuando la concentración de óxido alcalino varía entre 0,16 y 0,5 . Puesto que la cantidad de grupos B04 no experimenta una variación muy significativa, el cambio del cociente N4/X se debe esencialmente a la pronunciada diferencia que se da con X para cada valor de la concentración. Por otra parte, si el efecto dependiera de N4, para un valor de x=0,5 se tiene la misma cantidad N4 que para x=0,25 y, pese a ello, el compuesto con mayor concentración de oxígenos no puente (x=0,5) es menos estable. Se puede inferir, entonces, que la estabilidad de la señal de RPE depende en forma inversamente proporcional con la cantidad de oxígenos no puente.

En la Tabla 10 se presenta el comportamiento de la sensibilidad TL (cantidad de centros TL) en función de la concentración de óxido alcalino. Se ordenó en el sentido decreciente de la señal.

Tabla 10:

Sensibilidad TL en función de la concentración de Li2O, para el sistema vítreo $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (54).

CONCENTRACION DE Li2O (x)	GRUPOS B04 (N4)	GRUPOS CON Onp (X)	N4/X
0,33	0,375	0,125	3,00
0,25	0,290	0,040	7,25
0,50	0,280	0,720	0,38
0,20	0,230	0,020	11,50
0,16	0,160	0,007	22,80

De esta tabla se puede inferir que la sensibilidad TL decrece con la disminución de los grupos B04; es decir, es directamente proporcional a la magnitud N4 . La sensibilidad depende de la cantidad existente de estos grupos, puesto que para x=0,25 y x=0,50 la cantidad de grupos B04 es similar pero el valor de X es de 0,04 y 0,72 , respectivamente.

Veamos que ocurre cuando se mantiene la concentración en un valor fijo (x=0,33) y se modifica el catión. La teoría estructural de los vidrios indica que, en promedio, a concentración x0 habrá una cantidad de unidades B04 y oxígenos

no puente similar en todos los sistemas $x\text{MO}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ para M correspondiendo a cualquier catión alcalino. En particular, para $x=0,33$ los valores son: $N_4=0,375$ y $X=0,125$.

Las mediciones realizadas en esta tesis indican que la sensibilidad TL y RPE, así como la estabilidad TL a temperatura ambiente, responde al siguiente ordenamiento (en orden decreciente para ambas señales): SrB_4O_7 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y B_2O_3 . Se puede inferir que a mayor tamaño del catión utilizado, se observa una mayor sensibilidad TL y RPE, y una mayor estabilidad de la señal TL a temperatura ambiente.

Muy posiblemente, este comportamiento está relacionado con el tipo de estructura que rodea a los centros TL-PR en cada uno de los compuestos. El cambio de catión, podría estabilizar el sistema de centros, preservándose así la información almacenada por el fósforo.

Del análisis de la información aportada por el trabajo de SHEARER(54) y de lo observado en las mediciones de TL-RPE en esta tesis, se podría concluir que:

* La estabilidad de la señal de RPE es inversamente proporcional a la magnitud X y directamente proporcional a N_4 .

* La sensibilidad y estabilidad TL es directamente proporcional al valor de N_4 .

* Para un valor de concentración de $x=0,33$, la sensibilidad TL-RPE y la estabilidad de la señal TL es directamente proporcional al tamaño del catión involucrado.

3.5.9 .COMENTARIOS SOBRE LAS MEDICIONES DE RPE

Los espectros de RPE medidos con los compuestos $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, SrB_4O_7 y B_2O_3 , todos en estado de polvo y anhidros, concuerdan con los espectros informados por otros autores para muestras en estado vítreo de estequiometría equivalente. En particular, las muestras de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ provistas por la firma Harshaw y las muestras preparadas de SrB_4O_7 dieron una señal de RPE más concordante con la dada por muestras en estado policristalino que con las obtenidas con muestras en estado amorfo. Las señales medidas se corresponden con las relacionadas con centros PR del tipo BOHC.

Las mediciones de RPE no han permitido determinar la estructura particular que se relaciona con este tipo de centro. Este hecho coincide con lo informado previamente por otros autores como por ejemplo TAYLOR(7) quien indica que la señal de 4 líneas puede relacionarse con los centros I de la Figura 55. Estos centros PR son huecos atrapados en oxígenos no puente y en oxígenos puente entre átomos de boro en coordinación 3 y 4.

En forma indirecta, analizando la información publicada por SHEARER(54) al menos para el Li₂B₄O₇, se puede indicar que la sensibilidad y estabilidad de la señal TL es directamente proporcional a la cantidad de grupos con átomos de boro en coordinación 4 e inversamente proporcional a la cantidad de oxígenos no puente.

Para el Na₂B₄O₇-M6306 se encontró que la forma de la señal, para un dado valor de exposición hasta del orden de 3 MR, no se altera con el aumento de la excitación. Tampoco es afectada su forma cuando se la trata térmicamente a distintas temperaturas.

Sin embargo, para valores de exposición mas elevados (14,6 MR) la señal se modifica de distinta manera en cada compuesto analizado; y cuando en ese caso las muestras son tratadas térmicamente, la señal vuelve a cambiar.

En el Na₂B₄O₇, la señal vuelve a formas observadas a exposiciones menores; en el Li₂B₄O₇, por el contrario, incentiva el cambio generado por la radiación.

Sumado a lo señalado precedentemente, la variación que se da en el espectro de RPE para muestras de Na₂B₄O₇ reutilizadas indica finalmente que la señal medida se corresponde con más de un centro PR del tipo BOHC.

Por otra parte, el hecho de que a determinados valores de exposición el decaimiento parcial de la señal se realice sin cambio de forma indica que la señal depende de la cantidad relativa de cada centro presente y que, en términos generales, estos centros se desactivan térmicamente por igual al interactuar con los portadores de carga de los centros TL. En consecuencia, los centros PR son utilizados como centros de recombinación.

Se ha probado que la señal tipo BOHC está relacionada con el máximo MII, tanto en el Na₂B₄O₇-M6306 como en el Li₂B₄O₇-M5699 y que los máximos glow identificados como MI no se correlacionan con la señal de RPE medida.

Estos hechos aportan evidencia a la afirmación de que estos máximos poseen el mismo origen en estos compuestos borados.

Finalmente, se indica que, salvo en las mediciones de muestras de Li₂B₄O₇:Mn (0,2% molar) provistas por la firma Harshaw, no se ha observado señal alguna relacionada con impurezas. Este hecho es concordante con la cantidad de las mismas presente en las muestras y con los distintos límites de detección que poseen las técnicas experimentales de RPE y TL.

CAPITULO 4

En este capítulo se analizan en forma global los resultados de los distintos experimentos. Las conclusiones obtenidas en cada una de las experiencias se utilizan para conformar un modelo abarcativo de todos los resultados que explica el fenómeno TL observado cuando muestras de Na₂B₄O₇-M₆306 son expuestas a radiaciones ionizantes.

4.1 MODELO ENERGETICO DEL FENOMENO TL EN EL COMPUESTO AMORFO NA₂B₄O₇-M₆306.

1-Los diagramas de difracción de Rx del compuesto Na₂B₄O₇-M₆306 en estado anhidro y amorfo medidos coinciden con los dados por muestras en estado vítreo de estequiometría equivalente. En consecuencia se justifica que los espectros de RPE medidos sean concordantes con los dados por muestras en estado vítreo.

2-La señal de RPE observada se corresponde con los centros PR tipo BOHC. Estos centros están relacionados con la emisión espectral medida para longitudes de onda mayores que 450 nm (bandas BII y BIII) y con la absorción óptica que se da para energías mayores que 2,2 eV (banda AI y parte de AII). Estos centros PR actúan como centros trampa de huecos.

3-Se probó la correlación de la señal de RPE con el tramo de curva glow identificado como máximo MII. El máximo MI no está relacionado con la señal de RPE medida.

4-La existencia de dos máximos en la curva glow (MI y MII), caracterizados por las energías de activación de 0,92 eV y 1,59 eV indican la presencia de dos tipos de centros trampa para electrones; éstos están relacionados con la absorción óptica que se da para energías menores que 2 eV (parte de la banda AII).

Los centros PR tipo AMEC actúan como trampas de electrones, la señal de RPE correspondiente no se puede medir a TA pero estos centros son estables hasta temperaturas mayores que 150 °C. Por su estabilidad térmica se corresponden con el máximo MII; se los identificará como centros E2 (1,59 eV).

No se cuenta con información para identificar el centro trampa de electrones relacionado con el máximo MI; este centro se identificará como E1 (0,92 eV).

5-Para valores de exposición menores que 3 MR la señal de RPE modifica sólo su intensidad con la exposición y decae sin cambio de forma cuando la muestra es tratada térmicamente hasta temperaturas de 250 °C. Cuando se irradia a mayores valores de exposición la señal modifica la forma; también lo hace si esas

muestras luego son tratadas térmicamente. Finalmente, las muestras reutilizadas dan espectros de RPE distintos a los dados por muestras vírgenes y similares a los espectros medidos con muestras muy expuestas. Estos hechos indican la existencia de más de un tipo de centro PR identificado como centro BOHC y que la señal resultante es producto de la contribución relativa de cada tipo de centro (Figura 55).

Puesto que estos centros PR están presentes hasta temperaturas del orden de 250 °C, su desactivación se debe a la liberación de electrones de sus trampas. Estos electrones utilizan a los centros BOHC como centros de recombinación (CR) con huecos para el proceso TL relacionado con el máximo MII de la curva glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆306.

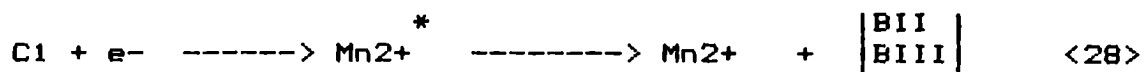
6-La composición de la emisión espectral medida para los máximos MI y MII de la curva glow del Na₂B₄O₇-M₆306, virgen o reutilizado, es similar. Este hecho indica que gran parte de los centros luminiscentes (CL) son comunes a ambos máximos glow, estando o no correlacionados con los centros PR. Significa también que los centros BOHC sólo actuarían como CR pero no como CL para generar al máximo MII.

7-La emisión espectral del fenómeno TL medida con muestras de Na₂B₄O₇-M₆306 y de Li₂B₄O₇-M₅699 también es similar. En este último compuesto está comprobado que el ión Mn²⁺ actúa como CL para la mayoría de los procesos que generan fotones TL, inclusive cuando en la matriz del fósforo se encuentra a nivel de trazas. Las características de las bandas BII y BIII en ambos compuestos son típicas de las observadas en un sinnúmero de fósforos cuando son dopados con Mn. Se corresponden a la emisión que produce este ión cuando se encuentra en distintos estados de coordinación. En consecuencia con lo afirmado en el punto 6- y aquí, se asume que el Mn²⁺ también juega el mismo papel para el compuesto Na₂B₄O₇-M₆306.

El ión Mn²⁺ actuaría como CL responsable de la emisión medida para longitudes de onda mayores que 450 nm (bandas BII y BIII).

8-Se sabe que el ión Mn²⁺ es excitado en forma resonante y este mecanismo es el que predomina. También se conoce otro proceso en donde un ión Mn³⁺ captura un electrón quedando finalmente el Mn²⁺ en un estado excitado. Las emisiones de este ión son producto de las transiciones identificadas como <25> y <26> en 3.3.4.

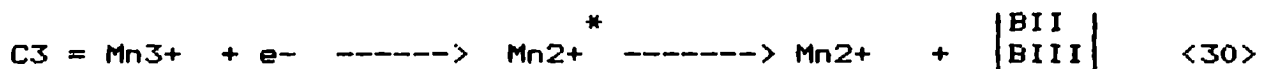
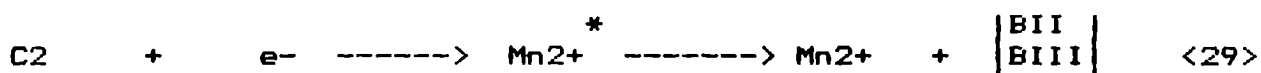
9-La correlación TL-RPE medida indica que los centros BOHC están asociados a la emisión que contribuye al máximo MII y por otra parte estos centros PR actúan como CR de e⁻ y h. Puesto que el Mn²⁺ sería el CL, se concluye que el máximo MII sería producto de la excitación resonante del ión Mn²⁺ mediante la energía disponible luego de una recombinación no radiativa de e⁻ y h en los centros PR tipo BOHC; a estos centros se los identificará como C1. Este proceso se puede representar como se indica en la expresión <28>:



10-Dado que las bandas BII y BIII también contribuyen al máximo de la curva glow identificado como MI y que este máximo no está relacionado con los centros PR identificados, el mecanismo de aparición de los fotones TL que contribuyen al máximo MI, generados por el Mn²⁺ excitado, es distinto al esquematizado en <28>. Se concluye que el Mn estaría relacionado con este máximo mediante los siguientes mecanismos posibles:

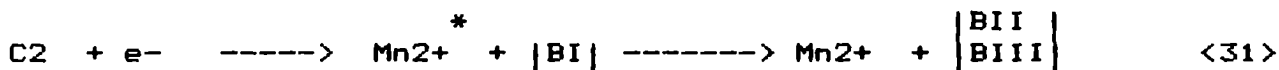
- a) el Mn²⁺ es excitado en forma resonante mediante la recombinación de un electrón y un hueco en defectos que no poseen señal de RPE; a estos centros se los llamará C2, y
- b) los portadores de carga se recombinan en un defecto formado directamente por el Mn; a estos centros se los llamará C3.

Estos procesos se esquematizan en las expresiones <29> y <30> respectivamente:



Los procesos dados en <28>, <29> y <30> explican a las bandas BII y BIII y la contribución que éstas hacen a los máximos MI y MII de la curva glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆Si₆O₂₀.

11-La banda identificada como BI en las mediciones de la emisión espectral contribuye al máximo glow MI, lo hace esencialmente con el tramo de menor temperatura y experimenta una importante disminución en función del tiempo que transcurre desde que finaliza la irradiación. Estos hechos indican que la banda BI se corresponde con los defectos de mayor inestabilidad. Por otra parte esta banda de emisión tampoco posee correlación con la señal de RPE medida. La existencia de esta banda se podría justificar si los procesos dados en <29> y <30> se iniciaran con una recombinación radiativa es decir:



Sin embargo la energía necesaria para excitar al ión Mn y el ancho de la zona de energías prohibidas del compuesto Na₂B₄O₇-

M6306 descartan los procesos descritos por las expresiones <31> y <32>. Se concluye que la banda BI estaría relacionada con recombinaciones radiativas directas que no involucran al ión Mn. Existe también la posibilidad de que la banda BI sea producto de una recombinación radiativa directa (Pr) en un defecto tipo C2. Este proceso, competitivo con el dado en <29>, se esquematiza en la expresión <33>. En otras palabras, si la probabilidad de recombinación radiativa directa es distinta de cero, cuando ocurre, el centro C2 aportaría sólo a la banda BI y no excitaría en forma resonante al ión Mn²⁺.



En la referencia (101) se indica la existencia, en muestras de vidrios borados con óxidos alcalinos, de un centro PR no identificado correspondiente a un hueco. En las mediciones de RPE realizadas para esta tesis no se lo ha observado; a este defecto, que podría corresponderse con ese centro PR o con alguna otra estructura que actuara como trampa de huecos, se lo identificará como C4. El proceso que involucra a los centros C4 y que podría generar la banda BI está esquematizado en la expresión <34>. (No habría que descartar la posibilidad de que los centros C2 y C4 se correspondan con un mismo tipo de defecto y por lo tanto <34> sería equivalente a <33>).



12-Todos estos hechos se resumen en la Figura 71 en donde se trata de esquematizar el sistema energético que genera a los fotones TL en el compuesto Na₂B₄O₇-M6306.

Los electrones son liberados de sus trampas (E1 y E2), mediante el aumento de la temperatura de la muestra. Los únicos procesos radiativos directos serían los que involucran a los defectos C2 y C4 mediante <33> y <34> respectivamente; por lo tanto estos centros desempeñarían un doble papel, el de CR y CL. El resto de los defectos se relacionan mediante transiciones no radiativas actuando como CR y excitando al Mn²⁺ mediante el proceso de transferencia resonante de energía; el Mn²⁺, para estos casos sería el CL.

Como resumen se indican todas las posibles interacciones entre centros que finalmente posibilitan la aparición de los fotones TL:

Máximo glow MI

- a) E1 ----> C2 -----> banda BI (si Pr no es cero)
- b) E1 ----> C4 -----> banda BI (pudiendo ser C2=C4)
- c) E1 ---> C2 + Mn²⁺ ---> Mn²⁺ * ---> bandas BII y BIII (si Pr=0)
- d) E1 ----> Mn³⁺ ----> Mn²⁺ * ----> bandas BII y BII

Máximo glow MII

e) $E2 \rightarrow C1 + Mn^{2+} \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow$ bandas BII y BIII

Teniendo en cuenta las intensidades relativas de cada banda de emisión y la contribución que realizan a cada máximo de la curva glow (Figuras 46 y 51 respectivamente), se considera que para el máximo MI predomina el proceso b) con C2 distinto de C4 y el c). Son poco probables los procesos a) puesto que esta interacción compete con c) y la interacción d) dada la cantidad de Mn presente en las muestras.

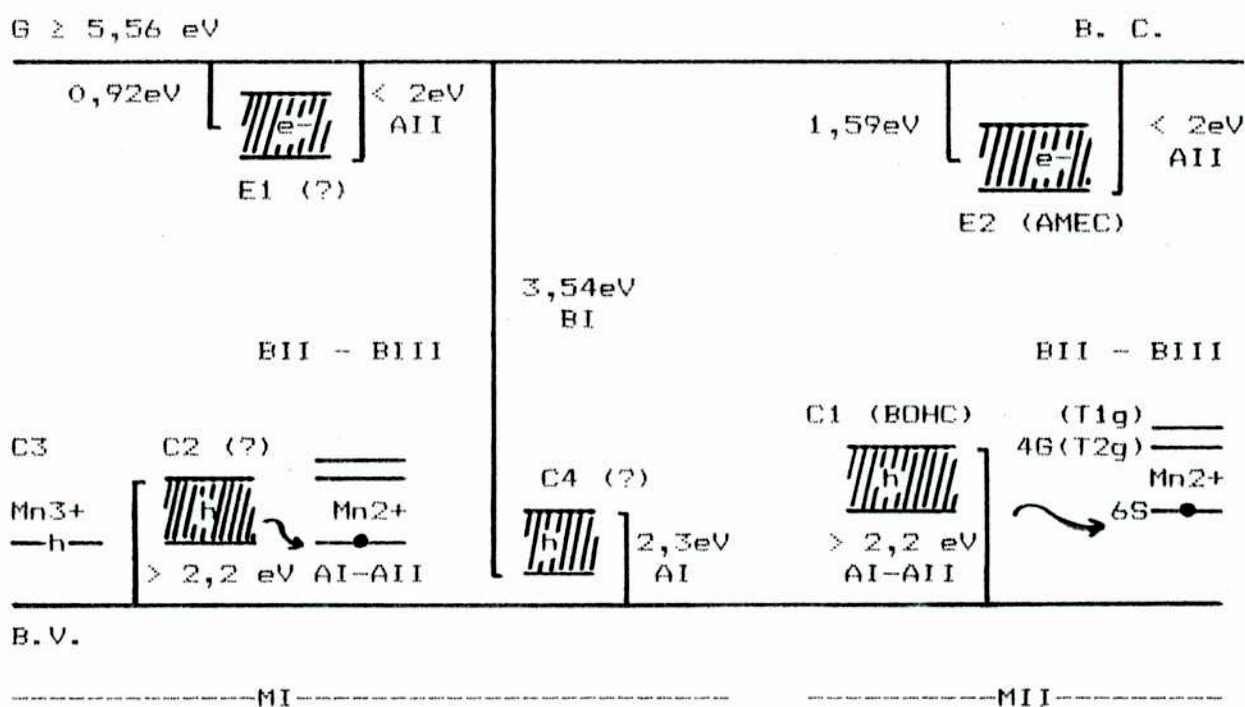


Figura 71: Configuración energética del sistema que explicaría el fenómeno TL observado en muestras de Na₂B₄O₇-M₆306 irradiadas.

4.2 CONFORMACION ESTRUCTURAL DE LOS DEFECTOS QUE PRODUCEN LA TL EN EL COMPUESTO Na₂B₄O₇-M₆30₆.

1-El máximo glow identificado como MI en la curva glow del Na₂B₄O₇-M₆30₆ también se ha observado en el resto de los compuestos analizados. Se ve poco influenciado por el tipo de catión y el estado de agregación de las muestras.

Este máximo estaría generado por unidades progenitoras de centros de color que no se verían afectadas por el entorno inmediato o la presencia y tipo de catión alcalino.

El máximo MI también aparece en el compuesto B203 lo que indica que el catión alcalino no tomaría parte en forma directa de la unidad progenitora del centro CR y/o CL. Dado el aumento de la estabilidad del máximo MI en los compuestos con óxidos alcalinos, se podría suponer que el catión actúa como elemento estabilizador o que hace aparecer nuevos centros trampa de electrones, más estables que los existentes en el B203.

En el compuesto B203 la emisión espectral medida (350 nm y 570 nm) no está relacionada con el Mn²⁺. Este hecho refuerza la idea de que al máximo MI contribuye un proceso de generación de fotones como el indicado en <34>.

En muestras de B203-M169 en estado cristalino, también se han podido observar curvas glow con un máximo equivalente al encontrado en las curvas glow de los compuestos con óxidos alcalinos e identificado como MII. Dado el tipo de emisión espectral medido con el B203, se concluye que, en el caso de este compuesto, el máximo MII posee un origen completamente distinto al que posee en las muestras de Na₂B₄O₇-M₆30₆ y Li₂B₄O₇-M₅699. Muy posiblemente en el compuesto B203 en estado cristalino se generen centros trampa de electrones que sobreviven hasta temperaturas cercanas a los 200 °C permitiendo así la aparición de un máximo glow a esas temperaturas.

2-El máximo identificado como MII que se observa en las curvas glow del compuesto Na₂B₄O₇-M₆30₆ y en los compuestos con litio y estroncio, posee un origen similar, (al menos para las muestras con óxido de sodio y de litio). Se lo esquematizó en la expresión <28>.

Varios hechos experimentales observados en las mediciones de emisión espectral, de la señal de RPE y de curvas glow, reafirman esta idea.

El MII es cambiante en intensidad en cada uno de los compuestos y en el Na₂B₄O₇ modifica su intensidad y temperatura de aparición (T_{m2}) según se trate de muestras vírgenes, reutilizadas o de muestras producidas a partir de Na₂B₄O₇.10H₂O.

Esto indica que los defectos que lo generan son influenciados por el entorno inmediato y el tipo de catión. Afirmación compatible con la idea de que el Mn²⁺ actúa como CL puesto que la excitación resonante se produce cuando los entes involucrados se encuentran muy próximos y su probabilidad de ocurrencia decrece como r⁻⁵ siendo r la distancia entre el centro PR y el Mn²⁺ en este caso.

3-Las curvas glow de muestras reutilizadas de Na₂B₄O₇-M₆306 presentan un máximo MII con una intensidad superior a un factor dos respecto del mismo máximo dado por muestras vírgenes y además superior en intensidad al máximo MI. Este último máximo no sufrió cambios en su intensidad pero si en la estabilidad a TA. El efecto de la primera irradiación y el TT sufrido por las muestras reutilizadas, hacen que el Mn se ubique más favorablemente para ser excitado o que aparezcan estructuras nuevas que fijen al Mn²⁺ en una forma mas efectiva para contribuir a la generación del máximo MII.

Por otra parte la emisión espectral de muestras reutilizadas también se modifica, no sólo se observa la intensificación de las bandas BII y BIII (lo que apoya lo antes dicho), sino que disminuye o desaparece la emisión para longitudes de onda menores que 350 nm (emisión medida en todos los compuestos inclusive con B₂O₃ y que forma parte de la banda BI).

Este hecho indicaría que se produce una disminución de los centros identificados como C₄ y C₂ o de los procesos de recombinación de electrones y huecos que los involucran.

4-La reutilización de muestras provoca más de un cambio en la estructura de defectos:

a) La primera irradiación y el TT posterior generan desorden, migración de átomos (basicamente de átomos de oxígeno e impurezas como el Mn).

b) La primera irradiación libera átomos de oxígeno esencialmente los O_{np}. Esto a su vez puede generar nuevos defectos en la posición original del átomo de oxígeno y/o en la posición final del mismo. Este hecho se comprueba por la señal de RPE relacionada con un spin de valor 1/2 interactuando con un spin nuclear I=0 que aparece en muestras tratadas a 400 °C luego de ser irradiadas o de muestras no expuestas preparadas a partir de Na₂B₄O₇.10H₂O con técnicas de fabricación de vidrios.

c) El TT posterior hace migrar a esos oxígenos y aparece un efecto similar al que se da durante la fabricación de vidrios, es decir, se forman más grupos BO₄ porque localmente hay átomos de oxígeno en exceso y cationes Na⁺ o Mn²⁺ para compensar.

La inversión de la intensidad de los máximos MI y MII es compatible con esta afirmación puesto que el predominio del máximo MII por sobre el MI se da para concentraciones de óxidos alcalinos menores de 0,25 (4).

Aunque el compuesto Na₂B₄O₇-M₆306 posee una concentración $x = 0,33$ y un cociente N_4/X acorde a esa concentración, en muestras reutilizadas aparecen más grupos BO₄ y además se destruyen O_{np} por el efecto de la radiación y/o TT. En consecuencia el cociente N_4/X aumenta, lo que de hecho es equivalente a estar trabajando con un compuesto con un valor de x menor (ver Figura 9).

5-Se comprueba, al menos para el caso del compuesto de Li₂B₄O₇ y mediante los resultados primarios dados en (54), que la estabilidad y sensibilidad TL (cantidad de centros TL) es proporcional a la cantidad de grupos BO₄ presentes en las muestras.

Por otra parte, la señal de RPE medida para el compuesto SrB₄O₇ preparado, se asemeja más a la señal dada por una muestra en

estado cristalino y en ese estado de agregación este compuesto posee todos sus átomos de boro en coordinación 4. 1*

Se sabe también que el $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en estado cristalino está formado por grupos diboratos exclusivamente y por lo tanto posee una mayor cantidad de grupos BO_4 unidos entre si en relación a los dados en el compuesto con óxido de sodio. 2*

6-En la preparación de muestras vítreas con agregado de óxidos divalentes, se da la aparición de grupos BO_4 unidos entre si para contrarrestar la carga $2+$ del catión; (con óxidos alcalinos es necesario un sólo grupo BO_4 para el mismo efecto). BEEKENKAMP(11) indica que este efecto también se logra con la aparición de dos oxígenos no puente asociados pero que la probabilidad de generación de esta última estructura es menor que la de generación de unidades BO_4 ligadas.

Por otra parte en el caso del $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-M}_6\text{306}$ la concentración de óxido alcalino ($x=0,33$) hace que la muestra se encuentre más disgregada respecto a compuestos con x menor. Por lo tanto es más improbable aún que dos grupos con O_{np} se asocien.

7-Se concluye entonces que en el compuesto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-M}_6\text{306}$ el ión Mn^{2+} estaría compensado mayoritariamente por unidades formadas por dos grupos BO_4 unidos entre si y que de todos los centros PR del tipo BOHC sólo los que se dan en la Figura 55b son los relacionados con el proceso TL. En consecuencia el centro tipo C1 de la Figura 71 se puede describir como un hueco atrapado en un átomo de oxígeno que une a dos átomos de boro ambos en coordinación 4 con un ión Mn^{2+} cercano.

Esta conclusión contradice lo afirmado por algunos investigadores que indican que la señal de RPE del defecto dado en la Figura 55b posee más de cuatro líneas (ver Figuras 62, 63, 64 y 65).

Es posible compatibilizar ambas afirmaciones si se tiene en cuenta que:

a) Cuando la estructura formada por dos grupos BO_4 ligados que compensa al ión Mn^{2+} es afectada por la radiación, en el átomo de oxígeno que actúa como puente, aparece un hueco. El ión Mn^{2+} se aleja puesto que hay un exceso de carga positiva.

b) El compuesto $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ por estar formado por grupos diboratos posee una mayor concentración de grupos BO_4 unidos.

Las consecuencias de este hecho son que la señal de RPE no posee exactamente 4 líneas y que cuando un ión Mn^{2+} se aleja de un grupo afectado por la radiación, muy probablemente, sea capturado por otros grupos BO_4 unidos que no poseen un hueco. Este último hecho hace que la desactivación del centro PR no excite en forma resonante al ión Mn^{2+} puesto que éste estaría alejado del oxígeno que ha captutado al hueco. Esto también explicaría la menor eficiencia del compuesto con óxido de litio en relación a la medida con el compuesto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

1* Las señales de RPE y TL medidas con este compuesto resultaron las más intensas de todas las evaluadas en esta tesis.

2* El detector TL de radiación gamma y Rx de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ más sensible es el que se encuentra en estado policristalino.

c) El Na₂B₄O₇ posee una menor concentración de átomos de boro en coordinación 4 unidos entre si que la que se da en el Li₂B₄O₇ o con el SrB₄O₇. Predominan las uniones de átomos de boro en coordinación 3 y 4 y los que poseen un Dnp.

Cuando el compuesto es afectado por la radiación, los defectos PR mayoritarios son los que se dan en la Figura 55a. Estos poseen una señal de RPE de 4 líneas, - es la que se mide con este compuesto (ver Figura 56).

El ión Mn²⁺ que se aleja de los grupos B₄O unidos entre si, por el motivo dado en a), tiene poca probabilidad de encontrar otros grupo de átomos de boro en coordinación 4 unidos y cercanos al anterior. La consecuencia es que la distancia al átomo de oxígeno que posee el hueco es compatible con el proceso de excitación resonante.

La poca cantidad de defectos como el dado en la Figura 55b, en el Na₂B₄O₇, no alcanza a perturbar la señal de RPE que se mide y que se corresponde con los defectos dados en la Figura 55a pero si para hacer más eficiente su respuesta TL.

8-Un defecto como el presentado en la Figura 12a podría ser el modelo para el centro identificado como C2 puesto que previa irradiación puede compensar al ión Mn²⁺.

Los oxígenos no puente de esa estructura luego de ser atacados por la radiación ionizante, perderían dos e⁻. El sistema resultante no tendría señal de RPE y el ión Mn²⁺ cercano podría ser excitado en forma resonante.

Un defecto de estas características sería más inestable que los del tipo C1 y por lo tanto compatible con la idea de que el proceso <29> contribuye al máximo MI.

9-No se cuenta con información para caracterizar estructuralmente al centro, trampa de huecos, identificado como C4.

10-Los centros trampa de electrones podrían ser los defectos identificados como centros tipo B, P y T dados en las Figuras 11, 13 y 15 respectivamente.


Los centros B son los más inestables y se pueden identificar con los centros PR tipo BEC (52) por lo tanto se descartan.

Los centros P y T son más estables pudiendo existir incluso una reconversión entre ellos mediante procesos de difusión a medida que la temperatura de la muestra aumenta (7) (52).

No hay consenso sobre el modelo estructural del centro PR tipo AMEC, se lo puede asimilar tanto al defecto tipo P como al T. El defecto P es más inestable que el T y por lo tanto se podría relacionar a éste con el tramo de mayor temperatura del máximo glow identificado como MI y al defecto T con el MII. Estos centros son los que se han identificado como E2 en la Figura 71.

11-No se cuenta con información para describir a los centros E1 que aparecen en la misma figura, éstos están relacionados con el tramo de menor temperatura del máximo MI y son los que decaen a TA.

12-Finalmente se indica que tanto las características de los defectos como la justificación de los máximos MI y MII que se observan en la curva glow del compuesto Na2B4O7-M6306, podrían ser generalizadas a otro tipo de compuestos borados en donde también se observarían esos máximos sin ningún tipo de ambigüedad. Por supuesto que otros máximos como el MIII identificado en la curva glow dada por el compuesto Li2B4O7-M5699 o como el M0 observado en las curvas glow medidas con SrB4O7 preparado, no entran en esta generalización.



SPAND F.

BIBLIOGRAFIA

- 1) J.T. RANDALL y M.H.F. WILKINS, Proc. R. Soc. London A184; 1945, p. 366.
- 2) F. DANIELS, C.A. BOYD y D.F. SAUNDERS, Science, N°117; 1953, p. 343.
- 3) C.E. NOLLMANN, Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, F.C.E. y N. (UBA); 1969.
- 4) R. NASIPURI, Journal of Mat. Scien., N°15; 1980, p. 557.
- 5) S. LEE y P.J. BRAY, Bull. Am. Phys. Soc., N°6; 1961, p. 246.
- 6) S. LEE y P.J. BRAY, J. Chem. Phys., V39 N°11; 1963, p. 3863 y V40 N°10; 1964, p. 2982.
- 7) D.L. GRISCOM, P.C. TAYLOR, D.A. WARE y P.J. BRAY, J. Chem. Phys., N°48; 1968, p. 5158.
- 8) D.L. GRISCOM y P.C. TAYLOR, J. Chem. Phys., N°53; 1970, p.469.
- 9) M.C.R. SYMONS, J. Chem. Phys., N°53; 1970, p. 468.
- 10) P.C. TAYLOR y D. GRISCOM, J. Chem. Phys. N°55; 1971, p.3610.
- 11) P. BEEKENKAMP, Phillips Res., Supp. N°4; 1966.
- 12) R. YOKOTA, Phys. Review, V95, N°5; 1954, p. 1145.
- 13) J. KROGH-MOE, J. Phys. Chem. glasses, V3, N°4; 1962, p. 101 y V6, N°2; 1965, p. 46.
- 14) J. KROGH-MOE, Acta Crist., V15; 1962, p. 190 y V18; 1965, p. 77.
- 15) J. KROGH-MOE, Acta Crist., V13; 1960, p. 889 - V30; 1974, p. 578 y V24; 1968, p. 179.
- 16) J. KROGH-MOE, Acta Chem. Scand., V18, N°9; 1964, p. 2055.
- 17) J. WONG y C.A. ANGELL, "Glas", Ed. Marcel Dekker, Inc., N.Y.; 1976.
- 18) G. BONFIGLIOLI, P. BROVETTO y C. CORTESE, The Review of Scien. Instr., V33, N°10; 1962, p. 1095.
- 19) K.S.V. NAMBI, Informação IEA 54, CPRD-AMD 1; 1977.
- 20) K.S.V. NAMBI, Nucl. Tracks, V10, N°1/2; 1985, p. 113.
- 21) J.R. DAMBI, J.F. CAIVERT y J.R. PILBROW, J. Phys. C: Solid State Phys., V15; 1982, p. 2483.
- 22) L.D. LANDAU y E.M. LIFSHITZ, "Física Estadística", C.F.T., V5, Ed. Reverté; 1969.
- 23) S. FRISH y A. TIMOREVA, "Física General", V1, Ed. MIR; 1974.
- 24) G.W. MOREY, "The properties of glasses", Reinhold Publ. Co., N.Y.; 1938.
- 25) B.E. WARREN, J. of Appl. Phys., V13; 1942, p. 602.
- 26) W.H. ZACHARIASEN, Phys. Rev., 2; 39; 1932, p. 185 y Am. Chem. Sos., V54; 1932, p. 3841.

- 27) W.N. ZACHARIASEN, Acta Crist., V17; 1964, p. 749.
- 28) J. KROGH-MOE, J. Non Crist. Sold., V1; 1969, p. 269.
- 29) J. O. EDWARDS, "The structural chem. of the borates", C1, E.L. Muetterties, Ed. Wiley, N.Y.; 1967, p. 155.
- 30) N.N. GREENWOOD, "Chem. of elements", Pergamon Pres; 1984.
- 31) B.E. WARREN, J. Am. Ceram. V19; 1936, p. 202.
- 32) J. DEPUJOLS, J. Puys. Rad., V19; 1958, p. 612.
- 33) A.N. SILVER, J. Chem. Phys., V29; 1958, p. 948.
- 34) B.D. Mc SWAIN, Phys. Chem. Glasses, V4, N01; 1963, p. 1.
- 35) J.M. STEVELS, Proc. 11 th Int. Congr. pure and appl. Chem. glasses, V1; 1960, p. 134.
- 36) B.E. WARREN, J. Am. Ceram. Soc., V24; 1941, p. 256.
- 37) R.A. WEEKS, J. of Appl. Phys., V35, N06; 1963, p. 1932.
- 38) P.W. LEVY, "TL in geolog. mat.", Ed. Mc Dougall J., Ac. Press; 1968.
- 39) J.M. STEVELS, Phil. Res. Rep., N011; 1956, p. 103.
- 40) M. KRYSTER, Phys. Status Solidi, A, V57; 1980, p. 171.
- 41) A. Van WIESINGEN, Phil. Res. Rep. N012; 1957.
- 42) S.W.S. Mc KEEVER, Rad. Prot. Dos., V8, N01/2; 1984, p. 422.
- 43) R.K. BULL, Nucl. Tracks Rad. Masur., V11, N01/2; 1986, p. 325
- 44) E. ROSE, "Concept in Photoconductivity and allied prob.", Interscience Trads. on Phys. and Astron.; 1963.
- 45) G. SANCHEZ, J. Phys. Condens. Matter, V1; 1989, p. 2235.
- 46) T.A. ABE, J. Amer. Cer. Soc., V35; 1952, p. 284.
- 47) F. SPANO, Tesis de Licenciatura en Ciencias Fisicas., F.C.E.y N., UBA; 1980.
- 48) L.E. HALLIBURTON, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B1; 1984, p. 192.
- 49) R.A. WEEKS, J. Am. Ceram. Soc., V43; 1960, p. 399.
- 50) F.J. FEIGL, J. Phys. Chem. Sol. , V31; 1960, p. 575.
- 51) J.F. De NATALE, Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B1; 1984, p. 489.
- 52) A. KATS, Phil. Res. Rep. N011; 1956, p. 115.
- 53) R. CASES, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B1; 1984, p. 503.
- 54) D. SHEARER, 3th Int. Conf. on Luminsc. Dosim., Danish AEC Res. Establishment. Rep. N0249, Risö, 11-14 oct.; 1971, p.16.

- 55) Y. FUKUDA, Rad. Prot. Dos., V17, N01/2; 1986, p. 248.
- 56) A.R. LAKSHMANAN, Rad. Prot. Dos., V2, N04; 1983, p. 231.
- 57) M. TAKENAGA, Healt Phys., V44; 1983, p. 387.
- 58) C. ARCHUNDIA, IAEA-SM, 160/36; 1973, p. 187.
- 59) S. LORRAIN, Rad. Prot. Dos., V17, N01/2; 1986, p. 385.
- 60) Y. KUTOMI, Rad. Prot. Dos., V17, N01/2; 1986, p. 519.
- 61) G. BONFIGLIOLI, Phy. Rev. Lett., V1, N03; 1958, p. 94 .
- 62) Comunicación privada con el DR. G. BONFIGLIOLI; 1985.
- 63) F.J. GARLICK, Proc. Phys. Soc., V60; 1948, p. 574.
- 64) S. MEHTA, Phys. Biol., V22, N05; 1977, p. 863.
- 65) A. DELUNAS, Lettere Nuovo Chimento, S2, V36; 1983, p.44 .
- 66) R. CHEN, J. Appl. Phys., V41; 1970, p. 5227.
- 67) R. CHEN, "Anal. of thermally stimulated process", Ed. Perg. Press, Oxford; 1981, p. 361.
- 68) D. CURIE, " Luminiscence in Cristals", London; 1963.
- 69) W. HOPGENSTRAATEN, Phil. Res. Rep., V13; 1958, p. 515.
- 70) I.L. GROSSWEINER, Jour. Appl. Phys., V24; 1953, p. 1306.
- 71) J.L. LUSHCHIK, Soviet Phys. j. EPT., V3; 19 , p. 390.
- 72) R. CHEN, J. Appl. Phys., V40; 19 , p. 570.
- 73) A. HALPERIN, Phy. Rev., V117; 1960, p. 408.
- 74) C.C. KLICK, F. Seitz and D. Turnbull Eds., Ac. Press N.Y., V5; 1957, p. 97.
- 75) W.L. MEDLIN, Phys. Rev., V123, N02; 1961, p. 502 .
- 76) E.L. YASSITIS, Phys. Rev., V92; 1953, p. 1068.
- 77) O. MADELUNG, "Introduction to Solid State theory", Springer, 78
- 78) C. KITTEL, "Introducción a la Física del estado sólido", Ed. Reverte; 1976.
- 79) B.T. KOLOMIETS, Phys. Stat. Sol. (a), V27; 1968, p. K15.
- 80) B.T. KOLOMIETS, Phys. Stat. Sol. (a), V7; 1971, p.K29.
- 81) B.T. KOLOMIETS, Phys. Stat. Sol. (a), V11; 1972, p.441.
- 82) A.R. STREET, J. Phys. C Sol. Stat. Phys. V7; 1974, p.4185.

- 83) M.A. GORYUNOVA, J. Non. Cryst. Sol. V4; 1980, p. 57.
- 84) A.B. ZLATKIN, J. Phys. Chem. Sol. V32; 1971, p. 1733.
- 85) T. DONOVAN, Phys. Rev. Lett., V21; 1968, p. 1572.
- 86) Z. SPURNY, Radiochem. Radioanal. Lett., V29, N05; 1977, p.287
- 87) W.L. MEDLIN, Phys. Rev. 75 A; 1964, p. 1770.
- 88) W. L. MEDLIN, "TL of Geolog. Mater.", capit. 4, Ed. Mc Dougall D.S. Ac. Press N.Y.; 1968.
- 89) R. VISOCEKAS, Phys. Stat. Sol. V152; 1973, p. 61.
- 90) K. BIGHAM, Phys. and Chem. of Glass, V6; 1965, p. 224.
- 91) G.M. AGUILAR, Jour. Lumin., V27; 1982, p. 365.
- 92) J.S. PRENER, G.E. Comp. N.Y. Res. Rep. N068-C; 1969, p. 398.
- 93) S.P. KATHURIA, BARC Rep. I-523; 1979.
- 94) C.C. KLICK, Ed. F. Seitz and D. Turnbull, Ac. Press N.Y., V5; 1957, p. 97.
- 95) C.M. SUNTA, Rad. Prot. Dos., V8, N01/2; 1984, p. 25.
- 96) S. ARAFA, 80 Congress on Solids, London; 1968, p. 951.
- 97) G. BONFIGLIOLI, Phys. Rev., V114, N04; 1959, p. 4233.
- 98) D.L. GRISCOM, J. of Chem Phys., V47,N08; 1967, p.
- 99) J. TAVARES dos SANTOS, Tesis de maestria en ciencias; 1988, Instituto de Física, U.S.P., Brasil.
- 100) D.L. GRISCOM, J. Non Cryst. Sol., V13; 1973, p. 251.
- 101) S. ARAFA, J. Am. Ceram. Soc., V52; 1969, p. 230
- 102) Y.M. Kim, J. Chem Phys., V49; 1969, p. 1298.
- 103) A. BISHAY, J. non Cryst. Sol., V3; 1970, p. 54.

AGRADECIMIENTOS

Desde lo más profundo de mi corazón agradezco a todas las personas que de una u otra forma posibilitaron que esta tesis finalizara:

-A mi director de tesis el Dr. Caselli especialmente, por su trabajo de dirección, su rigor y su comprensión.

- A mi esposa Pina, a mi hijo Pablo y al resto de mi familia por soportar durante casi 10 años la convivencia con un tesista.

- A mi padre, emigrante y campesino de la Italia africana por haber aprendido a hablar en latín y en griego y recordármelo todos los días.

-A mi director de tesis de licenciatura el Lic. Nollmann porque con él comenzó todo.

-Al Lic. Massera por la ayuda brindada (que sólo la puede dar un amigo) y porque es un jefe que deja hacer tesis doctorales.

-Al Sr. Kunst por desempeñarse como "hombre santo".

-Al Dr. Matatagui (y su grupo) porque su apoyo comenzó con el préstamo de equipos y de lugar, y luego continuó apoyándome con más equipos, lugar y consejos.

-A la Sra. Ortiz Lugo por su ayuda en el Lab. de TLD.

-Al Sr. Ciallella por su ayuda inicial.

-Al Dr. Beninson por desempeñarse como "instigador".

-Al Ing. Palacios porque como buen habitante de Avellaneda, es un Gerente de Area que deja hacer tesis doctorales.

-Al grupo de Dosimetría Externa de la CNEA por su apoyo y ayuda permanente en especial al Sr. Truppa y al Lic. Fernández.

-Al grupo de Física del Sólido de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA. En especial al Lic. Sánchez (por un monton de cosas).

-Al Lic. Feder por su ayuda.

-Al grupo de Gestión de Residuos Radiactivos de la CNEA por su apoyo material y humano (Sr. Lenti y demás compañeros).

-Al Lic. Oliveira y demás compañeros de su División.

-A la compañera Valenciano y al compañero Deluqui por colaborar con mi maduración.

A TODOS UN FUERTE Y CALUROSO ABRAZO COMPAÑERO

INDICE

Resumen	
Introducción.....	1
CAPITULO 1	
Teoría básica de la termoluminiscencia.....	6
CAPITULO 2	
Características de las muestras empleadas, equipamiento y métodos de investigación.....	11
2.1 Características de las muestras.....	11
2.2 Sistema y métodos empleados para las mediciones de la TL.....	13
2.3 Sistemas y técnicas empleadas para las mediciones espectrales.....	17
2.3.1 Medición de los espectros de emisión.....	17
2.3.2 Medición de la absorción óptica.....	20
2.4 Equipamiento y técnicas empleadas para la medición de la RPE.....	22
2.5 Sistemas de irradiación.....	26
CAPITULO 3	
Resultados experimentales.....	27
3.1 Estructura de las sustancias utilizadas.....	28
3.1.1 Estado cristalino y amorfo de los compuestos analizados.....	29
3.1.2 Estructura del compuesto Na ₂ B ₄ O ₇ -M ₆ 306.....	35
3.1.3 Defectos estructurales, intrínsecos y provocados por la radiación ionizante como predecesores de centros de color.....	36
3.2 Mediciones de la termoluminiscencia.....	44
3.2.1 Curvas glow del compuesto Na ₂ B ₄ O ₇ anhidro y amorfo..	44
3.2.1.1 Curvas glow obtenidas con Na ₂ B ₄ O ₇ -M ₆ 306.....	44
3.2.1.2 Curvas glow del compuesto Na ₂ B ₄ O ₇ -M ₆ 306 reutilizado.	53
3.2.1.3 Curvas glow del compuesto Na ₂ B ₄ O ₇ anhidro y amorfo preparado a partir de Na ₂ B ₄ O ₇ .10 H ₂ O.....	59
3.2.2 Curvas glow del compuesto B ₂ O ₃ anhidro.....	61
3.2.2.1 Curvas glow obtenidas con el compuesto B ₂ O ₃ -M ₁ 69....	61
3.2.2.2 Curvas glow del compuesto B ₂ O ₃ anhidro y amorfo preparado a partir de ácido bórico.....	64
3.2.3 Curvas glow del compuesto Li ₂ B ₄ O ₇ anhidro.....	66
3.2.3.1 Curvas glow del compuesto Li ₂ B ₄ O ₇ -M ₅ 699.....	66
3.2.3.2 Curvas glow del compuesto Li ₂ B ₄ O ₇ dopado.....	68
3.2.4 Curvas glow del compuesto SrB ₄ O ₇	70

3.2.5	Conclusiones sobre los resultados de las mediciones de curvas glow.....	72
3.2.6	Evaluación de los parámetros TL.....	74
3.2.6.1	Método del análisis de la emisión inicial (EI).....	74
3.2.6.2	Cálculo del mejor estimador de los parámetros.....	75
3.2.6.3	Métodos alternativos para el cálculo de los parámetros TL del compuesto Na ₂ B ₄ O ₇ -M ₆ 306.....	78
3.2.6.4	Resumen y comentarios sobre las mediciones de los parámetros TL.....	94
3.3	Mediciones de la emisión espectral.....	96
3.3.1	Espectro de emisión del compuesto Na ₂ B ₄ O ₇ -M ₆ 306.....	99
3.3.2	Espectro de emisión de los compuestos Li ₂ B ₄ O ₇ -M ₅ 699 y B ₂ O ₃ -M ₁ 69.....	102
3.3.3	Análisis de la emisión espectral en función de la temperatura de las muestras.....	105
3.3.4	Comentarios sobre los resultados de las mediciones de emisión espectral.....	110
3.4	Mediciones de absorción óptica.....	113
3.4.1	Espectro de absorción óptica del Na ₂ B ₄ O ₇ -M ₆ 306 inducido por las radiaciones ionizantes.....	113
3.4.2	Comentarios sobre los resultados de las mediciones de absorción óptica.....	116
3.5	Mediciones de resonancia paramagnética electrónica.....	119
3.5.1	Análisis de la información preexistente sobre centros paramagnéticos creados por radiaciones ionizantes en compuestos borados.....	119
3.5.2	Espectros de RPE del compuesto Na ₂ B ₄ O ₇ -M ₆ 306.....	122
3.5.2.1	Variación de la señal de RPE en función de la exposición.....	122
3.5.2.2	Espectro de RPE de muestras reutilizadas.....	124
3.5.3	Espectro de RPE del compuesto B ₂ O ₃	127
3.5.4	Espectro de RPE del compuesto Li ₂ B ₄ O ₇	132
3.5.5	Espectro de RPE del compuesto SrB ₄ O ₇	137
3.5.6	Variación de la señal de RPE con la temperatura, método de decaimientos parciales.....	137
3.5.7	Correlación entre las señales TL y RPE en muestras de Na ₂ B ₄ O ₇ -M ₆ 306.....	143
3.5.8	Análisis de la estabilidad de los centros PR.....	151
3.5.9	Comentarios sobre las mediciones de RPE.....	153

CAPITULO 4

4.1	Modelo energético del fenómeno TL en el compuesto amorfo Na ₂ BaO ₇ -M ₆ 306.....	155
4.2	Conformación estructural de los defectos que producen la TL en el compuesto Na ₂ B ₄ O ₇ -M ₆ 306.....	160

BIBLIOGRAFIA.....	165
-------------------	-----

AGRADECIMIENTOS.....	169
----------------------	-----

INDICE.....	170
-------------	-----