J. E. N. 473
Sp ISSN 0081-3397

ANIQUILACION TERMICA DEL DAÑO INDUCIDO POR IRRADIACION A ALTAS DOSIS EN HALUROS ALCALINOS A 300 K. ENERGIA ALMACENADA, TERMOLUMINISCENCIA Y COLORACION.

por

Delgado, L.

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, 1980

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES

A13
PHYSICAL RADIATION EFFECTS
ALKALI METAL COMPOUNDS
HALIDES
STORED ENERGY
THERMOLUMINISCENCE
COLOR CENTERS
DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS
ANNEALING

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesauro del INIS para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. Para más detalles consúltese el informe IAEA-INIS-12 (INIS: Manual de Indización) y IAEA-INIS-13 (INIS: Thesauro) publicado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su impresión en Diciembre de 1979.

Depósito legal nº M-25799-1980 I.S.B.N. 84-500-3882-0

I N D I C E

Página

INDICE DE FIGURAS

AGRADECIMIENTOS

INTRODUCCION 1

1. Producción de defectos por irradiación a altas dosis y temperatura ambiente en haluros alcalinos .. 1

2. Situación experimental del problema 7

3. Objetivo y planteamiento de este trabajo 15

CAPITULO I

EQUIPO Y TECNICAS EXPERIMENTALES 19

A. Dispositivo para medidas de energía almacenada 19

1. Técnica de medida 19

2. Equipo experimental 28

2.1 Calorímetro diferencial 28

2.2 Controlador de temperatura 34

2.3 Sistema de medidas de temperatura 38

3. Método de operación y características 41

B. Dispositivos para medidas ópticas 45

1. Medidas de absorción óptica 45

2. Medidas de termoluminiscencia 48

3. Medidas de decoloración térmica 50

C. Preparación e irradiación de las muestras 51

CAPITULO II

RESULTADOS EXPERIMENTALES 53

A. Resultados en NaCl 53

1. Espectros de energía almacenada y termoluminiscencia 53

2. Efecto de la deformación plástica 61

3. Efecto de las impurezas 66

4. Variación de la energía almacenada total con la dosis y con la concentración de centros de vacante 68

5. Aniquilación térmica de centros de color 74

B. Resultados en KCl 76

1. Espectros de energía almacenada y termoluminiscencia 76

2. Muestras con impurezas y coloreadas aditivamente . 83

3. Dependencia de la energía total con la coloración 90

4. Aniquilación térmica de centros de color 92

C. Resultados en otros haluros alcalinos 97

1. NaF 98

2. KBr y KI 101

3. LiF 105

4. Variación de la energía almacenada total con la dosis 109

D. Resumen de resultados 111

CAPITULO III

DISCUSION DE RESULTADOS 113

A. Situación actual del problema 113

B. Discusión de resultados 117

CONCLUSIONES 127

BIBLIOGRAFIA 129

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Horno: Cámara con el calorímetro en su interior .	29
2	Calorímetro diferencial	30
3	Montaje de las muestras en el calorímetro y dispositivo para medidas simultáneas de energía almacenada y termoluminiscencia	33
4	Esquema de bloques del sistema de calentamiento .	36
5	Idem. del controlador de potencia	37
6	Circuito electrónico del controlador de potencia.	39
7	Sistema de medida de temperaturas	40
8	Estabilización y subida de la temperatura del calorímetro a distintas velocidades	42
9	Datos primarios típicos de una medida de energía almacenada	44
10	Calibración en temperatura del calorímetro	46
11	Espectros de absorción óptica en NaCl	49
12	Evolución con la dosis del espectro de energía almacenada en NaCl irradiado con rayos gamma	54
13	Evolución con la concentración de centros F+2M del espectro de energía almacenada en NaCl irradiado con electrones de 1 MeV	56
14	Comparación entre los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia en NaCl irradiado con rayos gamma	57
15	Idem. en NaCl irradiado con electrones de 1 MeV..	59
16	Medidas simultáneas de energía almacenada y termoluminiscencia en NaCl a distintas dosis	60
17	Efecto de la deformación plástica antes de irradiación con rayos gamma sobre el espectro de energía almacenada en NaCl	62
18	Comparación entre los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia en NaCl deformado antes de irradiación con rayos gamma	64

Figura		Página
19	Efecto de la deformación plástica después de irradiación con rayos gamma sobre los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia en NaCl	65
20	Espectros de energía almacenada en NaCl:Ca irradiado con rayos gamma y electrones	67
21	Comparación entre los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia en NaCl:Ca irradiado con rayos gamma	69
22	Idem. en medidas simultáneas	70
23	Energía almacenada total en función de la dosis en NaCl	71
24	Energía almacenada total en función de la concentración F+2M en NaCl	73
25	Evolución con la concentración F+2M del espectro de energía almacenada en KCl irradiado con electrones de 1,8 MeV	77
26	Pico a 205ºC en KCl previo borrado a 165ºC	79
27	Resolución de la forma del pico a 205ºC en KCl ..	81
28	Comparación entre los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia en KCl irradiado con electrones de 1 MeV	82
29	Espectros de energía almacenada en KCl irradiado con electrones de 1,8 MeV y rayos gamma	84
30	Espectros de energía almacenada y termoluminiscencia en KCl:Ca irradiado con electrones de 1 MeV .	85
31	Idem. en KCl:Sr	87
32	Espectros de absorción óptica en KCl coloreado aditivamente antes y después de calentar a 400ºC.	89
33	Energía almacenada total en función de la concentración F+2M en KCl	91
34	Espectros de absorción óptica en KCl	93

Figura		Página
35	Aniquilación térmica de centros de color en KCl irradiado con electrones de 1 MeV	95
36	Rendimiento luminoso en función de la concentración F+2M en KCl	96
37	Espectro de energía almacenada en NaF irradiado con rayos gamma	99
38	Espectro de termoluminiscencia en NaF irradiado con rayos gamma	100
39	Espectros de energía almacenada y termoluminiscencia en KBr irradiado con rayos gamma	102
40	Idem. en KI	104
41	Espectro de energía liberada hasta 360ºC en LiF irradiado con rayos gamma	106
42	Espectro de energía almacenada entre 25-500ºC en LiF irradiado con rayos gamma	108
43	Energía almacenada total en función de la dosis en LiF, NaCl, NaF, KBr , KI y KCl	110

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Dr. J.L. Alvarez Rivas el haber sugerido el tema de trabajo, así como su dirección y ayuda constantes en todos los aspectos durante la realización del mismo. También deseo expresar mi agradecimiento a todos los compañeros del grupo de Estado Sólido de la División de Investigación Básica de la J.E.N., en especial a los Drs. E.R. Hodgson y A. Delgado, del acelerador Van de Graaff, por las facilidades concedidas para la irradiación y por las muchas y muy útiles sugerencias y discusiones sostenidas en el curso de este trabajo.

Así mismo quedo reconocido al Prof.D. Carlos Sánchez del Río por el interés demostrado en este trabajo. A la Dra. M.A. Vigón por su estímulo y revisión crítica de este manuscrito. Igualmente mis agradecimientos al personal del taller mecánico, de delineación y de la fuente de irradiación "Náyade" de ^{60}Co, sin cuya ayuda este trabajo no podría haber sido realizado. Finalmente debo agradecer a Dª E. Redondo el cuidadoso mecanografiado y corrección del texto.

INTRODUCCION

1. Producción de defectos por irradiación a altas dosis y temperatura ambiente en haluros alcalinos.

La producción de daño por irradiación ocurre en todos los materiales. En efecto, las interacciones primarias de las partículas o fotones del haz incidente con los electrones y átomos o iones del sólido provoca la creación de defectos en la estructura de los materiales irradiados, alterando sus propiedades físicas. Muchas de estas propiedades no son intrínsecas, sino que dependen precisamente de la cantidad y tipo de los defectos estructurales existentes en el material. Estas interacciones primarias consisten en procesos de dispersión elástica o inelástica o de absorción total, que determinan la absorción de la energía de la radiación por el material y su penetración en el mismo. Se producen en definitiva dos tipos de efectos fundamentales: ionización y desplazamientos atómicos.

La ionización tiene lugar cuando la transferencia de energía va principalmente al sistema electrónico del sólido, causando una redistribución de cargas libres (electrones y huecos) por excitación o ionización de los electrones de la banda de valencia a la de conducción. Los desplazamientos atómicos ocurren por la transferencia de energía y momento de las partículas de la radiación incidente a los átomos e iones del sólido, que al ser desplazados de su posición de red, pueden causar nuevas ionizaciones o nuevos desplazamientos si tienen energía suficiente para ello. La importancia relativa de estos dos efectos depende tanto del material como del tipo de radiación empleado.

En metales, y debido a la posición del nivel de Fermi en la banda de conducción, los efectos de ionización producidos son mínimos, ya que los electrones libres del metal neutralizan cualquier fluctuación de carga eléctrica en un tiempo inferior al de vibración de la red. De hecho, el único tipo de transferencia de carga que puede ocurrir en metales al ser irradiados es el de fotoemisión en las superficies, efecto que puede llevar a un flujo de corriente de reemplazo para compensar la fotoemisión. -

Esta corriente de reemplazo constituye la mayor parte de las fotocorrientes observadas tras irradiación pulsada en dispositivos con grandes áreas metalizadas pero pequeños dispositivos internos activos (Holmes - Siedle 1974).

En semiconductores es también poco el daño producido por ionización, aunque en semiconductores ligeramente dopados los fenómenos de ionización provocados por la radiación causan un incremento transitorio de la conductividad eléctrica, útil en dosimetría.

En cuanto a los desplazamientos atómicos por colisiones elásticas, sus efectos serán obviamente análogos en metales y en no metales. En los metales estos desplazamientos afectan a la resistividad eléctrica y mecánica. En semiconductores pueden provocar trampas profundas que atrapen carga de forma estable, afectando a la conductividad de modo permanente.

Los materiales aislantes son los únicos sistemas en que se produce daño permanente por exposición a la radiación ionizante. Los cristales orgánicos (casi todos aislantes) son fácilmente dañados, a consecuencia de la ruptura de enlaces covalentes producida por la ionización inducida por la radiación, con la aparición de radicales libres que se combinan con grupos orgánicos próximos o átomos libres, formando nuevos compuestos que dan lugar a centros de impureza inducidos por la ionización.

En particular, en algunos aislantes diatómicos inorgánicos como los haluros alcalinos se producen también desplazamientos atómicos, no sólo directamente por colisiones elásticas, sino de un modo indirecto por la radiación ionizante. Estos desplazamientos se han detectado sólo en la subred aniónica y llegan a producirse incluso con radiación ultravioleta de energía próxima al borde de absorción del haluro.

La facilidad de creación de defectos por la radiación ionizante en los haluros alcalinos y su sencillez estructural ha hecho que estos materiales se hayan escogido tradicionalmente como objeto de estudio en el campo de daño por irradiación. Sin embargo, una gran mayoría del trabajo realizado lo ha sido a bajas dosis de radiación, es decir, a nivel de defectos puntuales. Se ha llegado así a determinar por medio de muy varia-

das técnicas experimentales, principalmente de espectroscopía óptica (absorción óptica, UV e IR) y magnética (EPR, ENDOR, NMR), la estructura de muchos de estos defectos, llamados centros de color por provocar bandas de absorción en la región óptica del espectro en que los haluros alcalinos son normalmente transparentes. En los últimos años ha sido posible también entender, al menos parcialmente, el mecanismo fotolítico de creación por la radiación de los pares de Frenkel vacante-intersticial en la subred aniónica. Este mecanismo debe implicar la conversión de la energía electrónica de excitación en energía cinética de desplazamiento, según parece, a través de la desexcitación no radiativa de un excitón creado por la radiación (Sonder y Sibley 1972, Kabler y Williams 1978).

Se producen así dos tipos de defectos puntuales, vacantes e intersticiales. Entre los defectos de vacante, el más fácilmente producido por la radiación ionizante a cualquier temperatura es el centro F, consistente en una vacante aniónica con un electrón atrapado. Se producen además otros centros de vacante: $F_2(M)$, $F_3(R)$, $F_4(N)$ ..., llamados centros F agregados por consistir esencialmente en 2, 3, 4, ... centros F situados en posiciones adyacentes de la red. Se han detectado también defectos de intersticiales. El centro H es el defecto intersticial primario producido por la radiación. Consiste en un átomo halógeno intersticial ligado a un anión de red, formando una molécula X_2^- (X representa al halógeno) en una sola posición aniónica de la red. Los centros H pueden estabilizarse cerca de impurezas (Itoh 1972), atrapándose en impurezas catiónicas monovalentes (centro H_A) o en impurezas catiónicas divalentes, produciendo el centro Hayes-Nichols o H_Z. A temperaturas por encima de 70K la banda de absorción del centro H desaparece, apareciendo en su lugar nuevas bandas en la región UV del espectro de absorción, las llamadas bandas V. La longitud de onda a que aparecen estas bandas está próxima a los picos de absorción de moléculas X_3^- en disolución. Además, su ritmo de crecimiento está ligado al de los centros F. Esto demuestra que estas bandas están asociadas a defectos intersticiales complementarios de los centros F (Diller 1975).

La estabilización de los defectos en la red depende de la dosis de irradiación y de la movilidad de los defectos, que es función de la tem-

peratura. A baja temperatura (< 30K) tanto las vacantes como los intersticiales son inmóviles. A partir de 30K y dependiendo del haluro alcalino, los intersticiales empiezan a moverse y finalmente, algo por encima de temperatura ambiente, las vacantes comienzan también a ser móviles.

Por irradiación a altas dosis a temperatura ambiente, los intersticiales, creados en gran número, se agrupan entre sí formando grandes agregados moleculares de halógeno, autoestabilizándose de esta forma más fuertemente en la red. Recientemente Hobbs y otros (1973) por observación con el microscopio electrónico detectan la existencia en el cristal de lazos intersticiales de dislocación perfectos, que requieren la presencia de igual número de aniones que de cationes. Estos autores asocian el ritmo de crecimiento de estos lazos a la movilidad de los centros H, al comprobar que la presencia de impurezas de sodio en cristales de KI irradiados a baja temperatura, con formación de centros H_A, inhibe la formación de los lazos de dislocación, que se forman al calentar posteriormente la muestra y producirse la agregación de los defectos intersticiales. Sin embargo, los lazos de dislocación se forman también por irradiación a la temperatura del helio líquido, a la que los centros H son aún inmóviles. Ante la falta de evidencia experimental de la creación de pares de Frenkel en la subred catiónica, directamente por la radiación, Hobbs y otros (1973) proponen un mecanismo secundario para la formación de estos lazos intersticiales. Su formación no sería más que el paso final de la agregación de centros H: dos centros H se combinan entre sí, bien como resultado de movimiento térmicamente activado o durante su producción, se forma así una molécula de halógeno intersticial, que entonces "cava su propio hueco" en la red, desplazando un anión y un catión adyacentes a una dislocación preexistente, ocupando la molécula de halógeno el par de vacantes así formado. Aunque no hay evidencia experimental clara de estos defectos moleculares ocupando divacantes, se les ha asignado de modo tentativo la banda W en la región UV del espectro de absorción. Su carácter dipolar podría además explicar algunas características de los procesos de relajación dipolar observados por Stott y Crawford (1972). La agregación de estos defectos moleculares resultaría en la formación de burbujas moleculares de haló-

geno a gran presión que han sido observadas por NMR y microscopía electrónica en LiF fuertemente irradiado (Diller 1975).

Respecto a los defectos de vacante, a temperatura ambiente éstos aún son prácticamente inmóviles, por lo que la irradiación a altas dosis a esta temperatura crea gran cantidad de centros F dispersos en la red y en su mayor parte desagregados, así como cantidades menores de centros M, R y N formados al producirse centros F en posiciones próximas de la red o por difusión de centros F durante la irradiación. Al subir la temperatura, los centros de vacante empiezan a moverse, produciéndose entonces su agregación, ya que al estar los intersticiales fuertemente agregados y estabilizados en la red no puede producirse la recombinación vacante-intersticial, que restauraría la red perfecta. El paso final del proceso de agregación de centros F es la formación de coloides de metal alcalino. Esta formación de coloides se produce también en cristales coloreados aditivamente (cristales calentados en atmósfera de metal alcalino, lo que produce centros F sin la presencia de intersticiales de halógeno). Sin embargo, en cristales irradiados la banda coloidal se aniquila a temperaturas inferiores a las que tiene lugar su desaparición en cristales aditivos. Esto indica que algún tipo de recombinación de los coloides con los defectos creados por la radiación y no presentes en cristales aditivos, actúa en cristales irradiados.

Así pues, en condiciones en que los defectos primarios (F, H) son móviles, el efecto final de la radiación es descomponer el material en sus componentes químicos (Lidiard 1978).

Según lo anteriormente expuesto, el daño inicial creado por irradiación a altas dosis en el cristal a temperatura ambiente consiste en grandes agregados de intersticiales formando defectos moleculares, lazos intersticiales de dislocación con igual número de aniones que de cationes y una gran cantidad de centros F dispersos en la red y en su mayor parte desagregados, así como cantidades menores de centros M, R y agregados superiores. El mecanismo excitónico de creación de los defectos primarios (F, H) impone un inventario inicial de defectos por el

que debe haber tantos centros de vacante (F, M, R ...) como intersticiales (centros V). Es decir, dos centros F por cada defecto molecular ocupando un par de vacantes.

Así pues, aún a altas dosis de radiación ($>10^8$ R de rayos gamma de ^{60}Co, electrones, ...) los defectos primarios creados por la radiación parecen estar sólo en la subred aniónica. Esto, incluso con partículas suficientemente energéticas para producir desplazamientos atómicos por colisiones elásticas en la subred catiónica, que hasta ahora no han sido observados. Ello pudiera ser debido a una gran diferencia en el ritmo de estabilización de defectos en las dos subredes (Hobbs y Hughes 1975).

El interés científico y tecnológico del problema de daño por irradiación a altas dosis en materiales aislantes es grande. En efecto, como ya se ha dicho, la mayor parte del trabajo experimental sobre estos materiales lo ha sido a relativamente bajas dosis, lo que hace que los procesos de agregación antes descritos, tanto de intersticiales con formación de lazos intersticiales de dislocación como de centros F (al subir la temperatura) con formación de cavidades con metal alcalino, sean procesos aún no suficientemente entendidos. Aparte del interés científico intrínseco a la comprensión de estos procesos, merece citarse el interés tecnológico reciente de este problema con la llegada en el futuro de los reactores de fusión, que requieren en su funcionamiento el uso de materiales aislantes que mantengan sus propiedades eléctricas e integridad estructural bajo fuertes dosis de radiación (Hobbs y Hughes 1975).

De interés particular es la medida de la energía almacenada por la radiación en NaCl por la posibilidad, actualmente en investigación, de almacenamiento de residuos de alta actividad en minas de sal. Esto exige el estudio de la cantidad de energía almacenada en la sal por la radiación gamma, que se acumularía en los terrenos geológicos adyacentes. Las características de liberación de esta energía almacenada podrían subir excesivamente la temperatura de las rocas adyacentes o liberar energía mecánica en cantidad suficiente para provocar la ruptura mecánica -

del depósito radiactivo, así como afectar a la estabilidad física y química de las rocas bajo irradiación (Jenks y Boop 1977).

2. Situación experimental del problema.

Las técnicas experimentales usadas en el estudio del daño producido por altas dosis de radiación en haluros alcalinos incluyen la observación de las distintas propiedades alteradas en el cristal por la radiación y su variación con la temperatura al producirse la recombinación de los defectos inducidos por la radiación.

La aniquilación térmica de los coloides de metal alcalino en cristales coloreados aditivamente, ha sido observada por espectroscopía óptica por Calleja-Pardo y Agulló-López (1974). En cristales irradiados, Scott y otros (1953) estiman que la presencia de divacantes baja la estabilidad térmica de la banda coloidal. Compton (1957) estudia la influencia de los iones OH^- en la evolución de los coloides en NaCl irradiado con rayos gamma. Pappu y McCarthy (1971) encuentran que en NaCl la banda coloidal se forma calentando cristales fuertemente irradiados a unos 177ºC. Otras técnicas usadas en la detección de los coloides son EPR, conductividad eléctrica y microscopía electrónica. Hobbs (1975) observa en NaCl el crecimiento de la banda coloidal desde la temperatura en que los centros F empiezan a ser móviles a $\sim$125ºC, creciendo luego a expensas de los centros F y agregados hasta alcanzar un máximo a $\sim$180ºC y desaparecer junto con las bandas V sobre los 227ºC. Jain y Lidiard (1976) estudian teóricamente el crecimiento de la banda coloidal en haluros alcalinos irradiados, remarcando su analogía con el crecimiento de cavidades en metales fuertemente irradiados. Ikeda y Yoshida (1967) observan el efecto de las impurezas en la formación y estabilidad térmica de los coloides.

El uso del microscopio electrónico ha sido la técnica más directa para la observación de agregados de intersticiales. Los lazos intersticiales de dislocación observados fueron en principio atribuidos a las vacantes y a láminas de metal alcalino (Diller 1975) hasta que Hobbs y

otros (1973) demuestran su carácter de lazos intersticiales perfectos. La termoluminiscencia y el cambio en la dureza inducidos por la radiación pueden explicarse, como se verá más adelante, con el concurso de agregados de intersticiales.

Otra forma de estudiar el daño producido a altas dosis de irradiación consiste en observar la recombinación de los defectos creados por la radiación cuando se calienta el cristal desde la temperatura de irradiación hasta aproximadamente 400ºC en que, según la bibliografía, muchos de los defectos creados por la radiación han sido aniquilados, restaurándose la red perfecta. Este problema de estabilización de los defectos inducidos por la radiación en la red y su recombinación por tratamiento térmico posterior para recomponer la red perfecta, es decir, la estabilidad térmica de los defectos, es el que se tratará principalmente en esta tesis.

En principio, cualquier cambio de las propiedades del cristal por la radiación puede usarse para ganar información sobre los defectos. Entre estas propiedades están la termoluminescencia, la variación en el espectro de absorción óptica con la temperatura, la recuperación de las propiedades mecánicas (cambios de volumen, del parámetro de red y de la dureza), aniquilación de los lazos intersticiales de dislocación y energía almacenada.

La termoluminiscencia consiste en la emisión luminosa que se observa en el cristal al subir la temperatura por encima de la de irradiación. Este fenómeno ha sido intensamente estudiado durante muchos años, con proposición de distintos modelos contradictorios entre sí, hasta los trabajos de Ausín y Alvarez Rivas (1972a), Rascón y Alvarez Rivas (1978) y Mariani y Alvarez Rivas (1978) en varios haluros alcalinos puros y con impurezas irradiados a temperatura ambiente, en que se propone un modelo capaz de explicar satisfactoriamente los resultados obtenidos. Según este modelo, el centro F actúa como centro de recombinación para átomos de halógeno intersticiales. En alguna etapa de este proceso de recombinación atómica se produce una recombinación electrón-hueco que da lugar a la emisión luminosa observada. Los distintos picos obser

vados en el espectro de termoluminiscencia se deben entonces a agregados de intersticiales atrapados en distintas trampas de la red, como impurezas o dislocaciones. A altas dosis de irradiación (4,8 GR) el modelo parece seguir siendo válido con los centros F siendo, en este caso, reevaporados de los coloides formados previamente en el proceso de agregación de centros F (Ausín y Alvarez Rivas 1974). Este modelo aporta así evidencia indirecta de la existencia de agregados de intersticiales.

La formación de agregados de intersticiales y de microcavidades por la difusión y agregación de los defectos de vacante, origina alteraciones en las propiedades mecánicas. Fuchs y Wiegand (1975) encuentran dos etapas en la recuperación térmica de la variación en el parámetro de red en KBr fuertemente irradiado, a 200 y 250ºC, mientras la banda F se destruía a 150ºC. Merrian y otros (1964) investigan la recuperación térmica del cambio de volumen producido en NaCl por la radiación. Esta recuperación ocurre entre 200 y 400ºC, después de la destrucción de las bandas F a 177ºC y coloidal a $\sim$ 227ºC. El cambio inducido por la radiación en la dureza ha sido estudiado por Nadeau (1963), Ermakov y Nadgornyi (1971) y Lerma y Agulló-López (1973). En general, encuentran que la recuperación de la dureza ocurre en dos etapas, la primera relacionada con la aniquilación de las bandas F y V y la segunda a más de 300ºC, en que ya han desaparecido todas las trazas de centros F y coloidal.

La aniquilación de los lazos intersticiales de dislocación ha sido observada por microscopía electrónica por Hobbs y otros (1973) y Diller (1975). En NaCl encuentran que aunque ocurren cambios en la morfología de los lazos a temperaturas moderadas, su aniquilación, es decir, la pérdida de intersticiales de los lazos, no ocurre hasta 325ºC.

Una propiedad directamente relacionada con la presencia de defectos en el cristal es la energía almacenada por la radiación en la red. Los defectos existen en la red en un estado metaestable de energía superior a la de la red perfecta. Este exceso de energía se libera, en parte, en forma de calor (vibraciones de red) cuando el cristal vuelve a su estado de preirradiación por la aniquilación térmica de los defectos, sien-

do posible su detección y medida por técnicas calorimétricas. Las medidas de energía almacenada tienen la ventaja de su carácter global, en el sentido de permitir, si se consigue sensibilidad suficiente, la observación de la recombinación de todo tipo de defectos existentes en la red y no sólo de aquellos que den lugar a bandas de absorción óptica o produzcan emisión luminosa en su recombinación o, por tener electrón desapareado, produzcan espectro de resonancia magnética. La liberación de energía almacenada ocurre en varias etapas a diferentes temperaturas, según la estabilidad térmica de los defectos implicados en cada etapa de recombinación. Esto posibilita una especie de espectroscopía térmica en la que la medida del ritmo de liberación de energía con la temperatura puede permitir la identificación de la destrucción de tipos específicos de defectos con etapas determinadas del espectro de liberación de energía. Sería posible así asignar valores experimentales de energía liberada por defecto de red destruido.

La menor sensibilidad de las técnicas calorimétricas respecto a otro tipo de técnicas como las ópticas, obliga a que las muestras empleadas para las medidas de energía almacenada tengan que estar fuertemente irradiadas. Esto hace que no sea simple el correlacionar las características del espectro de liberación de energía térmica con cambios en otras propiedades, tales como la aniquilación térmica de los centros de color. Sin embargo, a suficientemente bajas temperaturas, del orden de 10K, el calor específico de estos materiales es inferior en un factor de 10 o más respecto a su valor a temperatura ambiente, lo que aumenta la sensibilidad. Además, a baja temperatura (10K), los defectos primarios creados por la radiación son inmóviles, con lo que a dosis de irradiación moderadas se crean pares de Frenkel aislados, lo que facilita grandemente la interpretación de los resultados. Se ha podido así relacionar las características del espectro de liberación de energía almacenada con la destrucción de los pares de Frenkel aniónicos inducidos por la radiación: pares α - I (vacantes e iones intersticiales) y pares F - H en el intervalo de temperatura entre 10 y 70K (Schrey y otros, 1977, 1978 y Cruz-Vidal y otros 1973). En muestras irradiadas a temperatura ambiente la situación es bastante más complicada y los procesos

que dan origen al espectro de energía almacenada están mucho menos entendidos. Al mayor valor del calor específico hay que añadir la formación de agregados de intersticiales y de centros F (al subir la temperatura) que dificultan la interpretación de los resultados.

Por otra parte, la aniquilación de los defectos agregados ocurre en todo el rango de temperatura entre 25 y 400ºC en que la energía no se libera sólo en los estrechos intervalos de temperatura en que ocurre recombinación entre defectos complementarios, sino que lo hace también de modo gradual en todo el intervalo debido a numerosas reacciones entre defectos. Esto ocasiona un ritmo de liberación de energía inferior al que se tiene en muestras irradiadas a la temperatura del helio líquido. Según estimaciones de Balzer (1970), a 50K ya se han aniquilado el 90 % de los pares α - I y aproximadamente el 60 % de los pares F - H producidos por la radiación. La menor sensibilidad respecto a medidas a bajas temperaturas puede hacer que, procesos que se detectan bien a bajas temperaturas, queden enmascarados por encima de temperatura ambiente. No obstante estas dificultades, en la bibliografía se pueden encontrar algunos datos sobre la energía almacenada por la radiación en haluros alcalinos a temperatura ambiente. En los escasos trabajos aparecidos sobre este tema, se intenta relacionar la liberación de energía detectada con la aniquilación de los centros de color inducidos por la radiación, la termoluminiscencia y las etapas de recuperación del cristal respecto a los cambios del volumen y de la dureza.

Kobayashi (1956) aplica una técnica de análisis térmico diferencial a la medida de energía almacenada en NaCl irradiado con protones de 350 MeV. Encuentra tres picos en el espectro de energía almacenada a 100, 200 y 310ºC, intentando relacionar el pico dominante de liberación de energía a 200ºC con la aniquilación de centros F. Según Kobayashi (1956) este proceso consiste en el paso del electrón del centro F a huecos atrapados en átomos intersticiales de cloro, con una liberación de energía de 4,5 eV/F. Parte de esta energía se emite en forma luminosa (termoluminiscencia) y parte se libera en forma de calor (energía almacenada). Para la liberación de energía observada por debajo de 150ºC Koba-

yashi (1956) encuentra que los procesos de agregación de centros F y M observados en este margen de temperaturas sólo podrían dar cuenta de un ~10 % de la energía almacenada. Por esta razón, propone procesos de recombinación vacante-intersticial o formación de agregados de vacante mejor que cambios en la concentración de centros F y M para explicar la energía liberada en esta etapa. Finalmente, y por encima de 250ºC en que ya no quedan centros de color, no presenta recombinaciones específicas que den cuenta de la liberación de energía térmica en esta zona de temperatura.

Zavadovskaya y Kuzmina (1965a,b) usan la misma técnica para medir la energía almacenada en KCl, NaCl y LiF irradiados con rayos gamma de ^{60}Co. Estos autores encuentran que para la misma dosis de irradiación la energía almacenada por unidad de masa en LiF es dos órdenes de magnitud superior a la obtenida en NaCl y KCl, siendo a su vez mayor la energía almacenada en NaCl que en KCl. Con el mismo equipo experimental no detectan liberación alguna de energía en KBr y KI dentro del error experimental. Haciendo una estimación del número de centros F presentes en sus muestras de LiF, por extrapolación de los espectros de absorción obtenidos en muestras menos irradiadas, obtienen una concentración de $1,3 \times 10^{19}$ F cm^{-3}. Dada la cantidad total de energía liberada, se obtiene un valor de 1.906 eV/F. Para explicar el gran valor de la energía almacenada en LiF sugieren un cambio en el calor específico por la formación de grandes coloides de Li que "metalizan" el cristal.

Bunch y Pearlstein (1969) midieron la energía almacenada en NaCl irradiado con rayos X de 190 kV y rayos gamma de ^{60}Co correlacionando sus resultados con experimentos de absorción óptica y termoluminiscencia. Encontraron una energía total almacenada de 12,4 eV por centro F repartida en tres etapas: 2,2 eV a 135ºC, 8,4 eV a 250ºC y 1,8 eV a 350ºC. En una muestra con impurezas de calcio el pico dominante aparece sobre 150ºC. Con las mismas concentraciones de centros F + 2M las muestras irradiadas con rayos gamma presentan un 20 % más de energía almacenada que las irradiadas con rayos X. Este exceso de energía se libera -

en su mayor parte en el pico de 250ºC. La única diferencia apreciable - en coloración en las muestras irradiadas con rayos gamma respecto a las bombardeadas con rayos X es una mayor concentración de centros R y agregados superiores, que se aniquilan entre 100 y 150ºC.

Al interpretar sus resultados atribuyen la energía liberada por debajo de 170ºC a transiciones electrónicas no reflejadas en el espectro de absorción o a procesos de agregación de centros R y de agregados superiores que no lleven consigo cambios de volumen, no observados por debajo de 200ºC. Entre 170 y 290ºC ocurre el pico dominante de liberación de energía y parece ir acompañado de la desaparición de las bandas F, M, coloidal y del pico de termoluminiscencia. Proponen que el pico a 250ºC es un pico compuesto de la superposición de dos, uno debido a la recombinación de los electrones de los centros F con huecos atrapados en algún lugar de la red y otro por la aniquilación de las vacantes. Apoyan esta interpretación en el hecho de que en muestras dopadas con calcio, la aniquilación de centros F y M ocurre a temperaturas inferiores respecto a la temperatura de aniquilación en muestras puras, sucediendo lo mismo con la zona dominante de liberación de energía. Además, tanto en muestras puras como impuras hay diferencias entre la temperatura a la - que ocurre el máximo ritmo de liberación de energía y la temperatura de aniquilación de las bandas F y M. Finalmente, especulan con la posibilidad de que la liberación de energía a 350ºC se deba a la aniquilación - de las divacantes de los centros M por la linealidad encontrada entre - la energía almacenada a esta temperatura y la concentración inicial de centros M.

Otra técnica usada para determinar la cantidad de energía almacenada por defecto de red consiste en medir, no el ritmo de liberación de - energía al subir la temperatura, sino la energía total almacenada en el material. Se parte de la hipótesis de que toda la energía almacenada en la red se debe a la creación de centros de vacante, principalmente F, M y sus defectos intersticiales complementarios. De modo que una simple - división entre la energía total y la concentración F + 2M nos dará la - energía almacenada en la red por par F-intersticial formado. Naturalmente este método requiere menor sensibilidad que la necesaria para obte-

ner el espectro.

Phelps y Pearlstein (1962) usan un método de calor de disolución para medir la energía almacenada en NaCl irradiado con rayos X a temperatura ambiente. Después de disolver el cristal irradiado en agua, miden los cambios de temperatura. La interpretación de los resultados es difícil a causa de reacciones no bien conocidas de los productos de la irradiación (intersticiales de cloro) con el solvente. Con esta incertidumbre obtienen un valor de 9 eV por centro F.

Jenks y otros (1975) usan el mismo método de disolución acuosa combinandolo con otro método de obtención de la energía total al hacer subir bruscamente hasta 400ºC la temperatura de la muestra irradiada, con lo que toda la energía almacenada se libera instantáneamente (drop calorimeter). Con esta comparación identifican las reacciones desconocidas en el método de disolución. Aunque estos autores no miden la concentración de centros F + 2M de sus muestras de NaCl, sus resultados parecen indicar que la energía almacenada por molécula activada de NaCl por la radiación (par F-intersticial, siendo los centros F térmicamente liberados de los coloides) es aproximadamente igual al calor de formación de NaCl a partir de sus elementos (metal alcalino de los coloides y moléculas de halógeno intersticial). Esto da un valor de 4,25 eV por centro F.

En trabajos posteriores efectuados en los laboratorios de Oak Ridge, Jenks y Bopp (1977) miden, dentro de un programa de investigación sobre almacenamiento de residuos radiactivos en minas de sal, la energía total almacenada por irradiación a distintas temperaturas con rayos gamma de ^{60}Co y elementos combustibles quemados. Los resultados son análogos a los del trabajo anterior.

Dreschhoff (1973) y Dreschhoff y Zeller (1977) usan la técnica de análisis térmico diferencial en la medida de la energía almacenada en NaCl irradiado con protones de 1 - 2 MeV. Encuentran que, aproximadamente el 0,01 % de la energía total transferida a las muestras de NaCl por las partículas de la radiación, es almacenada. Esto indica que se puede

almacenar en la red mucha más energía de la que sería posible alcanzar con la concentración de saturación de simples defectos puntuales (centros F).

Finalmente, primero Diller (1975) y luego Hughes (1978) revisan la situación experimental en base principalmente a los trabajos de Bunch y Pearlstein (1969) sobre energía almacenada y de Hobbs y otros (1973) sobre aniquilación de los lazos intersticiales de dislocación. Proponen un modelo de recombinación en dos etapas que se discute detalladamente en el capítulo III y que se resume brevemente aquí. Según este modelo, la energía liberada entre 100 y 150ºC se debe al proceso de agregación de centros F. A 250ºC ocurre la primera etapa de recombinación entre los centros F (en forma de coloides) y los centros moleculares X_2° que ocupaban las divacantes. Asociada a esta recombinación ocurren: el pico dominante de liberación de energía, la primera etapa de recuperación de las propiedades mecánicas y el pico de termoluminiscencia. Entre 300 y 350ºC ocurre la recombinación de las divacantes con los lazos intersticiales, dejando el cristal en su estado preirradiado. Esta recombinación va acompañada de la liberación de la energía de formación de la divacante y la recuperación total de las propiedades mecánicas.

3. Objetivo y planteamiento de este trabajo.

Por la breve exposición del trabajo hasta ahora realizado, parece claro que quedan muchos puntos sin resolver acerca de la naturaleza de los procesos responsables del espectro de energía almacenada. Por ello, parece oportuno el objetivo planteado en este trabajo sobre la energía almacenada y su posible correlación con la termoluminiscencia y la coloración, como medio para estudiar la estabilidad térmica de los defectos inducidos por irradiación a altas dosis y temperatura ambiente en haluros alcalinos. Estas propiedades están directamente relacionadas con la presencia de defectos en el cristal. De acuerdo con este objetivo, la línea seguida en este trabajo ha sido la siguiente. En primer lugar, fue preciso diseñar, construir y poner a punto el equipo experimental -

necesario; principalmente un calorímetro diferencial con sensibilidad suficiente para resolver las distintas etapas del espectro de energía almacenada. Este equipo ha sido descrito de forma detallada en un trabajo anterior (Delgado 1977) y de él se hace un pequeño resumen en el capítulo I de esta memoria. Con este equipo experimental se determina la forma de los espectros de energía almacenada y su evolución con la dosis y concentración de centros de color en NaCl y KCl irradiados con electrones y rayos gamma, estudiando la influencia de la energía de la radiación en la energía total almacenada por centro de vacante. En busca de una interpretación de los resultados se determina el efecto que sobre el espectro de energía almacenada tienen la deformación y la presencia de impurezas en el cristal. Para estudiar la posibilidad de que el proceso de agregación de centros F sea responsable de alguna de las etapas de liberación de energía observadas, se midieron espectros de energía almacenada en muestras de KCl coloreadas aditivamente. Finalmente y buscando una posible ordenación de la energía almacenada total por unidad de dosis o de centro de vacante en estos materiales, se extiende el estudio a la obtención de la energía total almacenada por centro de vacante y forma del espectro de liberación de energía en LiF, NaF, KBr y KI irradiados con rayos gamma. Paralelamente a estas medidas de energía almacenada y para estudiar su correlación con la termoluminiscencia y centros de color se determinaron los espectros de termoluminiscencia y absorción óptica en todos los casos estudiados. Asímismo se estudió la destrucción térmica de los centros de color en KCl irradiado con electrones.

Para evitar posibles discrepancias provenientes del hecho de realizar las medidas de energía almacenada y termoluminiscencia en muestras distintas en diferentes equipos experimentales, se diseñó un dispositivo que permitiera la medida simultánea de ambos fenómenos en la misma muestra. Todos los resultados experimentales obtenidos se exponen en el capítulo II.

En el capítulo III se presenta la discusión de los resultados y las conclusiones de ellos extraídas. Se comparan con los resultados previa-

mente publicados sobre estas y otras propiedades (formación de lazos intersticiales, banda coloidal, defectos dipolares, etc.) y con las interpretaciones existentes. Se presentan por último algunas sugerencias sobre los posibles procesos operativos en las distintas etapas de recombinación térmica de defectos entre 25 y 400ºC.

Los resultados obtenidos muestran que los espectros de energía almacenada tienen, en general, tres zonas de liberación de energía que crecen con la dosis de irradiación. La presencia de dislocaciones e impurezas aumenta la liberación de energía en la zona de bajas temperaturas, pero la energía total almacenada es la misma que en muestras puras no deformadas. Al aumentar la dosis el espectro de liberación de energía en muestras con impurezas tiende al de las muestras puras. En muestras coloreadas aditivamente no se detectó liberación alguna de energía.

El pico de termoluminiscencia y el máximo ritmo de liberación de energía térmica no ocurren a la misma temperatura. A las dosis más elevadas el pico luminoso tiene lugar a temperaturas superiores, incluso cuando ambos máximos se desplazan con la dosis, como ocurre en muestras con impurezas. La deformación afecta en distinta forma a la energía almacenada que a la termoluminiscencia, desplazando el pico de luz a temperaturas más altas.

En KCl la energía total almacenada por centro de vacante depende de la energía de la radiación incidente. Los valores obtenidos para la energía total almacenada por centro de vacante en LiF, NaCl y NaF son superiores a la energía de formación del par F-H. En LiF y KCl irradiado con rayos gamma, el cociente entre la energía almacenada y la concentración F + 2M crece al subir la dosis y, por tanto, la concentración F + 2M. A igualdad de dosis, la energía total almacenada es mayor al disminuir el tamaño del catión.

Las conclusiones sacadas de estos resultados ponen en duda los modelos propuestos anteriormente por diversos autores sobre los defectos que dan lugar a la energía almacenada observada en estos materiales. En efecto, de los resultados obtenidos se concluye que el mismo proceso de

recombinación de defectos puede estar operando en las dos primeras etapas del espectro de energía almacenada (100 - 150ºC y 250ºC en NaCl). - El pico dominante de liberación de energía térmica y el pico de termoluminiscencia no corresponden al mismo proceso de recombinación de defectos. Los procesos de agregación de centros F y la recombinación centro F-intersticial no pueden dar cuenta, al menos por sí solos, de la energía térmica liberada hasta 150ºC y en el pico dominante del espectro, - respectivamente. La cantidad total de energía almacenada por unidad de dosis depende del tamaño del catión.

Estos resultados parecen importantes porque por primera vez, y en - contra de los datos anteriormente presentados, se aporta evidencia experimental de liberación de energía almacenada no explicable sólo por la presencia de centros de color en el cristal y acerca de la posibilidad de daño creado por la radiación en la subred catiónica. Este hecho abre nuevas líneas de trabajo que pueden ayudar a aclarar el panorama del daño inducido en estos materiales por altas dosis de irradiación.

CAPITULO I

EQUIPO Y TECNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen brevemente la técnica y el equipo experimental utilizado. El método escogido para la medida de energía almacenada consiste en la medida de la diferencia de temperaturas entre una muestra irradiada y otra muestra idéntica no irradiada, y entre esta - muestra de referencia y la pared interior del calorímetro mientras éste se calienta a un ritmo constante. El equipo experimental necesario consta de tres partes principales: calorímetro diferencial, sistema de control y programación de la temperatura y sistema de medida de temperaturas. Se incluyen, además, el dispositivo para la realización de las medidas simultáneas de los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia, los dispositivos para medidas ópticas, así como el tratamiento y condiciones de irradiación de las muestras. Una descripción más detallada del equipo experimental para medidas de energía almacenada puede encontrarse en un trabajo anterior (Delgado 1977).

A. Dispositivo para medidas de energía almacenada

1. Técnica de medida.

La técnica de análisis térmico diferencial (DTA) escogida es habitualmente empleada en diversas ramas de la ciencia de materiales con - muy variados objetivos, tales como identificación de minerales, plásticos, transiciones orden-desorden, cambios de fase, ... y, en general, en todo tipo de procesos en que haya liberación o absorción de calor durante el calentamiento (Smothers y Chiang 1958; Wendlant 1963 y Murphy 1976).

Hay, sin embargo, una dificultad importante en la aplicación de esta técnica general a la medida de energía almacenada en haluros alcalinos irradiados. Esta dificultad adicional se debe a los dos factores ya

apuntados en la introducción: pequeña cantidad de calor a medir y bajo ritmo de liberación de la energía, ya que ésta no se libera en intervalos pequeños de temperatura, sino de forma gradual en todo el intervalo de 25-400ºC. Esto se traduce en la necesidad de una sensibilidad superior a la habitual en las aplicaciones generales de esta técnica citadas en el párrafo precedente, que se refleja en la necesidad de tener las muestras muy bien aisladas térmicamente de las paredes del calorímetro, de modo que la línea de fondo de la diferencia de temperatura entre las muestras sea pequeña comparada con la diferencia entre las muestras y el calorímetro. Con la técnica diferencial usada, los calores transferidos a o desde las muestras tienden a cancelarse y la cantidad medida es la diferencia de temperatura entre las dos muestras. Esto simplifica el análisis y reduce la precisión requerida en la medida y en el control de pequeñas transferencias de calor no deseadas, respecto a otras técnicas basadas en la comparación de la temperatura, como función del tiempo, de una sola muestra antes y después de la irradiación (Singh y McKay 1968). En estas técnicas no diferenciales, hay que detectar la pequeña cantidad de calor debida a la liberación de energía almacenada sobre la relativamente gran cantidad de calor necesario para calentar la muestra. Otro tipo de técnica diferencial usada consiste en la comparación entre la potencia suministrada a las dos muestras, la irradiada y la de referencia, para mantenerlas exactamente a la misma temperatura (Differential Scanning Calorimeter DSC). Esta técnica requiere sistemas de calentamiento independientes para cada muestra y mayor precisión en el controlador de potencia y vatímetro diferencial usados en la medida.

En la técnica de análisis térmico diferencial debe llegarse a un compromiso entre el aislamiento térmico conseguido entre las muestras, para mejor detectar la liberación de calor, y la uniformización de gradientes térmicos en el interior del calorímetro, necesario para que el calentamiento de ambas muestras sea lo más simétrico posible, para obtener así una buena línea de fondo. Es decir, debe poder detectarse la señal del calentamiento extra de la muestra irradiada como consecuencia de la liberación de energía almacenada antes de que el ritmo de pérdi-

das de calor entre las muestras haga disminuir esta señal a cero. Esto implica regular adecuadamente las posibles vías de pérdida de calor entre las muestras: pérdidas por conducción a través de los hilos de los termopares usados para medir las diferencias de temperatura, pérdidas por radiación y pérdidas por conducción a través del gas usado como medio de transferencia de calor entre las muestras entre sí y entre éstas y el calorímetro.

El análisis de esta técnica aplicada a medidas de energía almacenada fue hecho por Overhauser (1954). En la aproximación usada por este autor, se supone que las diferencias de temperatura entre las muestras y la pared del calorímetro son pequeñas, lo que permite aplicar la ley de transferencia de calor de Newton según la cual las variaciones de las temperaturas de ambas muestras son proporcionales a las respectivas diferencias de temperatura respecto a la pared del calorímetro. Esto lleva a la siguiente expresión para la energía almacenada U por unidad de masa en función de los datos experimentales

$$\frac{1 - B(T)}{c} \frac{dU}{dT_1} + B(T) = \frac{T_2 - T_1}{T_w - T_1} + (1 - B(T)) \frac{d(T_2 - T_1)}{dT_1} \qquad (I.1)$$

donde c es el calor específico que se supone no es alterado por la radiación; B(T) es un parámetro que da cuenta del desequilibrio inevitable entre las muestras por diferencias en masa y contacto térmico con el resto del calorímetro; T_2, T_1 y T_w son, respectivamente, las temperaturas de la muestra irradiada, de la de referencia y de la pared interior del calorímetro. Con esta ecuación se calculan los valores de la energía almacenada mediante dos calentamientos sucesivos. En el primero es en el que tiene lugar la liberación de la energía, mientras que en el segundo se obtiene una determinación experimental de B(T) usando la ecuación anterior, en la que $dU/dT_1 = 0$, pues todos los defectos creados por la radiación han sido ya destruidos en el primer calentamiento. Esta necesidad de dos calentamientos sucesivos obliga a obtener una bue

na reproducibilidad en las medidas efectuadas en cada prueba.

Una simplificación del tratamiento anterior fue realizada por Bunch (1967). Consiste en suponer que se tiene un calorímetro suficientemente simétrico, con lo que en la ecuación (I.1) se tiene $B \ll 1$ y con un sistema de calentamiento adecuado conseguir que $T_w - T_1$ en función de T_1 - sea muy reproducible en los dos calentamientos. Esto permite simplificar la ecuación (I.1), que pasa a ser

$$\frac{1}{c}\frac{dU}{dT_1} = \frac{(T_2 - T_1)_{EA} - (T_2 - T_1)_F}{T_w - T_1} + \frac{d(T_2 - T_1)_{EA}}{dT_1} - \frac{d(T_2 - T_1)_F}{dT_1} \qquad (I.2)$$

donde los subíndices EA y F indican respectivamente que las cantidades entre paréntesis son los datos experimentales del primer calentamiento (Energía Almacenada) o del segundo (Fondo).

Las ecuaciones anteriores se han obtenido suponiendo despreciables tanto la transferencia de calor entre las muestras como los posibles - gradientes térmicos en las superficies interiores del calorímetro. Estos gradientes están relacionados con el diseño y material del bloque - del calorímetro, y con el ritmo de calentamiento usado. En general, con calorímetro de paredes gruesas de cobre, elementos calefactores uniformemente distribuidos y empleando ritmos moderados de calentamiento, los gradientes de temperatura serán muy pequeños y no alteran la validez de las ecuaciones anteriores, en que puede reemplazarse T_w por algún valor promedio, si bien pueden introducir alguna ambigüedad en la medida de $T_w - T_1$ (Bunch 1967).

Respecto a la transferencia de calor entre las muestras, White y Koyama (1963) investigan este caso y obtienen una ecuación que da la misma dependencia funcional de la energía almacenada respecto a $T_2 - T_1$ y

$d(T_2 - T_1)/dt$, si bien con unos coeficientes más complicados que los de las ecuaciones anteriores y que no pueden relacionarse fácilmente con cantidades directamente medidas, como lo estaban los coeficientes de la ecuación (I.1). Según estos autores, el efecto de una transferencia apreciable de calor entre las muestras es hacer el coeficiente del término lineal mayor, mientras que, por el contrario, el tener portamuestras de masa grande sube el valor del coeficiente del término diferencial.

Un tratamiento más simple, que incluye las entradas y pérdidas de calor en cada muestra, es el empleado por Nilan y Granato (1965). Suponiendo el sistema perfectamente simétrico, es decir, que las muestras son idénticas, que tienen exactamente la misma geometría y que los ritmos de entrada y de pérdida de calor son los mismos para las dos muestras, se obtiene que en los intervalos de tiempo dt en que haya liberación de energía

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{P} \frac{dU}{dt} (1 - e^{-t/\tau}) \qquad (I.3)$$

donde P es el coeficiente del ritmo de pérdidas de calor, que se supone independiente de la temperatura, y $\tau = mc/p$ es la constante de tiempo del calorímetro en cuestión, que da información sobre las constantes térmicas del calorímetro. Esta constante de tiempo se determina experimentalmente estabilizando la temperatura del calorímetro y observando la caída de la señal de $T_2 - T_1$. Realizando esta determinación de τ a diversas temperaturas dentro del intervalo 25-400ºC, se comprueba la validez de la independencia de P con la temperatura.

Para ver la influencia del tratamiento de datos usado sobre la forma del espectro de liberación de energía almacenada, se usaron los tres métodos descritos por las ecuaciones (I.1,2,3). No se encontraron diferencias significativas en la forma de los espectros obtenidos por estos tratamientos, si bien la energía total liberada obtenida usando la ecuación (I.3) es inferior en aproximadamente un 20 % al valor obtenido me-

diante las ecuaciones (I.1,2). Este resultado parece lógico por considerar el análisis de Nilan y Granato (1965) la transferencia de calor entre las muestras y la existencia de pérdidas de calor desde las muestras que no son tenidas en cuenta en los otros tratamientos. Por otra parte, el hecho de que tanto la forma del espectro como el valor total de la energía sean similares en los análisis de Overhauser (1954) y de Bunch (1967) es quizá una prueba de que en el calorímetro conseguido, el factor de desequilibrio B(T) es efectivamente mucho menor que la unidad y de que $T_w - T_1$ es reproducible en los dos calentamientos.

Antes de pasar a la descripción del equipo experimental, se pueden hacer ya algunas consideraciones sobre los requisitos a cumplir en el diseño del mismo.

De las ecuaciones anteriores se deduce que los datos experimentales necesarios para el análisis son la medida de las siguientes temperaturas:

T_w: Temperatura del calorímetro. Necesaria, además, para la señal de desequilibrio del controlador de temperatura.

$T_w - T_1$: Diferencia entre la temperatura del calorímetro y la muestra de referencia. Conjuntamente con T_w permite saber en todo momento la temperatura y el modo como se calientan las muestras.

$T_2 - T_1$: Diferencia de temperatura entre las dos muestras. Es el dato más importante por reflejar la elevación de la temperatura en la muestra irradiada respecto a la de referencia como consecuencia de la liberación de la energía almacenada.

En cuanto al método empleado para su medida, los termopares parecen más adecuados que los termómetros de resistencia debido a la masa y tamaño de éstos. Para reducir al mínimo las pérdidas de calor de las muestras a través de los hilos de los termopares, éstos deben tener la menor sección y mayor longitud posibles. También sería deseable que los hilos de los termopares no fuesen metales puros, sino alguna aleación de menor conductividad. Por otra parte, parece ser poco efectivo el uso

de termopilas utilizadas por varios autores, ya que la ventaja de una - mayor señal se compensa al tener mayores pérdidas de calor y subir la - magnitud de la línea de fondo.

Respecto al ritmo de calentamiento, en principio éste debe ser el - máximo posible que permita una línea de fondo compatible con la magnitud de la señal. Al reducir el intervalo de tiempo en que tiene lugar - la liberación de energía, ritmos de calentamiento altos producirán ritmos de liberación de energía mayores, lo que dará lugar a picos más altos y estrechos y, por tanto, más fáciles de detectar. Sin embargo, también aumentan la magnitud y fluctuaciones de la línea de fondo sobre la que han de detectarse estos picos, por lo que debe llegarse a un compromiso. El máximo ritmo de calentamiento viene además limitado por la aparición de gradientes térmicos apreciables tanto en las superficies interiores del calorímetro como en el interior de las muestras, según el - tiempo empleado por el calor en difundirse a través de las mismas, con - la consiguiente pérdida de resolución en temperatura por estos efectos (Bunch 1967). Con muestras de dimensiones de 10x10x1 mm como las aquí - usadas, el límite superior del ritmo de calentamiento viene impuesto antes por consideraciones de la línea de base que por la aparición de estos - gradientes. Bajar excesivamente el ritmo de calentamiento produce ritmos de liberación de energía muy bajos con disminución de la amplitud - de la señal de $T_2 - T_1$, dificultando su detección. En general, se requieren ritmos moderados. En el presente trabajo un compromiso aceptable de los factores considerados parece estar en 5ºC/min.

Finalmente, se pueden hacer algunas consideraciones sobre el tamaño idóneo del calorímetro y de las muestras, así como sobre el gas usado - como medio de transferencia de calor y sobre el controlador de temperatura. El calorímetro debe ser lo suficientemente grande para minimizar los efectos de cualquier diferencia relativa en la posición de las muestras respecto a las paredes del calorímetro. Pero en calorímetros de - gran masa, es más difícil el control de la temperatura y pueden además - agudizarse los problemas de gradientes térmicos en sus paredes. La solución puede estar en fijar exactamente la posición geométrica de las -

muestras en el interior de un calorímetro de dimensiones moderadas, de modo que los flujos de calor a ambas muestras sean análogos, dando una línea de base aceptable.

El tamaño de las muestras debe ser suficiente para la inserción del termopar diferencial. Por otra parte, no deben ser tan grandes que se - generen en ellas gradientes térmicos que empeoren la resolución en temperatura. La mayor o menor masa de las muestras no afecta a la señal obtenida. Aparte de estas consideraciones provenientes de la técnica de - análisis térmico diferencial, hay otros requisitos impuestos por las - condiciones experimentales de irradiación y medidas de absorción óptica. Para que toda la muestra sea activa en cuanto a emisión de energía almacenada, es preciso que el daño creado por la radiación sea uniforme en toda la muestra. Esto, si bien no es una limitación con rayos gamma, en el caso de electrones de al menos 1 MeV obliga a reducir el espesor de la muestra a uno o dos mm y el área a las dimensiones del haz de electrones disponible. Una nueva reducción en el espesor de las muestras se debe a la necesidad de usar muestras lo más finas posible ($\ll 1$ mm) para reducir el error en las medidas de la densidad óptica de la banda F en las muestras fuertemente irradiadas en que se mide la energía almacenada. Por estas razones las muestras usadas fueron placas de una sección de 10x10 mm y espesores entre 0,8 y 2 mm. Para reducir el efecto - de las pérdidas por radiación de calor desde las muestras se elige un - medio de transferencia de calor que minimice las pérdidas por radiación frente a las de conducción a través del gas.

El medio de transferencia de calor escogido debe atender el compromiso ya citado de buen aislamiento y uniformización de gradientes para conseguir una buena relación señal/fondo. Después de varias pruebas, el gas elegido fue argon 0,9995 que cumple los requisitos pedidos: 1) Es - químicamente inerte, por lo que no causa problemas de reacciones con - desprendimiento o absorción de calor. 2) Su conductividad térmica es moderada, de modo que el aislamiento térmico entre las muestras es suficientemente bueno. 3) La conductancia térmica entre las muestras y el - calorímetro se mantiene bastante constante durante todo el margen de -

temperaturas, sin más que mantener la presión del gas ligeramente por encima de la presión atmosférica. Esto es importante para la estabilidad de la línea de base. 4) La transferencia de calor a través del gas es mayor que la que se tiene a través de la estructura soporte de las muestras y que las pérdidas por radiación. Esto también es importante para la estabilidad y reproducibilidad del fondo, ya que minimiza el efecto de pérdidas por radiación. Las pérdidas por conducción a través de los hilos de los termopares son reproducibles y la conductividad de los gases por encima de presión atmosférica es aproximadamente constante y, por tanto, prácticamente independiente de la temperatura o de pequeñas fluctuaciones en la presión. Y 5) Los transitorios térmicos producidos al principio de cada prueba por sobrepulsos de potencia se estabilizan rápidamente, permitiendo una buena línea de fondo desde los 50ºC.

Como casos extremos se probaron como medios de transferencia de calor gas helio de conductividad térmica ocho veces mayor que el argon y vacío a una presión de 10^{-3} torr. Se comprobó que la relación señal/fondo obtenida era peor que con argon, por favorecer excesivamente el aislamiento en detrimento de la línea de base (vacío) o, por el contrario, mejorar excesivamente la línea de base, disminuyendo la señal (helio).

Por último, respecto al controlador de temperatura se precisa que la entrada de potencia sea lo más suave posible. Variaciones bruscas en la potencia entregada causan transitorios térmicos en el calorímetro que ocasionan fluctuaciones en la línea de fondo. Se necesita además reproducibilidad en el ritmo de calentamiento en las dos medidas consecutivas necesarias para cada medida.

Sin embargo, aparte de todas las consideraciones iniciales de diseño, aparentemente lógicas, la estabilidad y reproducibilidad de la línea de base que en última instancia determinan la sensibilidad conseguida, parece depender también de factores no bien conocidos o no del todo entendidos. Esto hace necesario emplear el método experimental de prueba y error hasta conseguir el calorímetro adecuado.

2. Equipo experimental.

2.1 Calorímetro diferencial

Con las consideraciones de diseño anteriormente presentadas y la experiencia adquirida en anteriores diseños finalmente desechados, el calorímetro final resultante, si bien no es probablemente el óptimo en varios aspectos, sí permite la sensibilidad suficiente para las medidas de energía almacenada en haluros alcalinos irradiados.

Este calorímetro consta de dos cuerpos: el calorímetro diferencial propiamente dicho, donde van instaladas las muestras y el elemento calefactor, y la carcasa, que sirve como escudo de radiación de calor al calorímetro y en cuyo interior se mantiene el gas usado como medio de transferencia de calor. En la figura 1 se muestra una vista transversal de la cámara con el calorímetro en su interior.

En la figura 2 se muestra una vista transversal y otra en planta del calorímetro, que es un cilindro de cobre de 60 mm de diámetro y 34 mm de alto. Se ha construido en tres piezas: base, pared lateral y tapa que se pueden remover para montar las muestras en su interior. La resistencia calefactora se ha distribuido en dos partes idénticas montadas en serie, una de ellas en la base y otra en la tapa. A su vez, éstas han sido construidas en dos piezas entre las que van soldadas con plata la parte correspondiente del elemento calefactor. La misma corriente fluye por las dos partes del elemento calefactor que se han montado de modo que los campos magnéticos inducidos por las espiras arrolladas en la base se oponen a los inducidos por el arrollamiento de la tapa. Se pretende con ello disminuir los efectos inductivos que crean las variaciones de la corriente calefactora y que son captados por el termopar que mide $T_2 - T_1$ y detectados por el nanovoltímetro usado para su amplificación. Por la misma razón se emplea corriente continua como corriente calefactora, evitando la aparición de los 50 Hz de la red y corrientes parásitas por fluctuaciones de la red en esta corriente calefactora.

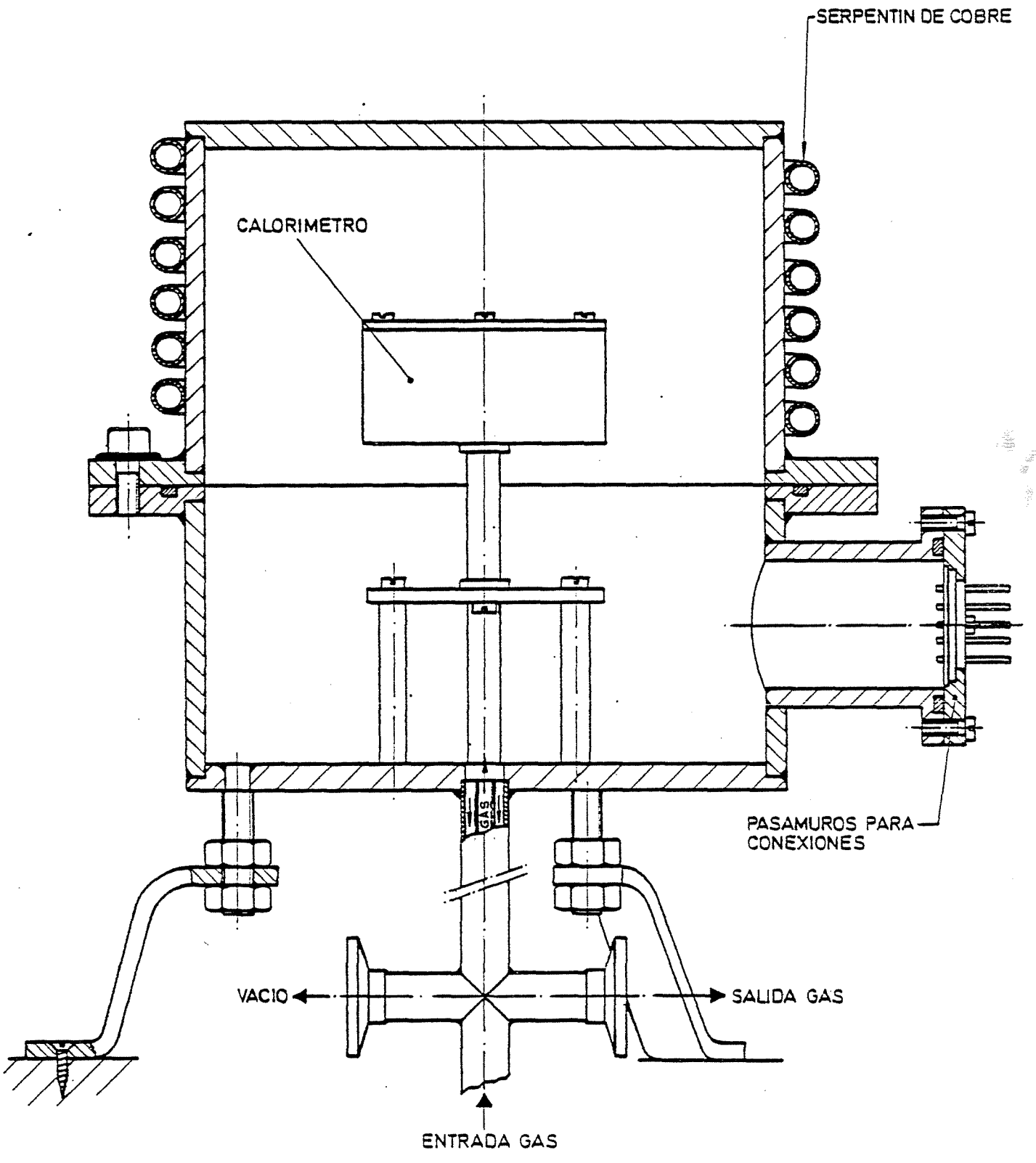

FIG. 1 Horno: Vista transversal de la cámara con el calorímetro en su interior

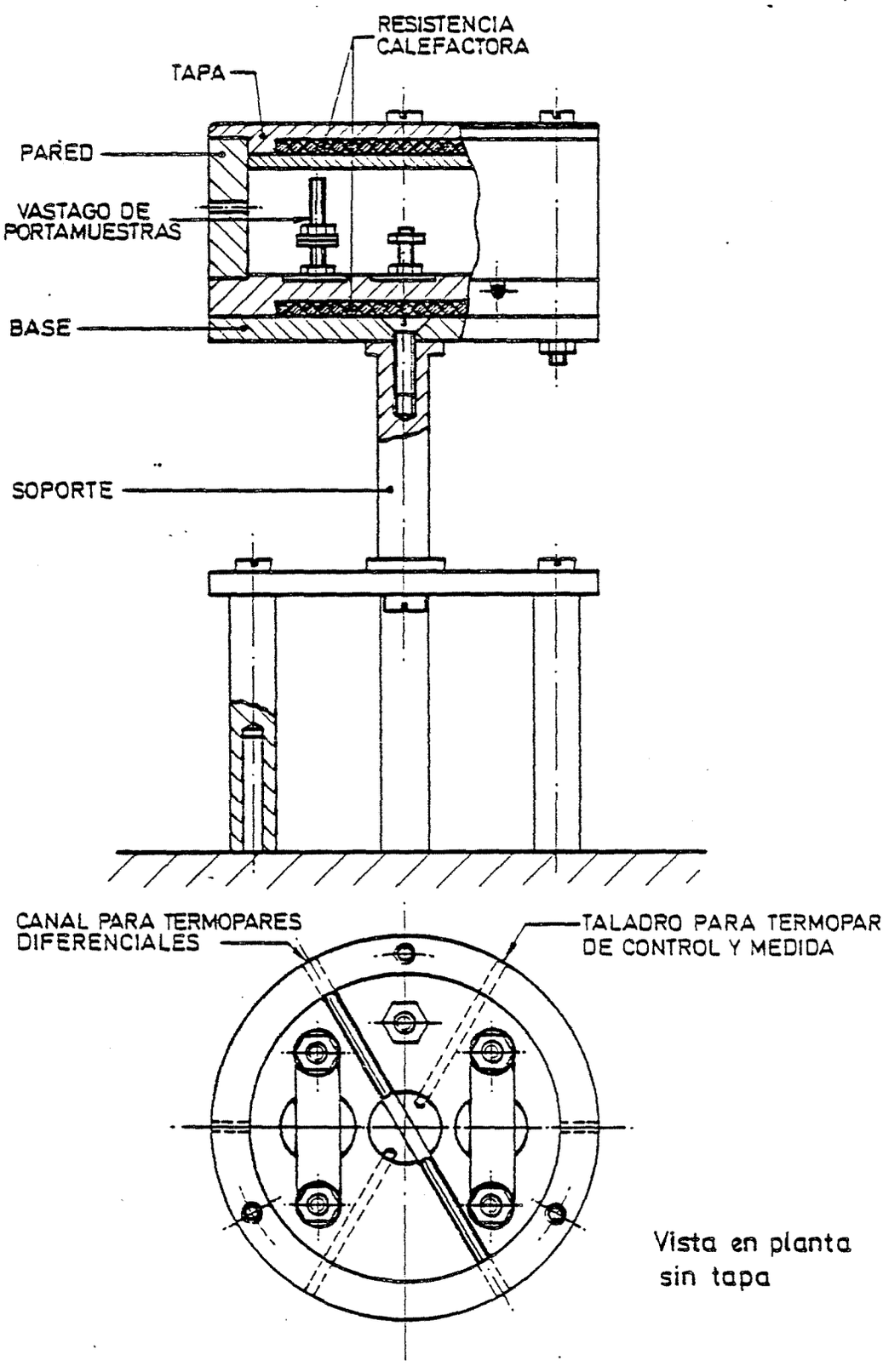

FIG. 2 Corte transversal y en planta del calorímetro

Todos los termopares de medida van alojados en la base. Los usados para medir la temperatura del horno y como elemento sensor para el controlador de temperatura se introducen en dos orificios diametralmente opuestos de 2 mm de diámetro y 26 mm de profundidad perforados en la base. Normalmente un solo termopar se usa satisfactoriamente para ambas funciones: medida y control. Los dos termopares diferenciales para la medida de $T_2 - T_1$ y $T_w - T_1$ se introducen en el calorímetro embutidos en dos tubos de cerámica alojados en un canal diametral de 3,5 mm de diámetro sobre la superficie de la base. Se evita así que los hilos de ambos termopares estén en buen contacto térmico con el calorímetro, lo que acentúa las pérdidas por conducción a través de estos hilos.

La pared lateral de 21,5 mm de altura y 6 mm de espesor tiene dos taladros laterales de 2 mm de diámetro que facilitan el paso del argon al interior del calorímetro, una vez que el conjunto esté cerrado. Tanto la superficie de la base como la pared lateral interior y la parte inferior de la tapa se pintan de negro con pintura de grafito Aquadag disuelto en alcohol, para mejorar la emisividad térmica de todas las superficies presentes en el interior del calorímetro y conseguir así una distribución de temperatura más uniforme dentro del mismo.

El calorímetro va alojado en la cámara construída con latón cromado en dos piezas. Véase figura 1. La pieza superior lleva soldada a su pared exterior un serpentin de cobre por donde circula agua a 15ºC. Su propósito es servir de escudo de radiación de calor al calorímetro, evitando asimetrías en el flujo de calor del calorímetro con el exterior que podrían provocar gradientes de temperatura en su interior, lo que haría derivar la línea de fondo con la consiguiente pérdida de sensibilidad. Evita además los efectos de fluctuaciones en la temperatura ambiente y sirve como foco frío para fugas de calor desde el calorímetro, lo que facilita el control de temperatura. En la parte inferior de la cámara y en posiciones diametralmente opuestan van acoplados dos pasamuros por donde salen al exterior de la cámara los termopares y cables de entrada de potencia al calorímetro. Asímismo, en esta parte de la cáma-

ra va roscada una salida tipo NW-10 para la entrada y salida de gas y - la conexión del equipo de vacío. Este se usa al comienzo de cada prueba para limpiar el vapor de agua y oxígeno absorbido en la cámara, antes - de hacer fluir el gas. Consta simplemente de una bomba rotatoria WELCH con una trampa de vapores refrigerada con nitrógeno líquido. Se consigue así alcanzar una presión inferior a 10^{-3} torr en el interior de la cámara.

Para la realización de las medidas simultáneas de termoluminiscencia y energía almacenada se acopló un fotomultiplicador a la cámara, como se ve en la figura 3. El fotomultiplicador ve la muestra irradiada a través de uno de los dos agujeros de 6 mm taladrados en la pared lateral del calorímetro, en posiciones diametralmente opuestas. La línea de fondo obtenida en estas condiciones presenta mayor deriva que la obtenida en el calorímetro sin fotomultiplicador acoplado a la cámara. Sin embargo, esta versión permite discernir la posición relativa en temperatura de los máximos de energía almacenada y termoluminiscencia, eliminando así posibles dudas en la comparación de resultados de distintos experimentos con muestras diferentes. Todos los espectros de energía almacenada presentados se obtuvieron en el calorímetro sin dispositivo para - detectar la termoluminiscencia. Las medidas simultáneas se presentan sólo para comprobar la simultaneidad o no de los fenómenos de energía almacenada y termoluminiscencia. En la figura 3 se puede ver también el - detalle del montaje de las muestras en el calorímetro. Cada muestra va - colocada entre una cuña y una mesa de KBr, escogido por presentar baja conductividad térmica. La mesa y la cuña se tallan a partir de un monocristal, de modo que se reduzcan al máximo las pérdidas por conducción de calor desde las muestras. Entre la mesa y la muestra se colocan las soldaduras de los termopares diferenciales usados. Ambas muestras, con sus mesas y cuñas aislantes, van montadas entre sendas pletinas de acero inoxidable. La sujeción del conjunto se hace mecánicamente con tuercas de acero y arandelas de cobre sobre los vástagos roscados en que - van montadas las pletinas. El mismo sistema de sujeción mecánica se usa para fijar la soldadura T_w del termopar $T_w - T_1$ a la superficie de la

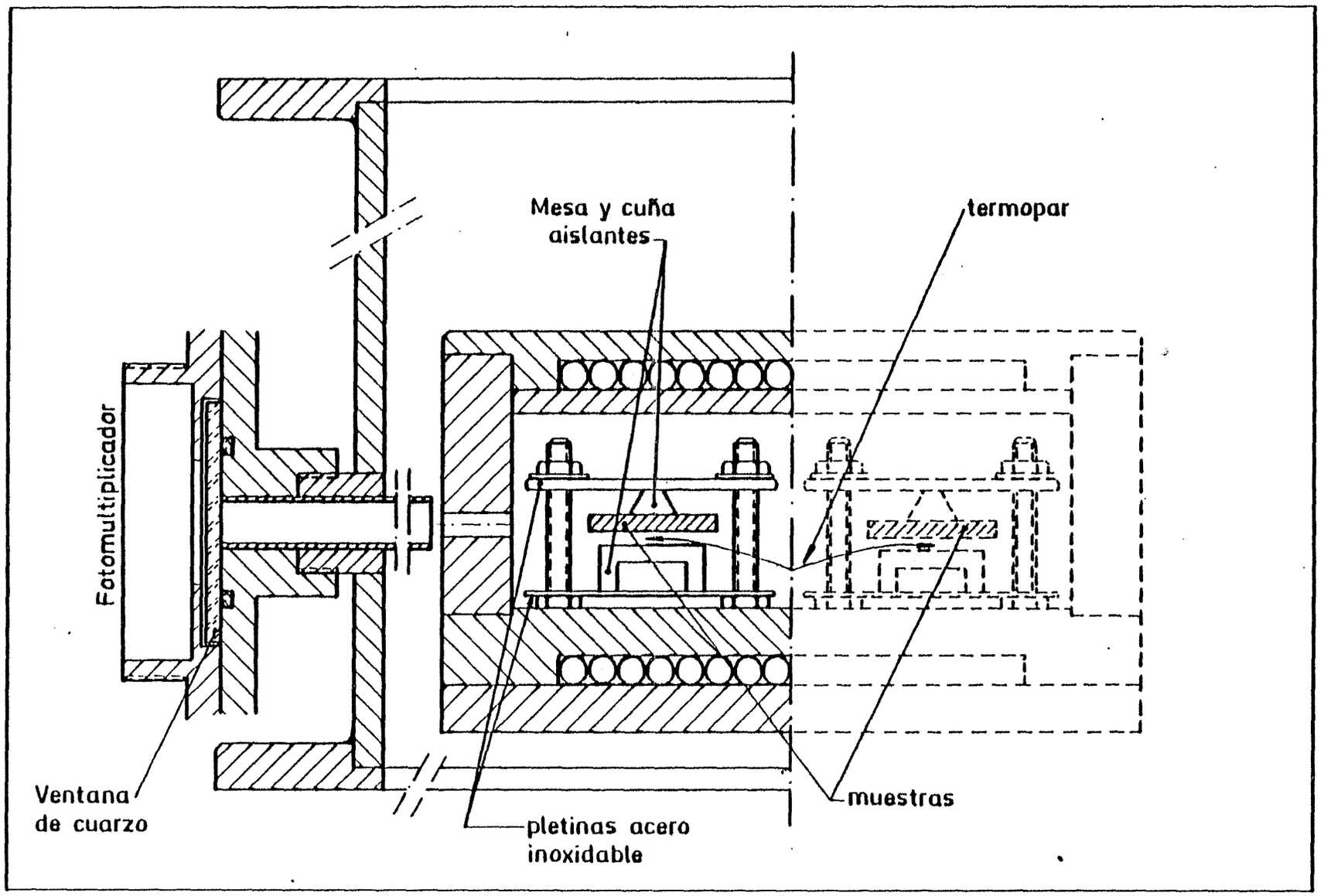

FIG. 3 Esquema del montaje de las muestras en el calorímetro y del dispositivo para medidas simultáneas de energía almacenada y termoluminiscencia.

base del calorímetro. De este modo todos los contactos térmicos entre las soldaduras de los termopares y las muestras o el calorímetro están hechos por presión mecánica, sin soldaduras.

Para conseguir la misma capacidad calorífica en ambos portamuestras (importante para la línea de fondo), basta igualar las masas de las cuñas, mesas y muestras usadas en cada uno de ellos.

En resumen, se tiene así un calorímetro con baja capacidad calorífica, mínimos gradientes térmicos en sus paredes, por haber un buen contacto térmico entre el elemento calefactor y el bloque del calorímetro, y una fuga de calor uniforme. Esto facilita el control de temperatura, al permitir una respuesta rápida en la variación de la temperatura del calorímetro para variaciones en la entrada de potencia y que el controlador esté entregando potencia continuamente.

Se han escogido materiales de comportamiento regular hasta 400ºC evitando, mediante su combinación, problemas de dilataciones que pueden afectar a la estabilidad de los contactos térmicos termopar-muestra. Los resultados conseguidos respecto a la línea de fondo con el calorímetro se describen más adelante.

2.2 Controlador de temperatura

Su misión es subir la temperatura del calorímetro a ritmo constante, con las características ya dichas de alta calidad en la linealidad y reproducibilidad de sucesivos calentamientos.

Para elevar linealmente con el tiempo la temperatura del calorímetro se tiene en cuenta el hecho de que el termopar chromel-alumel usado para medir T_w presenta en el intervalo 25-400ºC una relación bastante lineal entre fuerza electromotriz y temperatura. De este modo bastará comparar T_w con una señal de tensión que aumente linealmente con el tiempo al ritmo deseado, corrigiendo las desviaciones observadas, para obtener así un calentamiento lineal.

Con este principio de funcionamiento, esquematizado en la figura 4, el controlador de temperatura consta de dos partes principales: programador lineal, que proporciona la rampa lineal en tensión, y controlador proporcional de potencia, que controla la potencia suministrada al calorímetro, según la señal de desequilibrio obtenida de la comparación entre la señal del programador y T_w que sigue así a la señal programada. El programador consiste básicamente en un generador de rampa de 0 a 20 mV que permite cubrir el margen de 0-400ºC. Esta señal se obtiene usando un motor paso a paso para mover el cursor de un potenciómetro de alta resolución alimentado de modo que del principio al fín de la carrera del cursor caigan los 20 mV necesarios. Indistintamente se usó también un programador electrónico modelo 103A de la firma Controles Digitales S.A. Con este programador electrónico se evitan los pequeños saltos del brazo móvil del potenciómetro, que se reflejan en pequeños escalones de tensión que afectaban a la línea de fondo. Sin embargo, la presencia de condensadores en la salida del programador electrónico hace que la linealidad de la rampa sea algo inferior a la obtenida con el potenciómetro. No obstante, ésta es suficientemente buena y la suavización así obtenida en la entrada de potencia hace aconsejable su empleo.

El controlador de potencia es parecido en diseño a otro controlador previamente usado en este laboratorio (Ausín y otros 1971) sobre el que se realizaron algunas modificaciones para cumplir los requisitos que implica la medida de energía almacenada. Un diagrama de bloques se muestra en la figura 5. La primera etapa es un amplificador diferencial - QFT-2 de baja deriva térmica. La señal del amplificador pasa a una segunda fase de amplificación formada por dos transistores en acoplo directo. La salida de esta etapa gobierna una fuente estabilizada de corriente continua, programable en tensión, que se usa como etapa de amplificación de potencia. Dos circuitos RC permiten compensar el retraso térmico entre el elemento calefactor y el termopar empleado como sensor.

Para tener una buena línea de base en la diferencia de temperatura entre ambas muestras sin fluctuaciones ni deriva, es muy importante - ajustar estos circuitos RC de modo que la potencia suministrada a la re

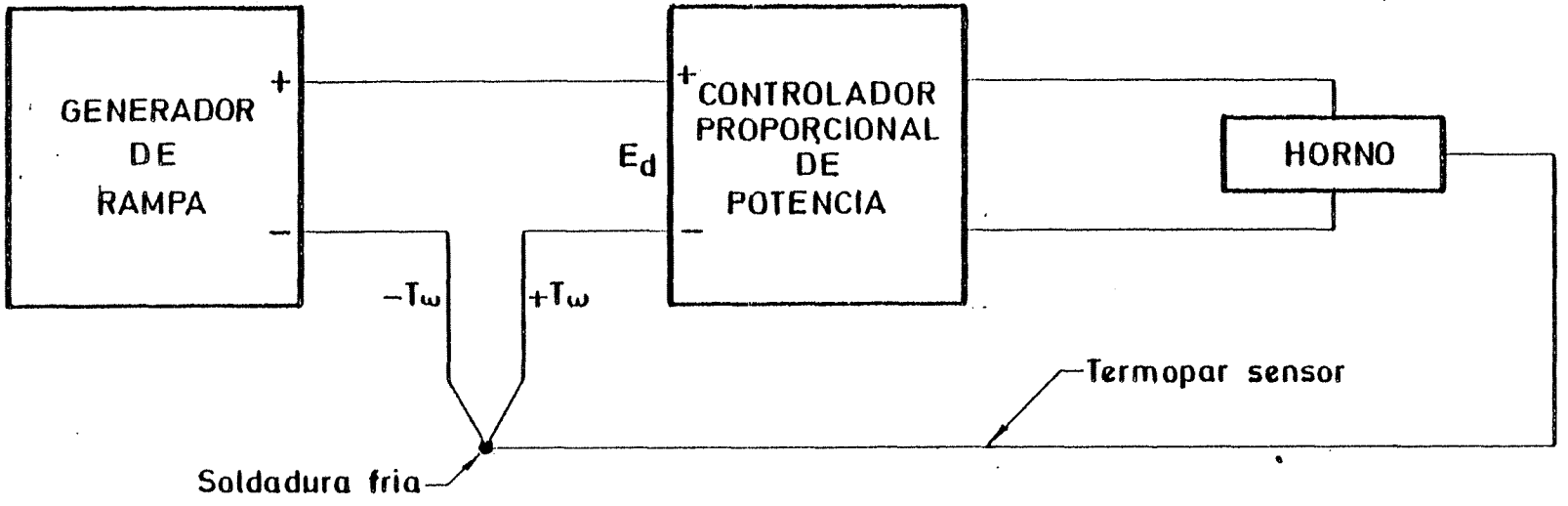

FIG. 4 Diagrama de bloques del sistema de calentamiento

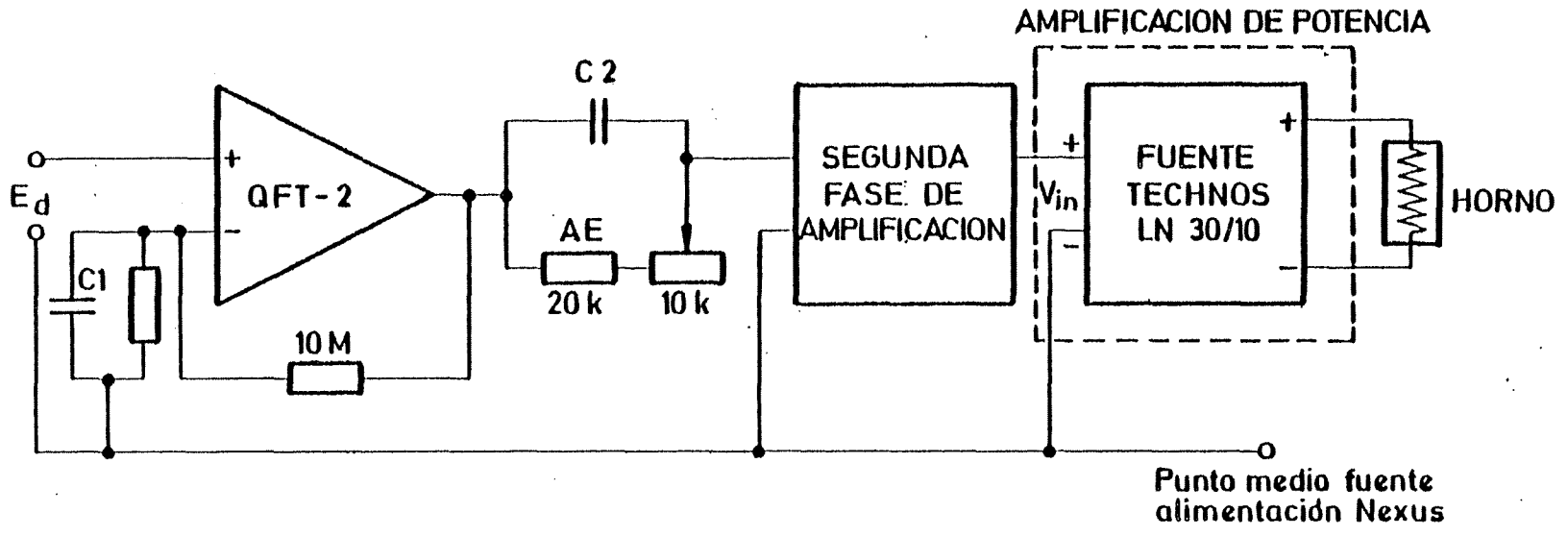

FIG. 5 Diagrama de bloques del controlador de potencia

sistencia calefactora varíe suavemente y se mantenga lo más cerca posible del mínimo requerido para subir la temperatura del calorímetro al ritmo deseado. El circuito electrónico del controlador se muestra en la figura 6.

2.3 Sistema de medida de temperaturas

En la figura 7 se muestra un diagrama del sistema usado para medir y registrar las temperaturas.

$T_2 - T_1$ se mide con un termopar cobre-constantan cuya señal se amplifica con un nanovoltímetro Keithley 148A entre -1 V y +1 V a fondo de escala y se lleva a uno de los dos canales de un registrador Servogor RE 571. Aunque con el calorímetro descrito los máximos valores de la f.e.m. correspondientes a $T_2 - T_1$ son a veces del orden de 30 a 50 microvoltios, el circuito estabilizado de supresión de cero disponible en el nanovoltímetro permite usar las escalas de 3 y 10 microvoltios del mismo. Esto permite apreciar en el registrador variaciones en la línea de fondo de $T_2 - T_1$ de hasta 0,05 microvoltios equivalentes a 0,001ºC que es del orden del límite de fiabilidad del termopar.

El otro canal del registrador se usa para medir directamente $T_w - T_1$ con otro termopar cobre-constantán. En la escala más sensible del registrador de 0,5 mV fondo de escala se pueden apreciar variaciones en $T_w - T_1$ de hasta 0,05ºC.

T_w se mide con un termopar Chromel-Alumel en un registrador Servogor RE-511 con una tensión en oposición en saltos de 2 mV, para medir la temperatura del calorímetro con la misma sensibilidad de 2 mV fondo escala en todo el intervalo de 25-400ºC. Se pueden observar variaciones sobre la recta de hasta 0,2ºC. En sustitución de la fase hielo-agua para fijar los 0ºC en la soldadura fría del termopar, se usó también un circuito potenciométrico simulador de cero con un termistor que compensa variaciones en la temperatura ambiente de la soldadura de referencia.

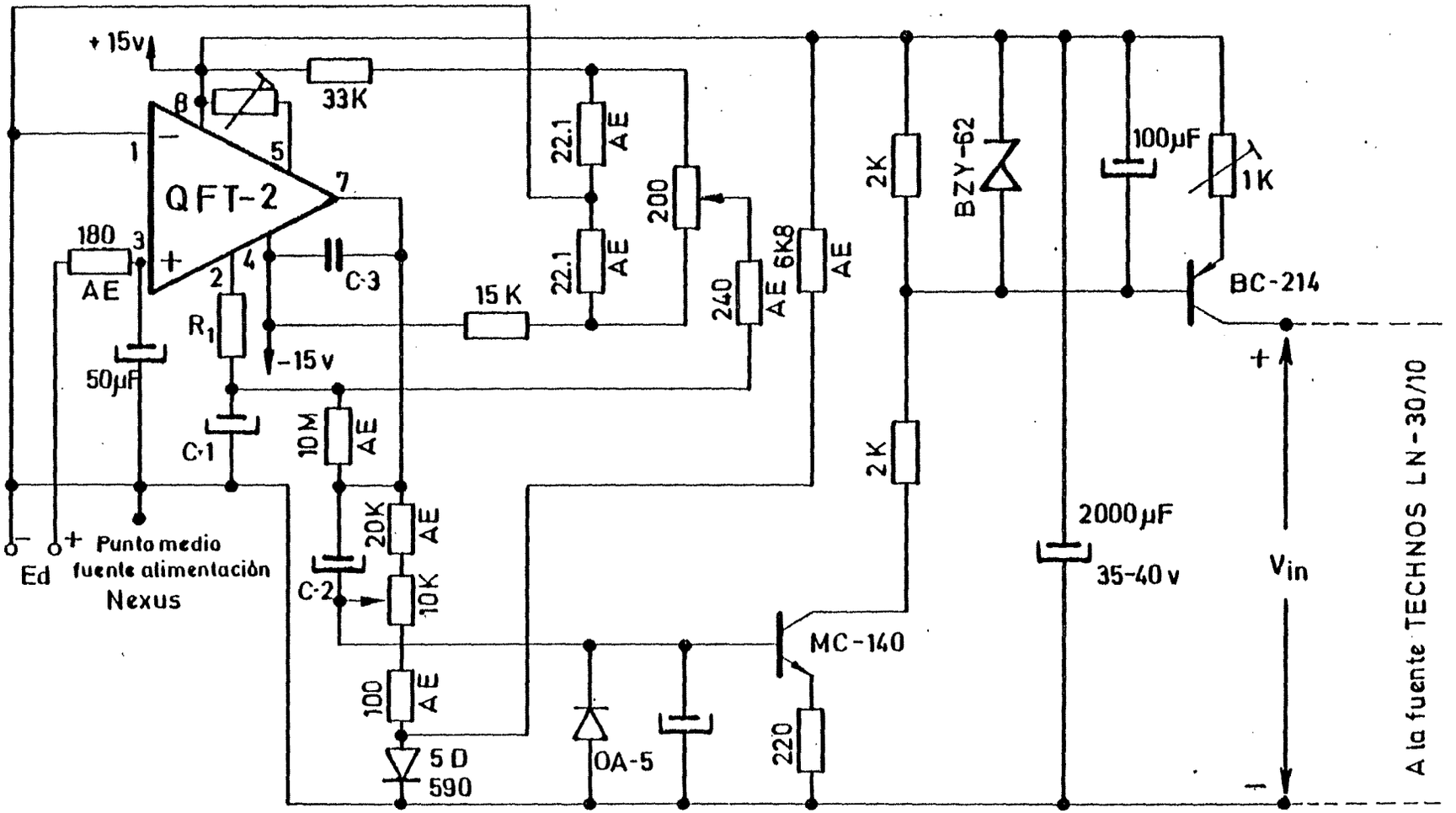

FIG. 6 Circuito electrónico del controlador de potencia

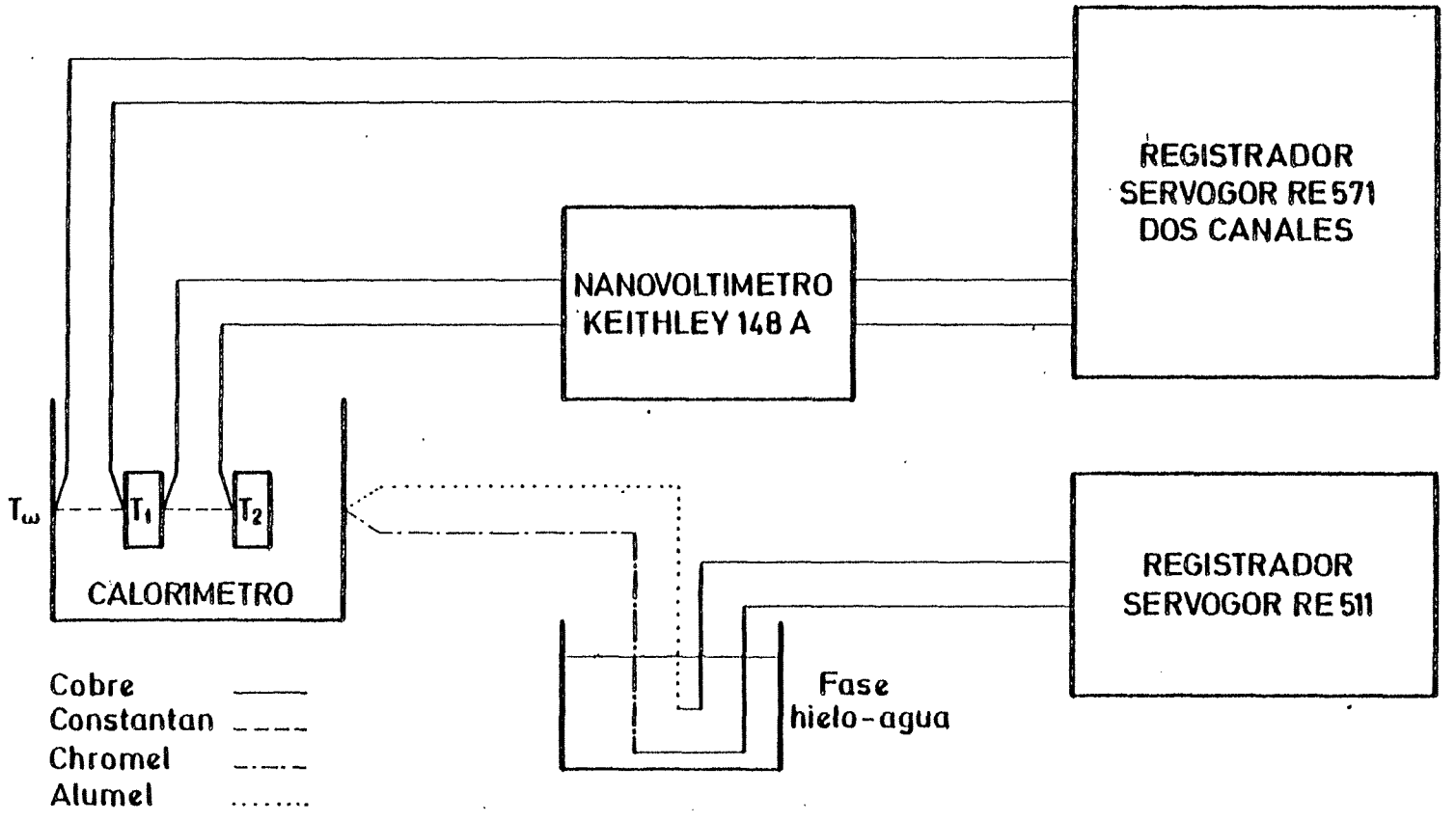

FIG. 7 Sistema de medida de temperaturas

Los hilos de los termopares cobre-constantan para la medida de $T_2 - T_1$ y $T_w - T_1$ tienen un diámetro de $25{,}4 \times 10^{-3}$ mm con una longitud de constantán entre las soldaduras de más de 20 cm y 50 cm de hilo de cobre para la conexión con los instrumentos de medida. Esto reduce las pérdidas por conducción a través de los hilos, compensando el hecho de usar cobre y no aleaciones de menor conductividad. Se evitan, por otra parte, las inhomogeneidades observadas por Bunch (1967) en hilos de distintas aleaciones que pueden llevar a fluctuaciones en la línea de base por cambios en las propiedades del termopar. Una precaución importante es la de efectuar todas las conexiones de los aparatos de medida con conectores especiales de cobre de gran pureza y por presión mecánica, manteniendo las conexiones a una temperatura constante para evitar en los circuitos de medida fuerzas electromotrices espúreas de origen térmico o debidas a soldaduras en las conexiones.

3. Método de operación y características.

En la figura 8 se muestra la variación de la temperatura del calorímetro con el tiempo, para distintos ritmos de calentamiento. La línea recta ajustada, la desviación en la pendiente y el error de los puntos sobre la recta presentados corresponden a un ajuste de los puntos experimentales por un proceso de mínimos cuadrados. La desviación cuadrática media de estos puntos sobre la recta ajustada es de $\sim 0{,}3$ºC y el error en la pendiente es menor del 0,1 %. También aparece en la figura la estabilización de la temperatura a 30ºC, necesaria al comienzo de cada prueba. Después de 10 minutos de estabilización la desviación de la línea horizontal es menor de $\pm$ 0,05ºC.

Respecto a la bondad de las líneas de fondo obtenidas para $T_w - T_1$ y $T_2 - T_1$ y su reproducibilidad en calentamientos sucesivos, es importante seguir exactamente el procedimiento siguiente: Antes de empezar cada prueba se hace vacío en la cámara hasta alcanzar una presión de 10^{-3} torr durante aproximadamente una hora, tiempo durante el cual se hace fluir argon varias veces. Esto elimina el vapor de agua y oxígeno

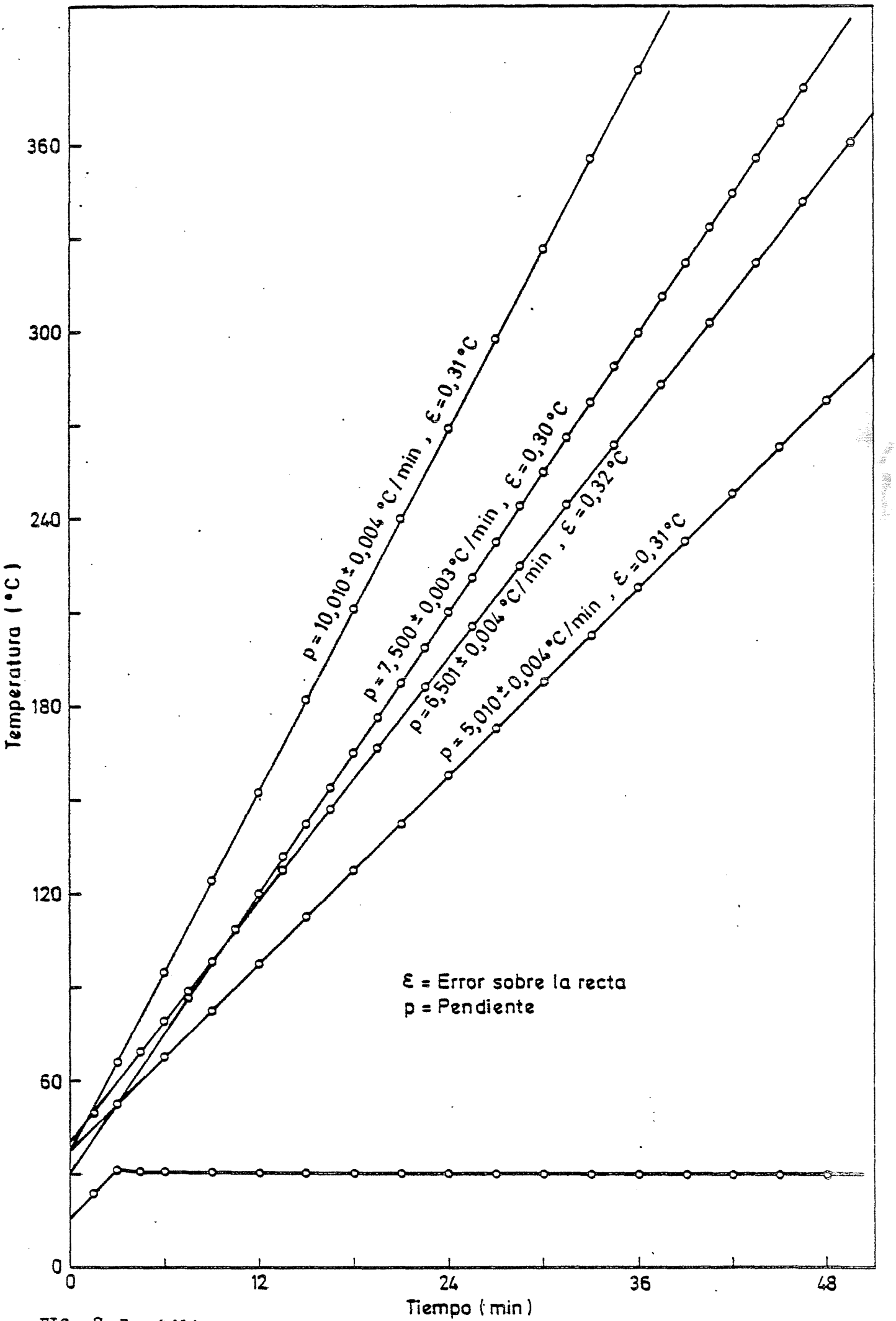

FIG. 8 _Estabilizacion y subida de la temperatura del horno a varias velocidades

absorbidos en la cámara que podría causar gran deriva en la línea de fondo por reacciones con las muestras o portamuestras. Después se desconecta el sistema de vacío y se hace pasar argon por la cámara a presión constante, ligeramente por encima de presión atmosférica. Una vez limpia la atmósfera y regulada la presión de argon en la cámara, se estabiliza la temperatura del calorímetro hasta alcanzar una distribución estacionaria de temperaturas en su interior.

Siguiendo minuciosamente el método de operación descrito y teniendo buen cuidado de reproducir exactamente las mismas condiciones iniciales, la sensibilidad, obtenida de la discrepancia entre dos líneas de fondo consecutivas, es algo mejor de $\pm$ 1 microvoltio.

En la figura 9 se muestran gráficas típicas de $T_2 - T_1$ para dos calentamientos consecutivos a 5ºC/min., el primero de ellos con la muestra irradiada, junto con $T_w - T_1$. Sin embargo, a veces y quizá debido a no partir exactamente de las mismas condiciones iniciales, la discrepancia obtenida es mayor. En estos casos se recurre a una normalización ya usada por Bunch (1967) consistente en añadir a los datos de $T_2 - T_1$ del segundo calentamiento de fondo una función de normalización, función de la temperatura, escogida para eliminar la discrepancia entre las líneas de base a temperatura ambiente y 400ºC. A estas temperaturas la liberación de energía almacenada es nula, por lo que cualquier diferencia entre las líneas de fondo debe ser experimental. Pruebas de fondo con muestras no irradiadas muestran después de esta normalización una discrepancia inferior a $\pm$ 1 microvoltio. La comparación en sensibilidad con otros calorímetros anteriormente publicados es difícil por depender ésta de la forma del espectro de liberación de energía. No obstante, la magnitud de la línea de fondo y la reproducibilidad conseguidas permiten compararlo favorablemente con el presentado por Bunch (1967), el cual, según sus propias estimaciones, tiene una sensibilidad de al menos un factor 10 mejor que los otros calorímetros similares descritos en la literatura para medidas de energía almacenada en haluros alcalinos irradiados.

La calibración en temperatura del sistema de los tres termopares

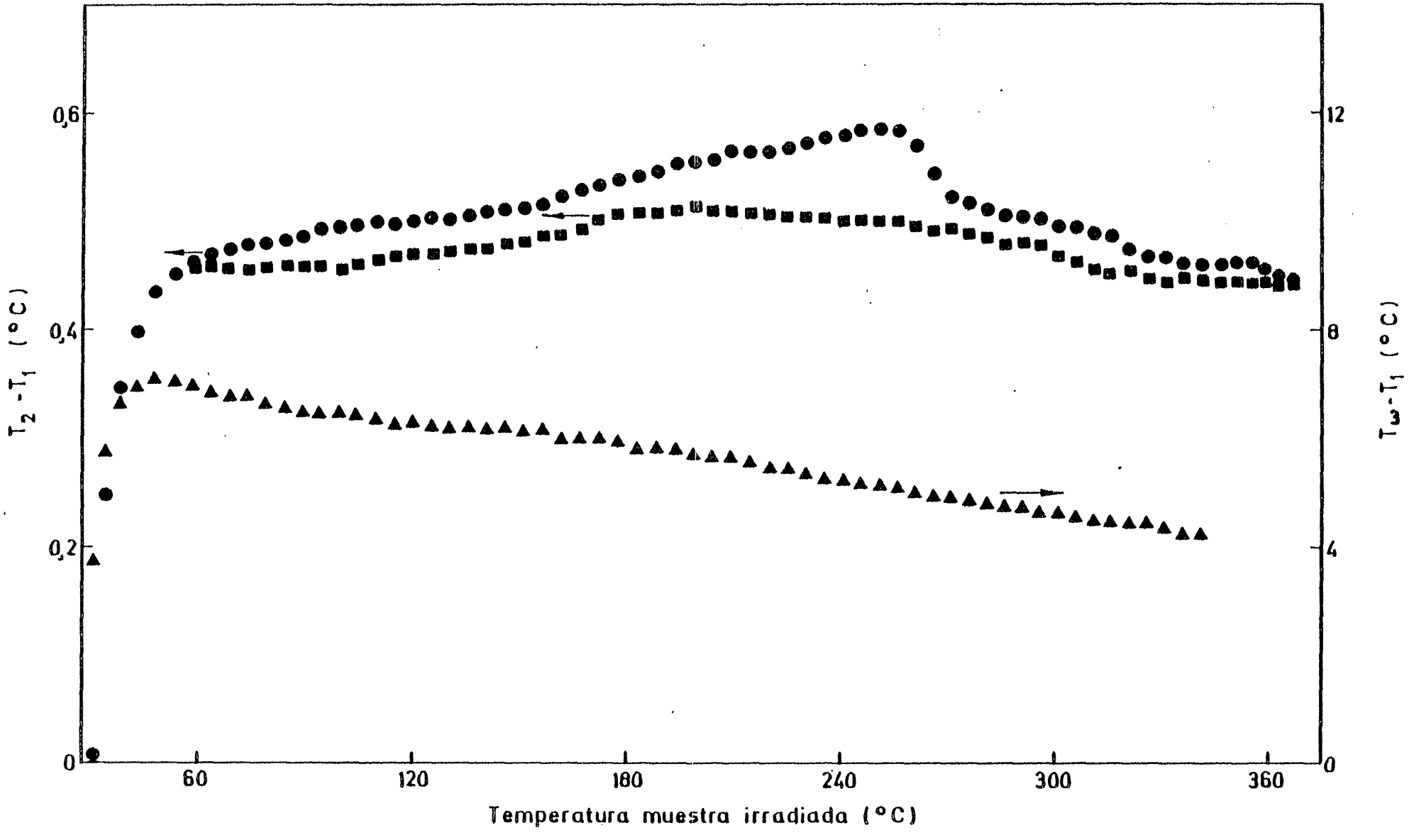

FIG. 9 Datos primarios típicos de una medida de energía almacenada (●) $(T_2-T_1)_{EA}$. (▣) $(T_2-T_1)_F$. (▲) T_w-T_1.

usados para las medidas de T_w, $T_w - T_1$ y $T_2 - T_1$ se hizo midiendo el punto de fusión del indio y cadmio. Se colocan unos pocos miligramos de estos materiales en un pequeño hueco excavado en muestras de KCl de 3 mm de espesor que se usan como crisoles pero, por lo demás, idénticas a las empleadas para las medidas de energía almacenada. La temperatura de fusión se determina de los valores obtenidos para T_w, $T_2 - T_1$ y $T_w - T_1$ en el punto en que $T_2 - T_1$ empieza a apartarse de su línea de base, presentando en esa temperatura una caida brusca seguida de una recuperación más lenta hasta alcanzar nuevamente la línea de fondo, como se representa en la figura 10. Los valores obtenidos son 156,6 $\pm$ 0,2ºC para indio y 320,5 $\pm$ 0,2ºC para cadmio, cuyos puntos de fusión, según las tablas del Handbook of Chemistry and Physics (1970), son respectivamente 156,61ºC y 321,03ºC.

Para la obtención del espectro del ritmo de liberación de energía respecto a la temperatura de la muestra irradiada y de la energía total liberada, en función de los datos primarios se usó un ordenador PDP-11 con un programa para convertir los valores de la f.e.m. obtenidos de los tres termopares en temperaturas según las tablas del NBS y tratar estos datos según las ecuaciones (I.1,2,3) para la obtención del espectro y energía total según los tres tratamientos citados. Los datos se muestrean para el ordenador de minuto en minuto.

B. Dispositivos para medidas ópticas

1. Medidas de absorción óptica.

El cálculo de la densidad de centros de color inducidos por la radiación en las muestras se hace a partir de las correspondientes bandas de absorción usando la fórmula de Smakula

$$N = K\, a_{max} \qquad (I.4)$$

donde K es una constante para cada material que depende del factor de

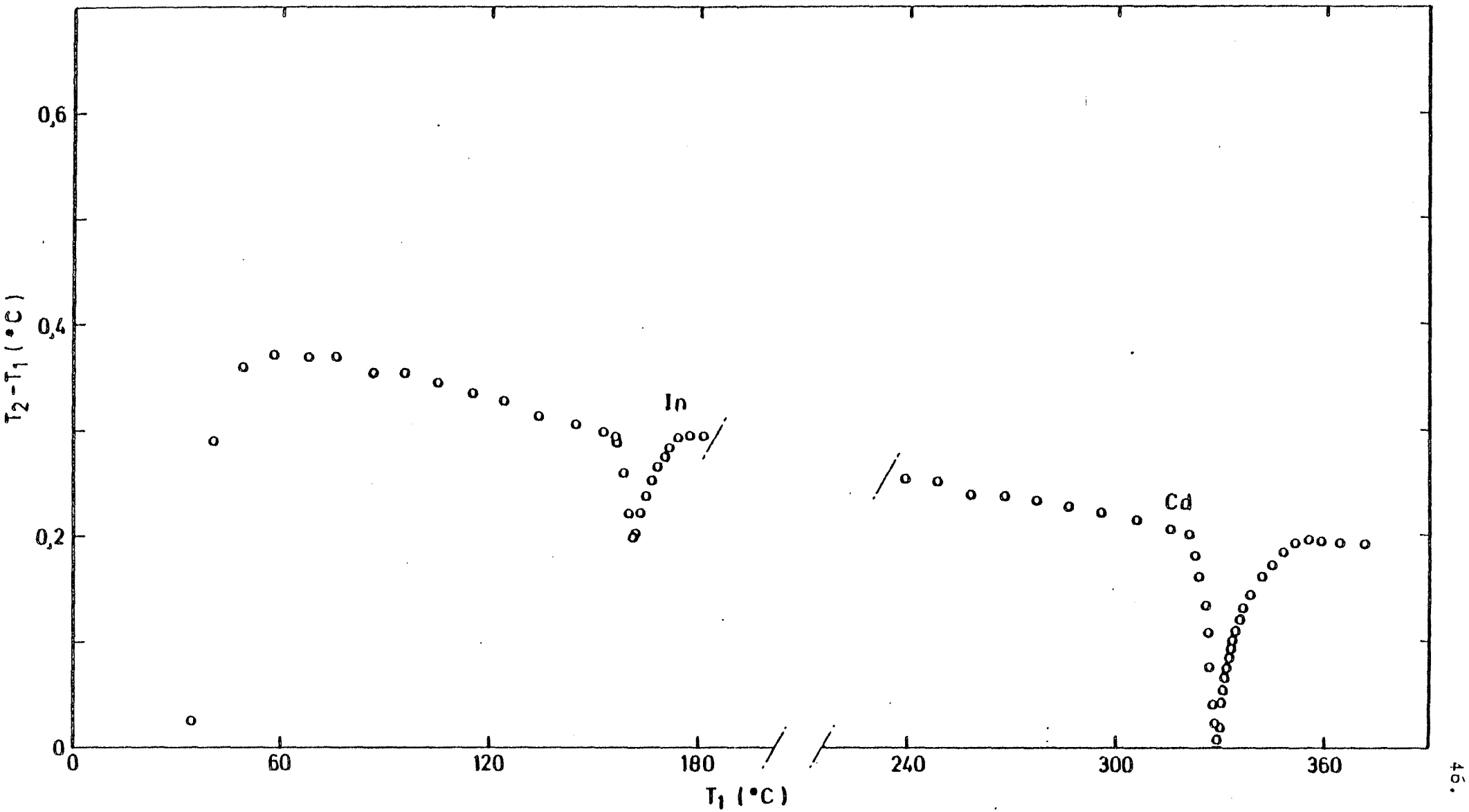

FIG. 10 Calibración termopares respecto puntos de fusión de In y Cd

frecuencia, semianchura de la banda, temperatura e índice de refracción. Para los centros de color de interés en este trabajo, K es del orden de 10^{16} y a_{max} es el valor de la densidad óptica por cm, medida en el máximo de la banda (Bunch 1967)

$$a_{max} = \frac{(D.O)_{max}}{d} \qquad (I.5)$$

donde $(D.O)_{max}$ es la densidad óptica medida en el máximo de la banda y d el espesor de la muestra en cm. En muestras fuertemente irradiadas como las aquí usadas, en que la concentración de centros F agregados es apreciable, es necesario corregir la densidad óptica en el máximo de la banda F por las bandas de absorción de los centros M y R que se solapan con la banda F. El valor de la densidad óptica por cm usado para la determinación de la densidad de centros F es entonces $a_F = a_F(\text{medido}) - a_M - 0{,}2\ a_R$, donde a_F, a_M y a_R son las densidades ópticas por cm en los máximos de las bandas F, M y R respectivamente (Sonder, 1972). Para la medida de los espectros de absorción, de donde se determina la concentración de centros de color mediante la medida de la densidad óptica en el máximo de las bandas, se usó un espectrofotómetro Cary 17. La máxima concentración de centros de color medibles directamente se determina por la máxima densidad óptica que es posible medir en el pico de la banda y el mínimo espesor de muestra que se puede cortar.

En el espectrofotómetro usado, la máxima densidad óptica que se puede medir es 3; este margen de medida puede extenderse usando filtros neutros en el haz de referencia hasta un máximo de 6 en todo el rango de longitudes de onda en el que aparecen las bandas F, M y R. Con el espesor de las muestras usadas, la máxima concentración de centros F que es posible medir en el espectrofotómetro es del orden de 6×10^{17} centros F por cm^3.

Sin embargo, con las fuentes de radiación empleadas (electrones y rayos gamma) y los tiempos de irradiación usados, las concentraciones de centros F obtenidas son, con frecuencia, mayores que este valor máxi

mo. En la figura 11 se representa un espectro típico de absorción de - muestras de NaCl irradiadas con electrones y rayos gamma. El cálculo de la densidad de centros, en estos casos, se hizo midiendo la densidad óptica a varias longitudes de onda, en el lado de menor longitud de onda del máximo de la banda F en que la densidad óptica es menor que la máxima medible en el espectrofotómetro. A partir de la forma ya conocida de la banda F, se calcula la densidad óptica en el máximo de la banda F. - Se prefirió este método a usar muestras testigo de menor espesor, por - la dificultad de reproducir, principalmente con electrones, las mismas condiciones experimentales de irradiación. El error en la determinación de la densidad óptica F se ha estimado a partir de los errores de lectura de la densidad óptica a la longitud de onda elegida, tanto en el espectro de absorción de la muestra como en la banda F tomada como referencia. En los casos en que los valores del máximo de la banda F obtenidos a partir de lecturas a varias longitudes de onda tenían una dispersión mayor que el error de lectura, se ha usado como error la dispersión de estas medidas.

2. Medidas de termoluminiscencia.

Para la determinación de los espectros de termoluminiscencia se usó normalmente la instalación descrita por Ausín y otros (1971). En estas medidas, no simultáneas a las de energía almacenada, se usaron muestras irradiadas el mismo tiempo y a la misma tasa de exposición que las muestras empleadas en energía almacenada, calentadas al mismo ritmo de 5ºC/min. En este aparato el fotomultiplicador ve la muestra con un ángulo - sólido mucho mayor que en el dispositivo descrito anteriormente de fotomultiplicador y visor acoplado al calorímetro diferencial para la realización de las medidas simultáneas de energía almacenada y termoluminiscencia. Esto puede explicar las diferencias observadas en la forma del pico de termoluminiscencia obtenido en uno u otro aparato. Sin embargo, esto no afecta cualitativamente a las posiciones relativas de los máximos de energía almacenada y termoluminiscencia obtenidos simultáneamente. En este caso, se usó un fotomultiplicador Philips XP1001 con res-

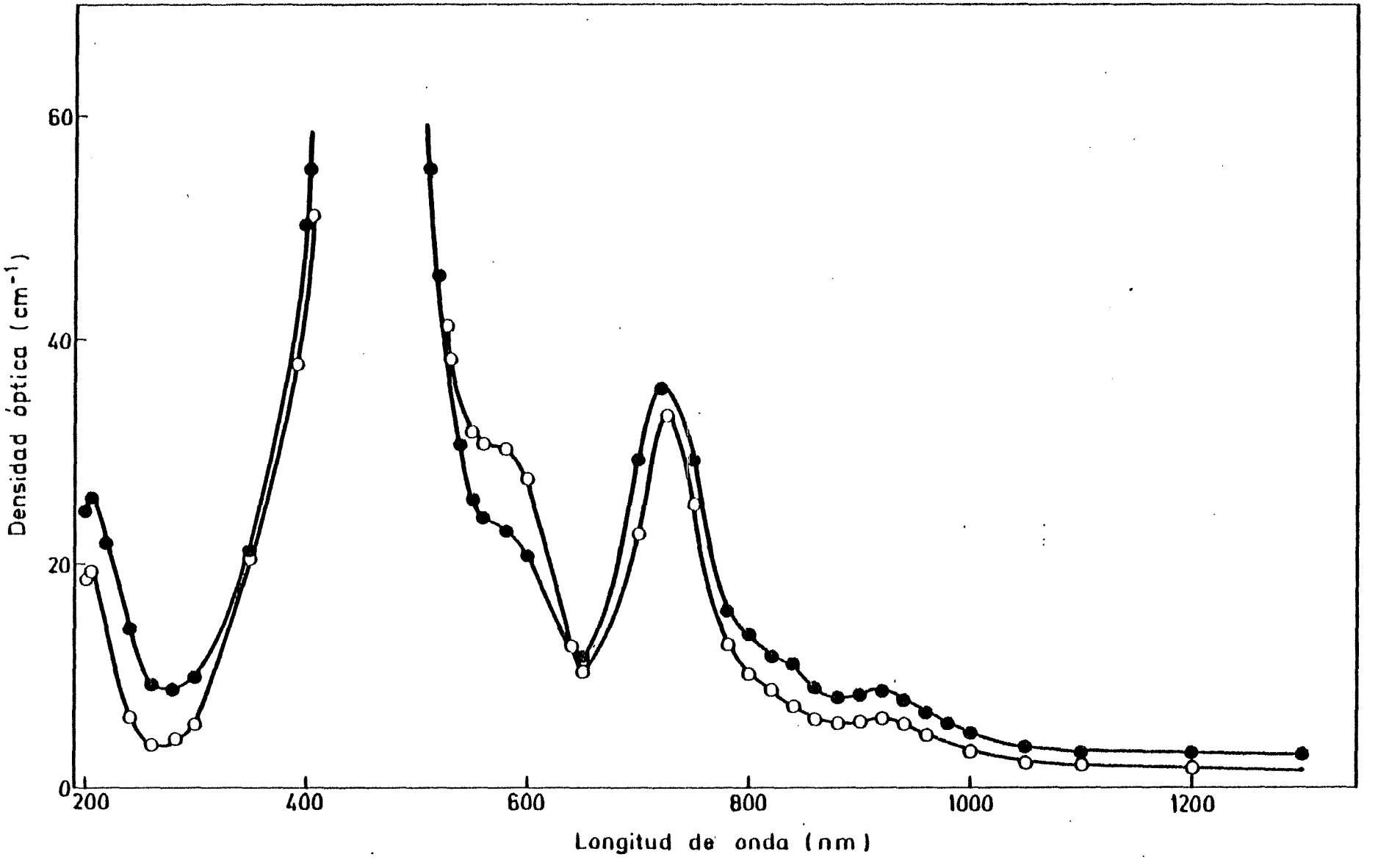

FIG. 11 Espectros de absorción en NaCl irradiado con electrones de 1 MeV (●) y rayos gamma (○).

puesta espectral entre 320 y 620 nm y longitud de onda de máxima respuesta en 420 nm, cerca del máximo de la banda de emisión en NaCl que está en 425 nm (Mariani y Alvarez Rivas 1978). La resistencia de salida usada fue de 50 kΩ a fín de aumentar la ganancia para compensar el pequeño ángulo sólido con que el fotomultiplicador ve la muestra. La luz de fondo, medida siempre en el segundo calentamiento, es prácticamente constante hasta la máxima temperatura alcanzada de 400ºC, lo que indica que el tubo de acero que hace de visor desde el fotocátodo hasta la pared del calorímetro (figura 3) apantalla toda posible emisión del calorímetro o de las resistencias calefactoras a altas temperaturas. El fotomultiplicador se alimenta con una fuente de alta tensión estabilizada JENFAT-12N a -1500 V. La medida de la luz a la salida del fotomultiplicador se hace en uno de los dos canales del registrador Servogor RE571. En el otro canal se mide la diferencia de temperaturas $T_2 - T_1$ entre la muestra irradiada y la de referencia. Las otras temperaturas necesarias T_w y $T_w - T_1$ se miden entonces en sendos registradores RE511.

3. Medidas de decoloración térmica.

La medida de los cambios de absorción óptica inducidos térmicamente en las muestras irradiadas se hace usando el método de calentamiento en diente de sierra. En este método, la muestra se calienta a ritmo constante hasta una temperatura T_A; luego se enfría rápidamente a temperatura ambiente, donde se mide la absorción óptica; de nuevo se calienta rápidamente hasta T_A y otra vez a ritmo constante desde T_A a otra temperatura $T_B > T_A$; se enfría y vuelve a medir el espectro de absorción a temperatura ambiente, y así sucesivamente hasta alcanzar la máxima temperatura deseada. Este procedimiento permite ver en cada medida la evolución de todo el espectro de absorción: centros F y agregados, centros V y coloidal. Sin embargo, con este método de calentamiento pulsado las etapas de aniquilación de centros de color se desplazan a menor temperatura de la que debían ocurrir si la temperatura de la muestra subiera a un ritmo constante como en el caso de las medidas de energía almacenada y termoluminiscencia. Ello es debido al blanqueo de centros de color y

otros cambios en la absorción óptica producidos por los sucesivos rápidos enfriamientos, medidas de absorción y rápidos calentamientos. Bunch (1967) usando estos dos procedimientos: 1) calentamiento pulsado y medidas de absorción a temperatura ambiente y 2) medidas de absorción al subir la temperatura a un ritmo de 5ºC/min, encuentra que los resultados son cualitativamente los mismos, pero que las temperaturas de aniquilación de centros de color se desplazan hacia valores más altos con el segundo método, con máximo desplazamiento de 30ºC a 250ºC que es la temperatura de máxima liberación de energía térmica en NaCl.

Los resultados obtenidos son entonces cualitativamente válidos, pero habrá que tener en cuenta el corrimiento en temperatura a la hora de su comparación con las medidas de energía almacenada y termoluminiscencia.

El horno usado para los sucesivos calentamientos de la muestra fue el mismo en el que se hicieron las medidas de termoluminiscencia (Ausín y otros 1971).

C. Preparación e irradiación de las muestras

Los cristales de los haluros alcalinos estudiados LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr y KI se exfoliaron de bloques monocristalinos Harshaw nominalmente puros. Las muestras de NaCl:Ca (0.08 mol % en la mezcla) y KCl:Sr (210 - ppm) proceden de monocristales Korth y finalmente los cristales de - KCl:Ca (84 ppm) fueron suministrados por el Dr. Agulló de la Universidad Autónoma de Madrid. En cada material las muestras se cortaron de un mismo bloque monocristalino con las dimensiones escogidas de 10x10 mm y espesores variables entre 0,8 y 2 mm. Para tener las muestras de referencia necesarias para las medidas de energía almacenada, se liman los bordes de todos los cristales cortados a fín de igualar sus masas hasta el miligramo. Una vez cortadas e igualadas las masas, las muestras se someten a un tratamiento de envejecimiento térmico con objeto de eliminar - las deformaciones introducidas al cortarlas y la humedad absorbida du-

rante su manipulación. Esto último parece importante, por ser los haluros alcalinos bastante higroscópicos, con lo que posibles reacciones o liberaciones de la humedad absorbida al calentar perturbarían la línea de fondo, dando picos extra de absorción o liberación de energía. Por esta razón se desistió del estudio de energía almacenada en NaI, que es altamente higroscópico. Las muestras son luego individualmente envueltas en papel de aluminio para excluir la luz y quedan listas para la irradiación.

La irradiación con rayos gamma se realizó en la fuente Náyade de la JEN, usando 24 fuentes de ^{60}Co con una tasa de exposición, en la geometría usada, entre 4 y 5 MR/h. Las muestras se introducen en la fuente en tubos herméticamente cerrados, con gel de sílice en su interior para disminuir la posible humedad dado el largo tiempo que debían estar irradiándose para obtener las dosis requeridas.

La irradiación con electrones se efectuó en el acelerador Van de Graaff del Grupo de Estado Sólido de la JEN. Para ello se diseñó un portamuestras adaptable a la línea del acelerador, con refrigeración por agua para mantener la muestra a temperatura ambiente durante la irradiación. El acelerador se operó a las energías de 1.8 MeV y 1 MeV con corriente de filamento de 2 microamperios y focalizando el haz incidente en la muestra a las dimensiones de la misma. No obstante, no fue posible determinar con exactitud las dosis recibidas por las muestras. No se encontraron diferencias ni en el espectro de absorción ni en la termoluminiscencia de las muestras irradiadas con electrones o rayos gamma. Por esta razón, a estos efectos se les puede caracterizar, en principio, sólo por la concentración F + 2M.

CAPITULO II

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Este capítulo se dedica a la presentación de los datos obtenidos - junto con una breve discusión de sus características más obvias. Debido a que se han estudiado varios materiales (seis haluros alcalinos con - tres tipos de impureza) y a que no todos se han investigado con la misma intensidad ni usando la misma sistemática, la presentación simultánea de los resultados podría resultar algo desordenada. Para evitar esto en lo posible, se ha optado por dividir el capítulo en secciones que agrupan los distintos materiales estudiados según la importancia del - trabajo realizado en cada uno de ellos. Las dos primeras secciones se - dedican respectivamente a NaCl y KCl, que han sido los materiales más - detalladamente estudiados. En la tercera se agrupan el resto de los haluros alcalinos investigados: NaF, KBr, KI y LiF. Por último, y para mayor claridad, se resumen en una sección final los resultados más importantes.

A. Resultados en NaCl

1. Espectros de energía almacenada y termoluminiscencia.

En la figura 12 se representa el ritmo de liberación de la energía almacenada en función de la temperatura de la muestra irradiada, para - muestras irradiadas con distintas dosis de rayos gamma. Se dan también las concentraciones iniciales de centros de color en las muestras en - las que se obtuvo cada espectro de energía almacenada. La intensidad - del espectro crece con la dosis y presenta un pico dominante que se desplaza desde $\sim$ 240ºC a las dosis más bajas (120 MR) hasta 254ºC a 2100 MR. Este pico es asimétrico y parece tener, para las dosis más altas, - un pequeño hombro sobre 220ºC. A temperaturas inferiores y superiores a

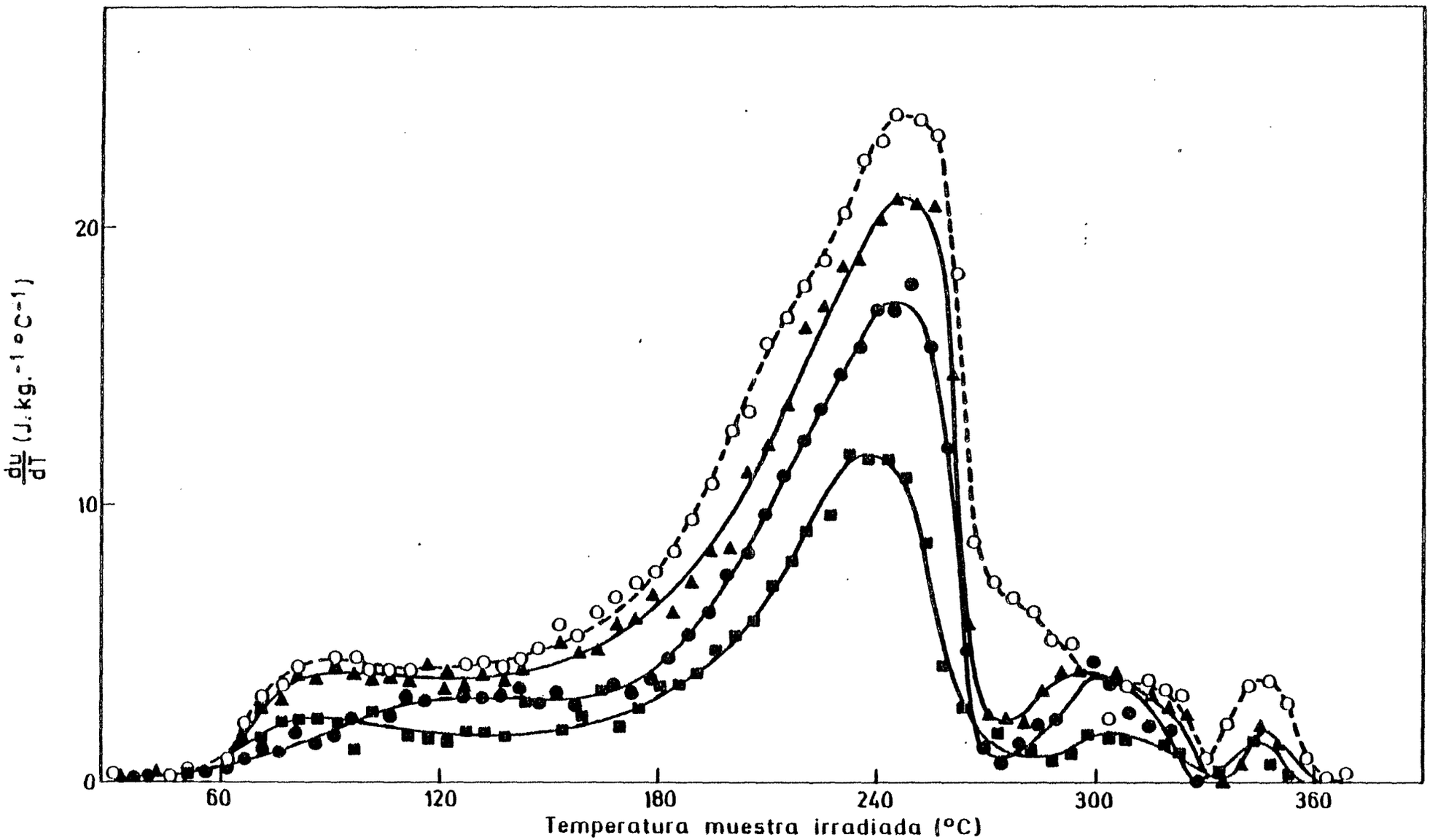

FIG. 12 Evolución con la dosis del espectro de energía almacenada en NaCl puro irradiado con rayos gamma. Dosis y F+2M: (■) 120 MR $1{,}2\times10^{18}$cm^{-3}. (●) 250 MR $1{,}8\times10^{18}$cm^{-3}. (▲) 1000 MR $2{,}7\times10^{18}$cm^{-3}. (○) 1600 MR 3×10^{18}cm^{-3}

la de la zona del pico dominante, hay también liberación de energía. - Sin embargo, no es fácil resolver claramente la estructura de esas regiones. La región de baja temperatura se extiende entre 100 y 150ºC y - en ella debe incluirse el pico encontrado por Bunch y Pearlstein (1969) a 135ºC. En la región de alta temperatura se observa un hombro sobre - 300ºC que se solapa a altas dosis con el pico principal. Se puede ver - también en esta región un pequeño pico sobre 350ºC. En líneas generales el espectro obtenido concuerda con el publicado previamente por Bunch y Pearlstein (1969), que indican la existencia de tres picos de liberación de energía a 135, 250 y 350ºC. Las intensidades relativas de estas tres zonas encontradas en este trabajo están también de acuerdo con los resultados de Bunch y Pearlstein (1969).

El espectro de liberación de energía en muestras irradiadas con - electrones de 1 MeV se muestra en la figura 13. Las muestras fueron - irradiadas durante diferentes intervalos de tiempo en las mismas condiciones experimentales y se caracterizan por el tiempo de irradiación o por la concentración de centros de color F + 2M.

En estas muestras el pico dominante de liberación de energía térmica está alrededor de 220ºC y es más simétrico que el pico dominante en las muestras irradiadas con rayos gamma presentadas en la figura 12. Parece que el hombro a 220ºC, que se observaba en las muestras irradiadas a las dosis más elevadas de rayos gamma, es ahora dominante. En la zona de bajas temperaturas aparece claramente un pico sobre 125ºC. Por dificultades técnicas cuando se hicieron estas medidas no se pudieron alcanzar temperaturas por encima de 300ºC. Una medida realizada posteriormente permitió constatar que en muestras irradiadas con electrones existe también la zona de liberación de energía entre 300 y 350ºC no mostrada en la figura 13. Hay pues una diferencia de $\sim$ 30ºC en la temperatura - del máximo ritmo de liberación de energía entre las muestras irradiadas con electrones y con rayos gamma, con similares concentraciones de centros F + 2M.

En la figura 14 se presentan el espectro de termoluminiscencia y el de energía almacenada correspondientes a una muestra irradiada con una

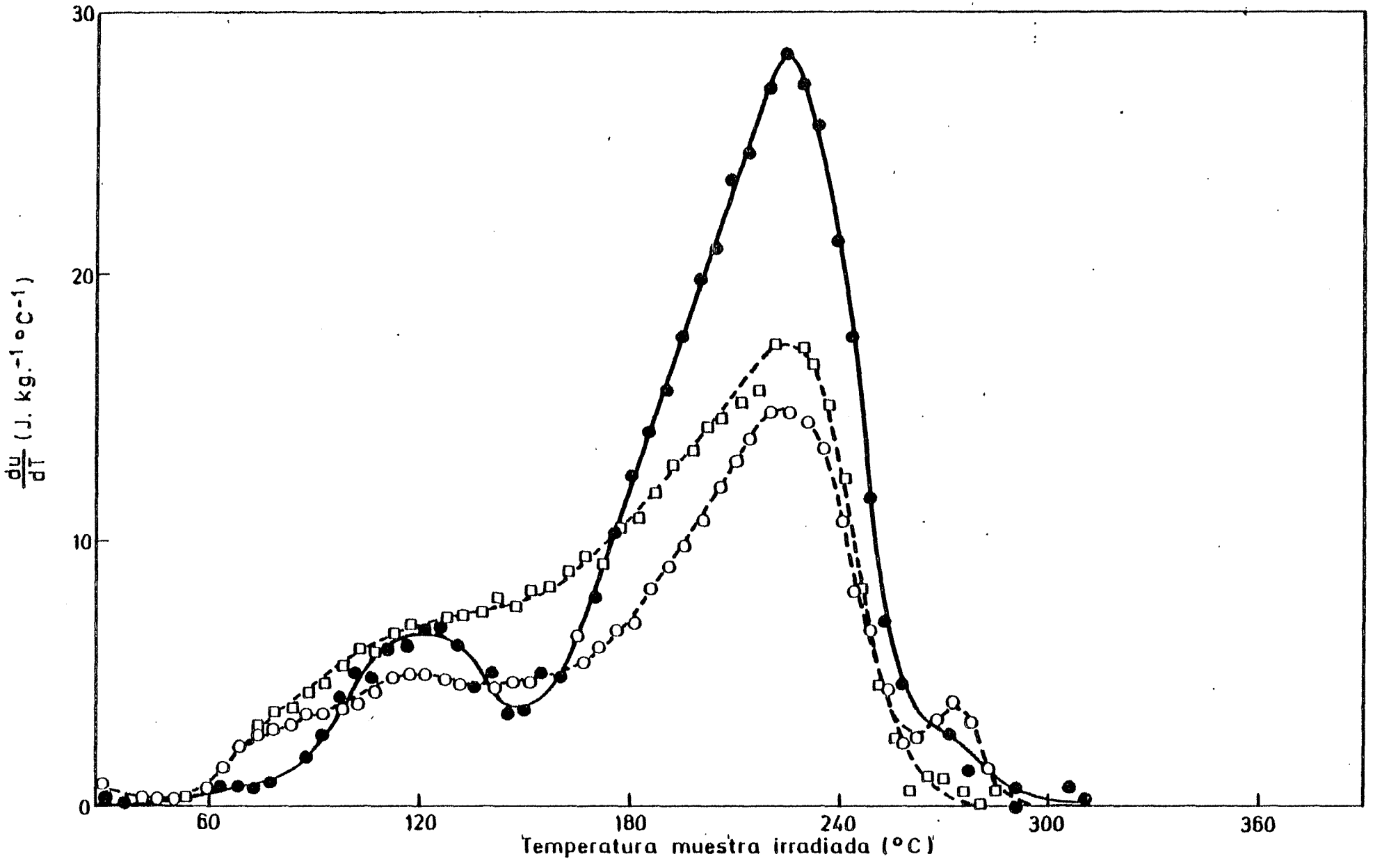

FIG. 13 Evolución del espectro de energía almacenada en NaCl puro irradiado con electrones de 1 MeV. Tiempo de irradiación y F+2M: (○) 600s. $2,4 \times 10^{18}$ cm^{-3}. (□) 1800s. $3,2 \times 10^{18}$ cm^{-3}. (●) 2400s. $3,8 \times 10^{18}$ cm^{-3}.

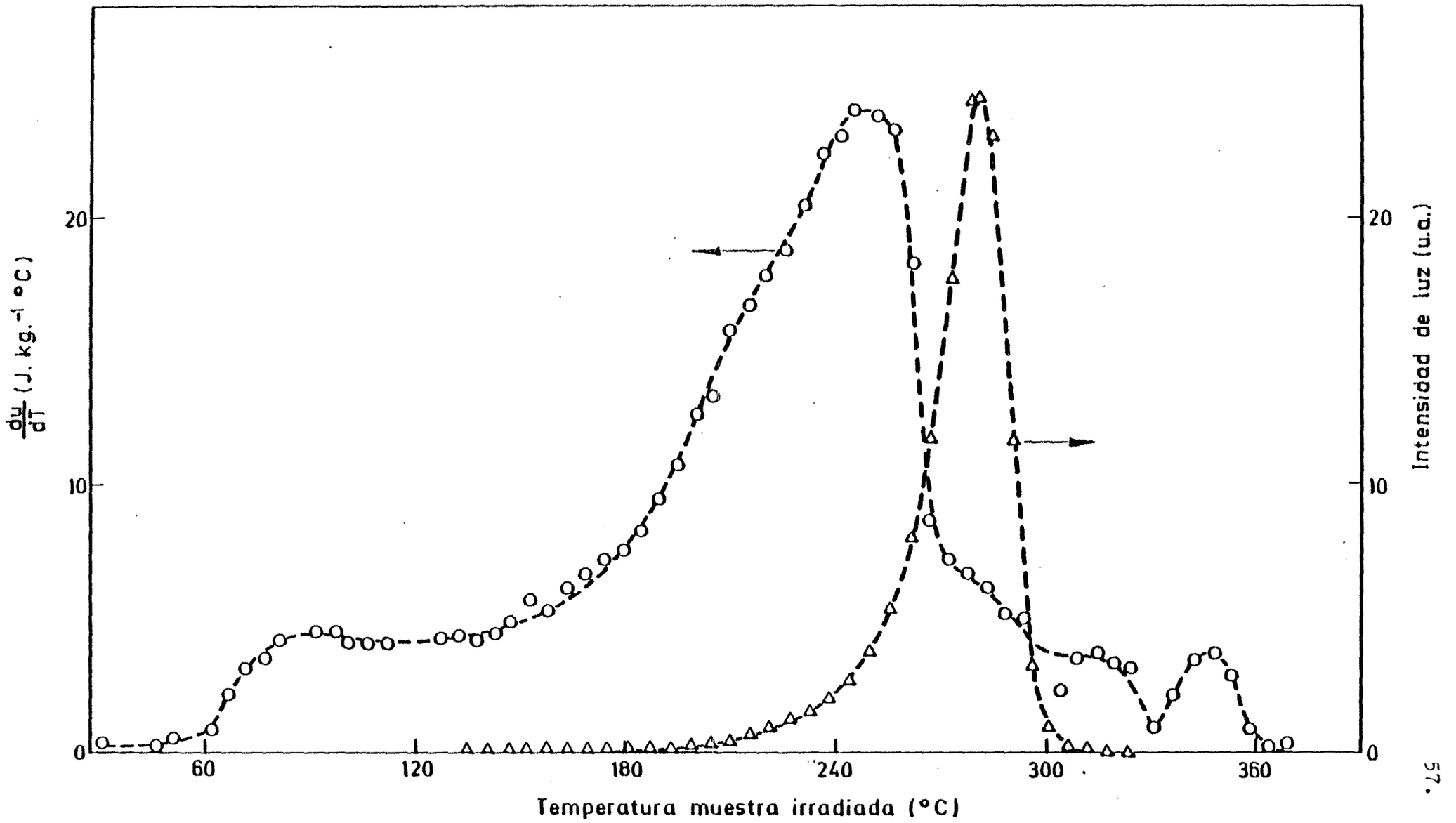

FIG. 14 Espectros de energía almacenada (O) y termoluminiscencia (Δ) en NaCl puro irradiado con rayos gamma. Dosis: 1600 MR.

dosis de 1600 MR. Como se observa en esta figura, el espectro de termoluminiscencia a estas dosis tiene un solo pico cuyo máximo está sobre - 277ºC. Debe notarse además que la mayor parte de la energía térmica ha sido ya liberada a temperaturas en que la intensidad de luz es sólo el 20 % de la existente en el máximo del pico. La diferencia en temperatura entre los máximos de energía almacenada y termoluminiscencia es de - unos 25ºC, lo que parece eliminar las dudas que, sobre la simultaneidad de los picos dominantes de energía almacenada y termoluminiscencia, podrían surgir de los resultados obtenidos por Bunch y Pearlstein (1969). Estos autores encontraron una diferencia de 4ºC entre ambos picos en - muestras de NaCl irradiadas a 200 MR. Sin embargo, se sabe que al ir aumentando la dosis, los picos de termoluminiscencia de estas muestras - tienen lugar a temperaturas más altas (Ausín y Alvarez Rivas 1974, Mariani y Alvarez Rivas 1978). Este hecho puede explicar la pequeña diferencia encontrada por Bunch y Pearlstein (1969) habida cuenta de que el pico de termoluminiscencia en muestras irradiadas a 200 MR ha de aparecer a temperaturas inferiores que en las muestras a 1600 MR presentadas en la figura 14.

El mismo resultado se obtuvo en las muestras irradiadas con electrones de 1 MeV. En la figura 15 se presentan los espectros de termoluminiscencia de muestras irradiadas durante 300 y 1200 segundos en el acelerador Van de Graaff, junto con el espectro de energía almacenada de - una muestra irradiada durante 2400 segundos. Como puede apreciarse, los picos de termoluminiscencia ocurren a temperaturas más altas al aumentar el tiempo de irradiación, mientras el pico dominante de liberación de energía térmica ocurre a una temperatura inferior a pesar de corresponder a una muestra más irradiada que las empleadas para obtener los - espectros de termoluminiscencia de esta figura.

Como se indicó anteriormente, se diseñó un calorímetro especial para realizar medidas simultáneas de energía almacenada y termoluminiscencia. El objeto es eliminar toda posible duda sobre la simultaneidad de ambos fenómenos, basada en que la medida de los dos espectros se realiza en muestras distintas. Los resultados obtenidos se presentan en la - figura 16. Sólo aparece la zona del pico dominante de liberación de -

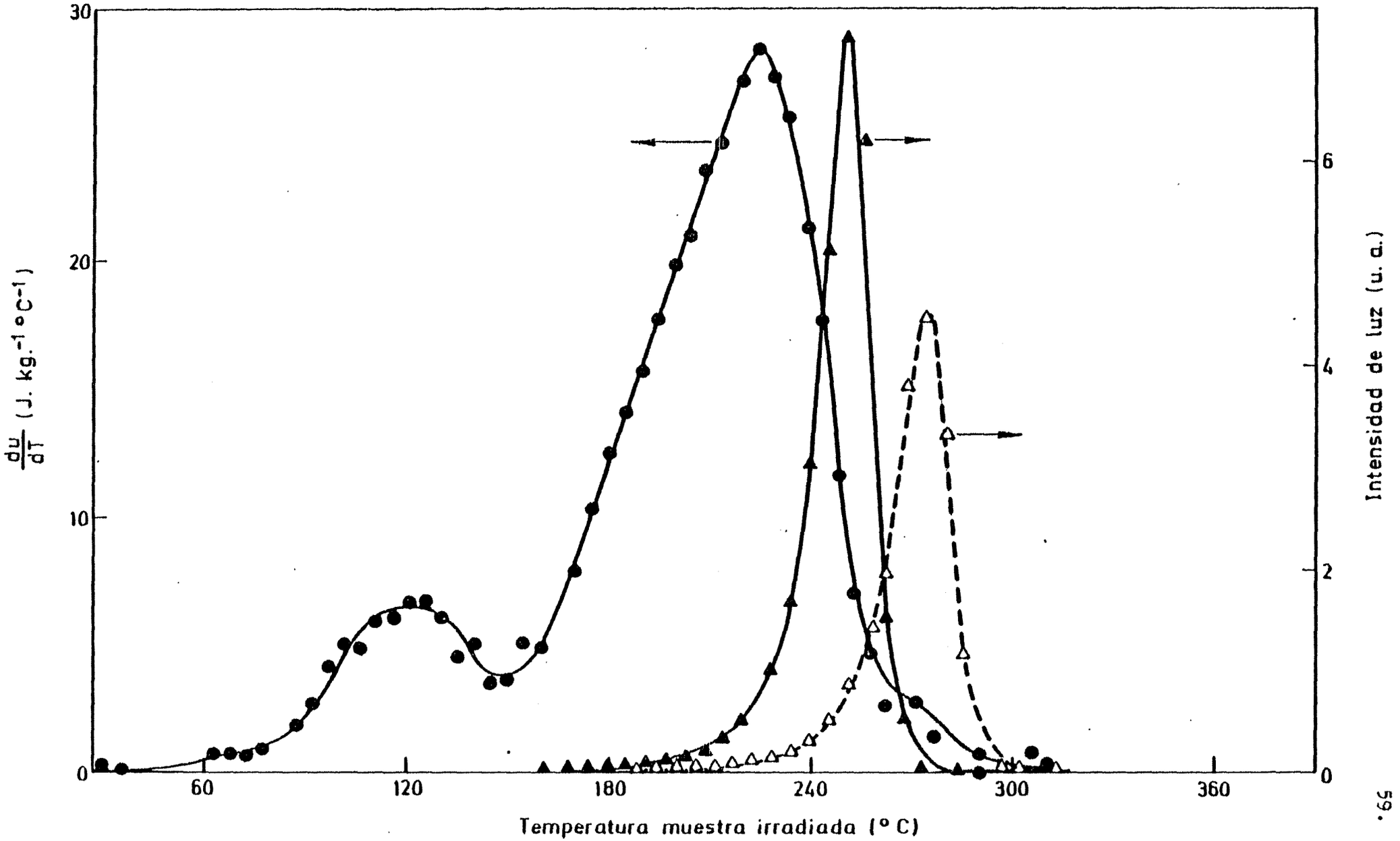

FIG. 15 Espectros de energía almacenada (●) y termoluminiscencia (▲ △) en NaCl puro irradiado con electrones de 1 MeV. Tiempo de irradiación y F+2M: (●) 2400s.3,8x10^{18}cm^{-3}. (▲) 300s.2,8x10^{18}cm^{-3} (△) 1200s.3,1x10^{18}cm^{-3}.

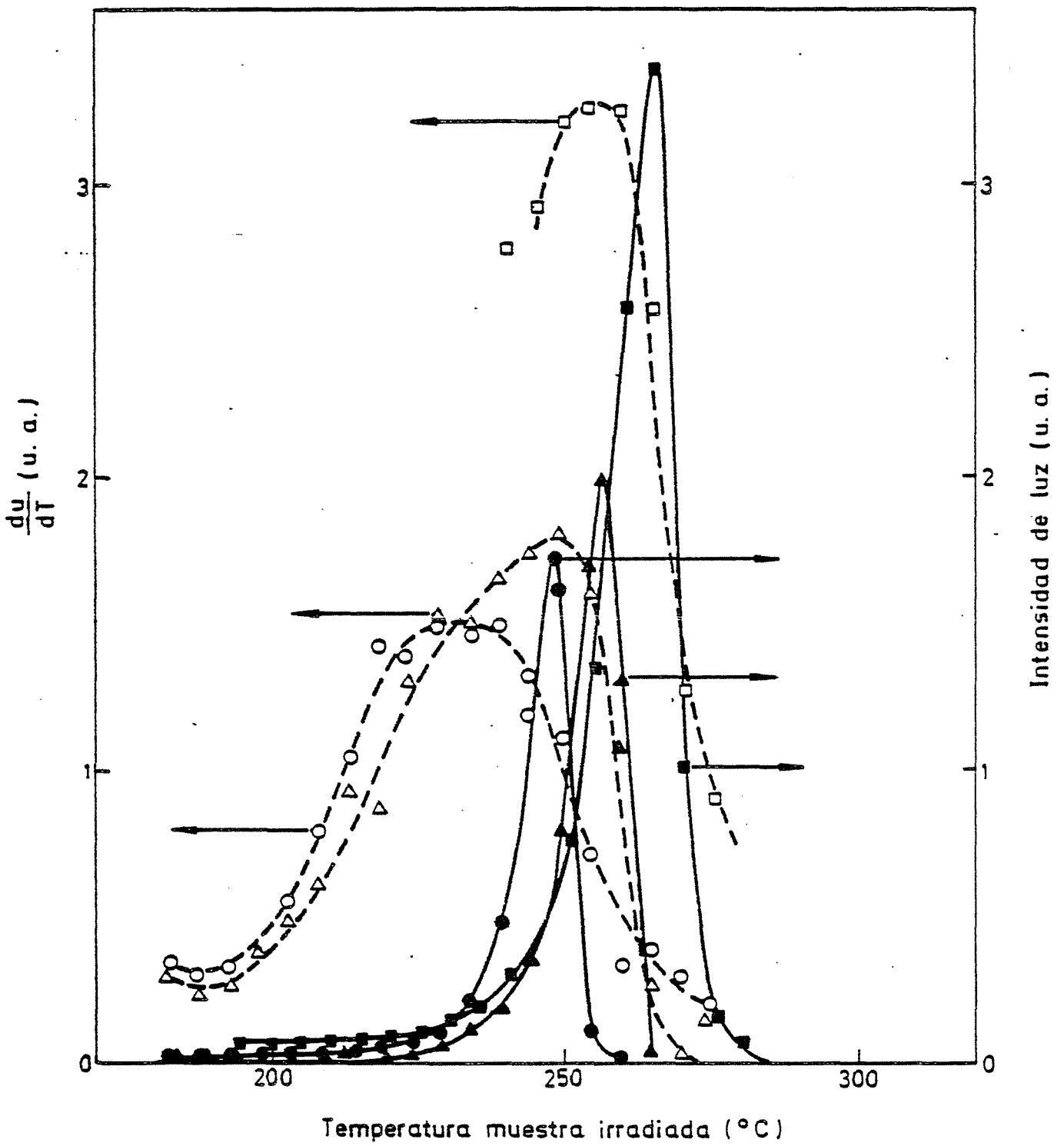

FIG. 16 Espectros simultáneos de energía almacenada (símbolos vacíos) y termoluminiscencia (símbolos llenos) en NaCl. Dosis: (○ ●) 110 MR. (△ ▲) 210 MR. (□ ■) 1700 MR.

energía, en vez de todo el espectro, debido a la deformación, ya apuntada en la Introducción, del espectro de energía almacenada obtenido en el calorímetro con ventana para observar la emisión luminosa. No obstante, esto no afecta las posiciones relativas en temperatura de ambos picos. En esta figura aparecen los espectros simultáneos obtenidos en muestras irradiadas con rayos gamma a las dosis de 110, 210 y 1700 MR. Se ve claramente como el máximo de luz ocurre a temperaturas entre 10 y 15ºC por encima del máximo de liberación de energía térmica. Al comparar los resultados de esta figura con los presentados en la figura 14, se observan algunas diferencias, principalmente en la forma del pico de luz. Estas se atribuyen al pequeño diámetro de la ventana por la que el fotomultiplicador ha de ver la muestra en esta versión del calorímetro, para evitar excesiva deriva en la línea de fondo.

2. Efecto de la deformación plástica.

Para esclarecer los mecanismos actuantes en los procesos de liberación de energía y su posible correlación con la termoluminiscencia se estudió el efecto sobre ambos fenómenos de la deformación plástica. El efecto de la deformación sobre el espectro de termoluminiscencia ha sido previamente estudiado en KCl puro (Ausín y Alvarez Rivas 1972b), aunque en muestras menos irradiadas que las aquí usadas. El efecto encontrado por estos autores consiste en la aparición de un nuevo pico de luz a temperatura más alta que la de los picos observados en muestras no deformadas, por lo que se creyó interesante ver su efecto en muestras fuertemente irradiadas. Las muestras se deformaron plásticamente a lo largo de su menor dimensión, midiéndose el tanto por ciento de deformación por la disminución del espesor de la muestra. En la figura 17 se muestran los espectros de energía almacenada obtenidos en muestras deformadas un 3,8 % y un 14,6 % antes de ser irradiadas a una dosis de 580 MR. Se incluye el espectro de una muestra sin deformar para facilitar la comparación. Puede apreciarse que el pico dominante a 250ºC disminuye en las muestras deformadas y su máximo se desplaza ligeramente -

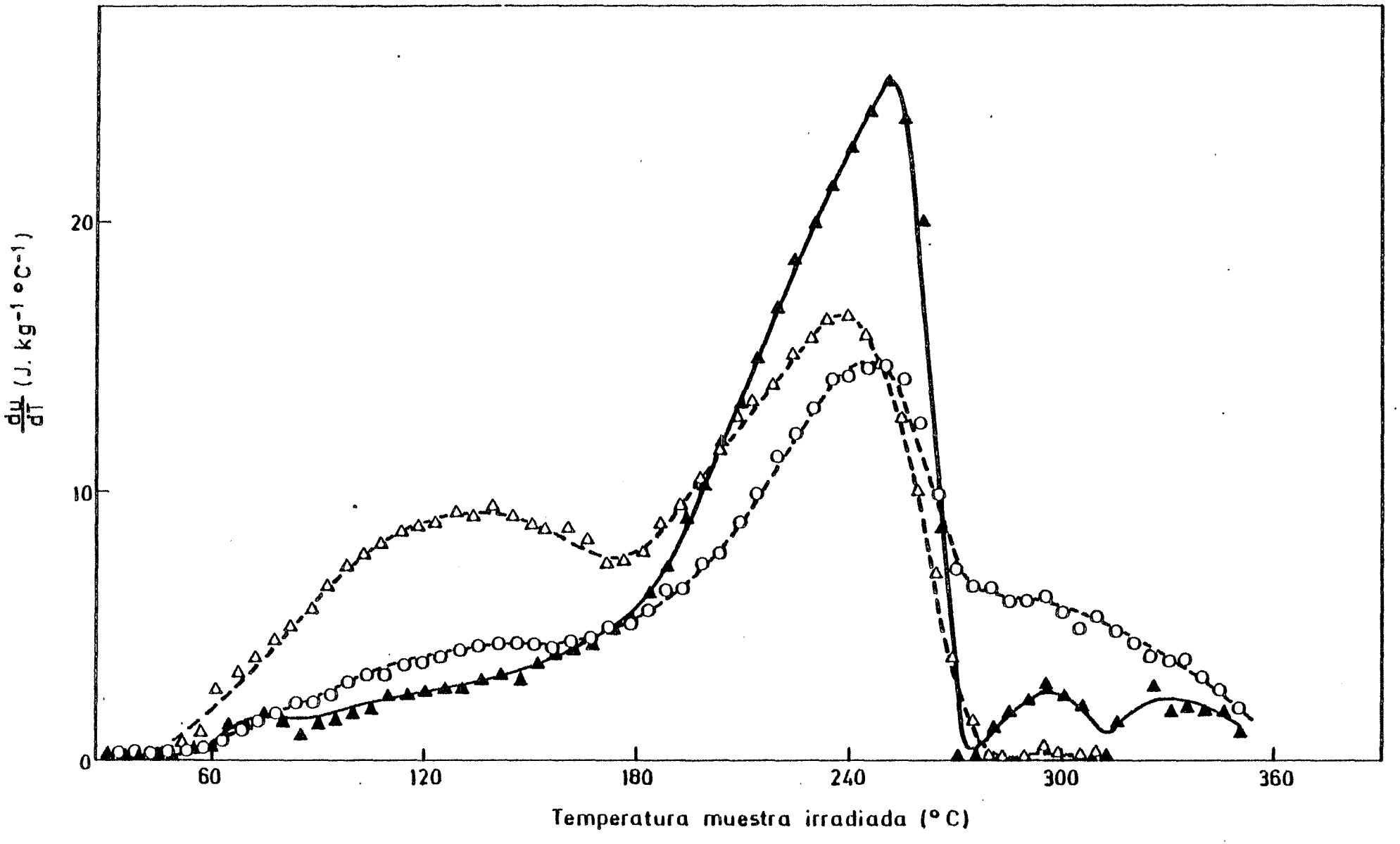

FIG. 17 Espectros de energía almacenada en NaCl deformado plásticamente antes de irradiación. Dosis: 580 MR. Tanto por ciento de deformación: (▲) ε=0. (○) ε=3,8%. (△) ε=14,6%

hacia temperaturas menores. La energía liberada en la región de baja - temperatura aumenta con la deformación, mostrando un máximo alrededor - de 130ºC. La energía liberada por encima de 270ºC en la muestra deformada un 3,8 % parece ser mayor que en muestras sin deformar, pero casi - desaparece en las muestras deformadas un 14,6 %. Sin embargo, la poca - intensidad del espectro de energía almacenada en esta zona de alta temperatura hace que el efecto de la deformación en esta región esté menos claro que para el intervalo entre temperatura ambiente y 270ºC. A pesar de la marcada influencia de la deformación plástica sobre el espectro - de energía almacenada, la energía total obtenida es, dentro del error - experimental, la misma que en muestras sin deformar. En muestras plásticamente deformadas pero no irradiadas no se observó liberación alguna - de energía. En la figura 18 se muestran los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia de una muestra deformada un 3,8 % antes de - ser irradiada a una dosis de 580 MR. El espectro de termoluminiscencia muestra un solo pico sobre 287ºC. En la figura 14 se presentaba el espectro de termoluminiscencia en muestras con una dosis de 1600 MR en - que el pico de luz ocurre a 275ºC; sin embargo, en muestras deformadas a menor dosis (580 MR) el máximo de termoluminiscencia se ha desplazado a más alta temperatura (287ºC). Esto parece estar de acuerdo con lo ya observado por Ausín y Alvarez Rivas (1972b) sobre el efecto de la deformación en la termoluminiscencia, al tiempo que indica claramente que la deformación plástica actúa de distinta forma sobre el espectro de liberación de energía almacenada que sobre el de termoluminiscencia. Esto - apoya la conclusión de que los procesos que dan origen a los fenómenos de energía almacenada y termoluminiscencia son de naturaleza distinta. Algunas muestras se deformaron después de la irradiación. Los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia en muestras deformadas un - 2,7 % después de ser irradiadas a una dosis de 1200 MR, junto con el espectro de energía almacenada en muestra no deformada e irradiada a una dosis de 1600 MR, aparecen en la figura 19. El efecto es análogo al obtenido por deformación antes de la irradiación, es decir, disminuye la intensidad del pico dominante de liberación de energía térmica mientras que aumenta la cantidad de energía liberada en la región de baja tempe-

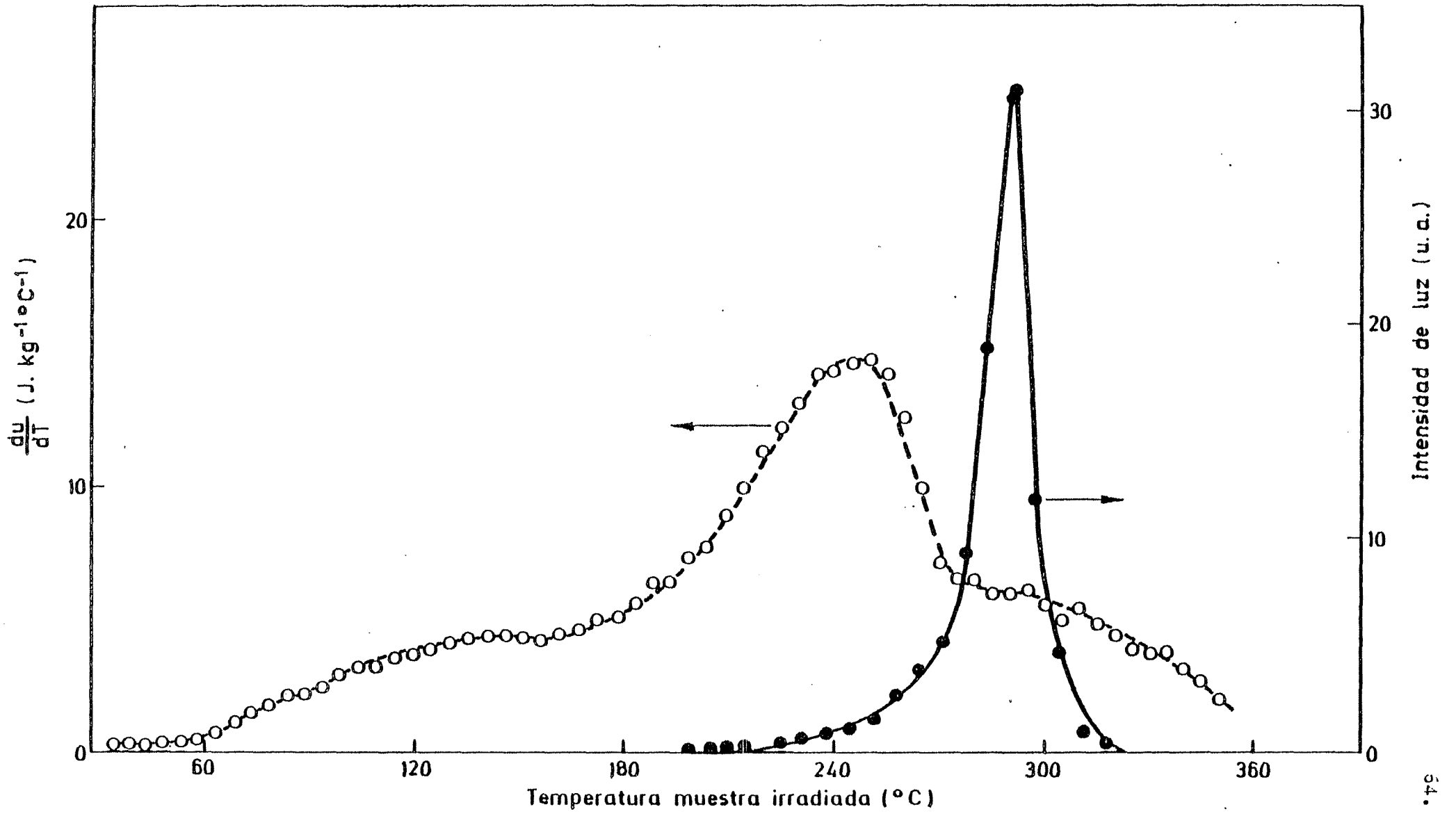

FIG. 18 Espectros de energía almacenada (○) y termoluminiscencia (●) en NaCl deformado plásticamente antes de irradiación. Dosis: 580 MR. Tanto por ciento de deformación: 3,8%.

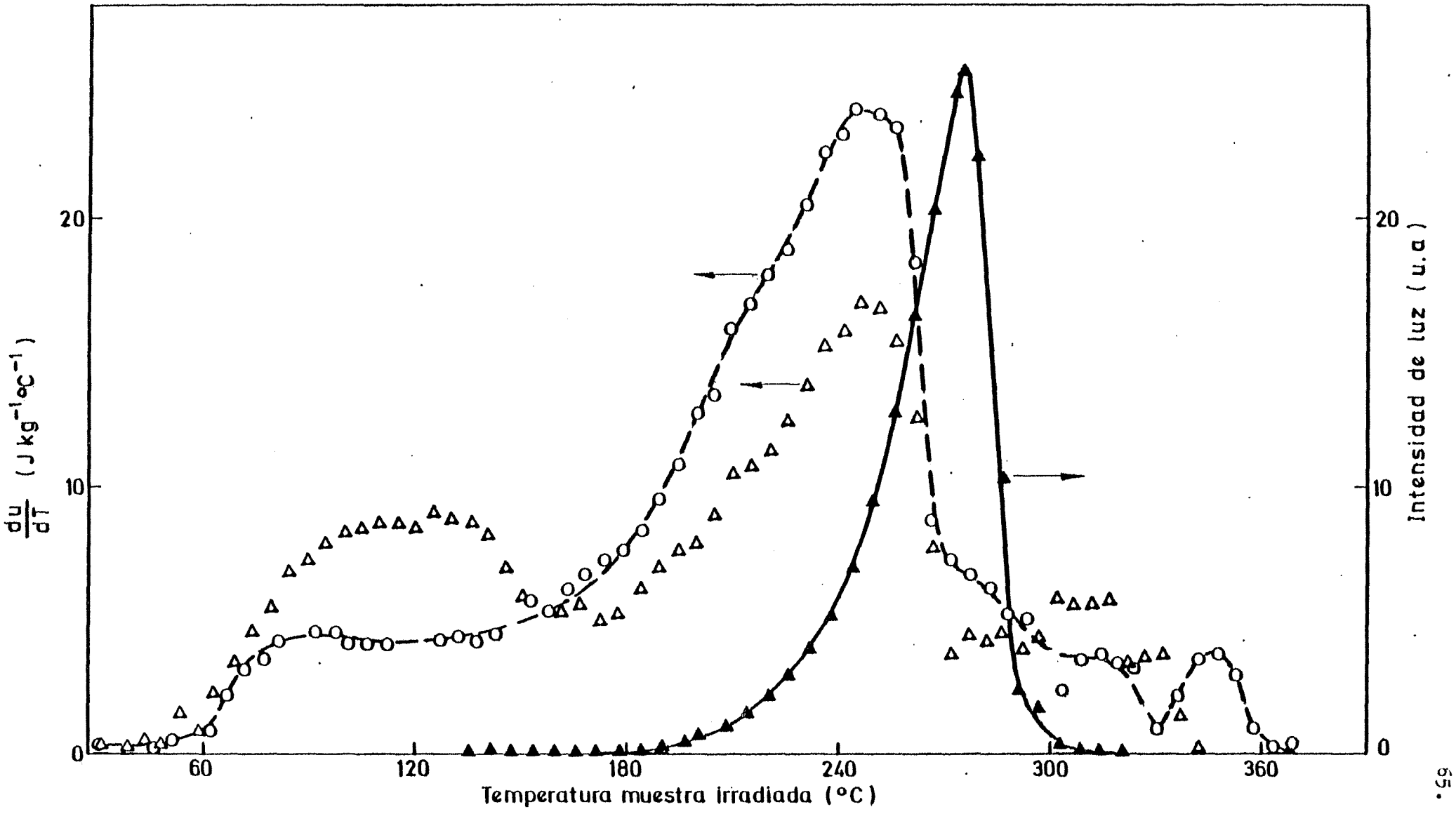

FIG. 19 Efecto de la deformación después de la irradiación. Espectros de energía almacenada (△) y termoluminiscencia (▲) en NaCl deformado un 2,7%. Dosis: 1700 MR. NaCl sin deformar. Dosis: 1600 MR (O).

ratura. La energía total al deformar después de irradiar es también la misma que en muestras no deformadas e irradiadas a las mismas dosis. El pico de termoluminiscencia aparece en estas muestras deformadas después de la irradiación a 275ºC, es decir, aproximadamente a la misma temperatura que en la figura 14 para muestras sin deformar irradiadas a una dosis similar. El menor tanto por ciento de deformación de estas muestras respecto a las de la figura 18, la mayor dosis de la muestra presentada en la figura 19, así como el hecho de deformar después de la irradiación, hacen que no se note en el espectro de termoluminiscencia presentado en la figura 19 efecto alguno de la deformación, que sin embargo - sí parece ser apreciable sobre el espectro de energía almacenada. El - efecto inducido por la deformación plástica sobre el espectro de energía almacenada no desaparece al calentar la muestra hasta 400ºC. Las - muestras deformadas antes de la irradiación y calentadas hasta 400ºC - dos veces consecutivas para la medida del espectro de energía almacenada, al volver a ser irradiadas presentan un espectro de liberación de - energía térmica similar al obtenido inmediatamente después de la deformación.

3. Efecto de las impurezas.

La forma del espectro de energía almacenada y su evolución con la - dosis en muestras con impurezas de calcio (0,08 mol % en la mezcla) se presenta en la figura 20. De acuerdo con los resultados de Bunch y - Pearlstein (1969), para dosis relativamente bajas (810 MR) el espectro de energía almacenada tiene un pico dominante sobre 150ºC y una zona de menor intensidad sobre 250ºC. Una muestra irradiada con electrones de - 1,8 MeV durante 1200 segundos presenta un espectro similar al de la - muestra irradiada a 810 MR, aunque con mayor intensidad en todos los picos. No obstante, la comparación entre ambos espectros es difícil, pues no se determinó ni la dosis ni la concentración de centros de vacante - de la muestra irradiada con electrones. Al aumentar la dosis de irradiación de rayos gamma, el pico dominante se mueve a más alta temperatura

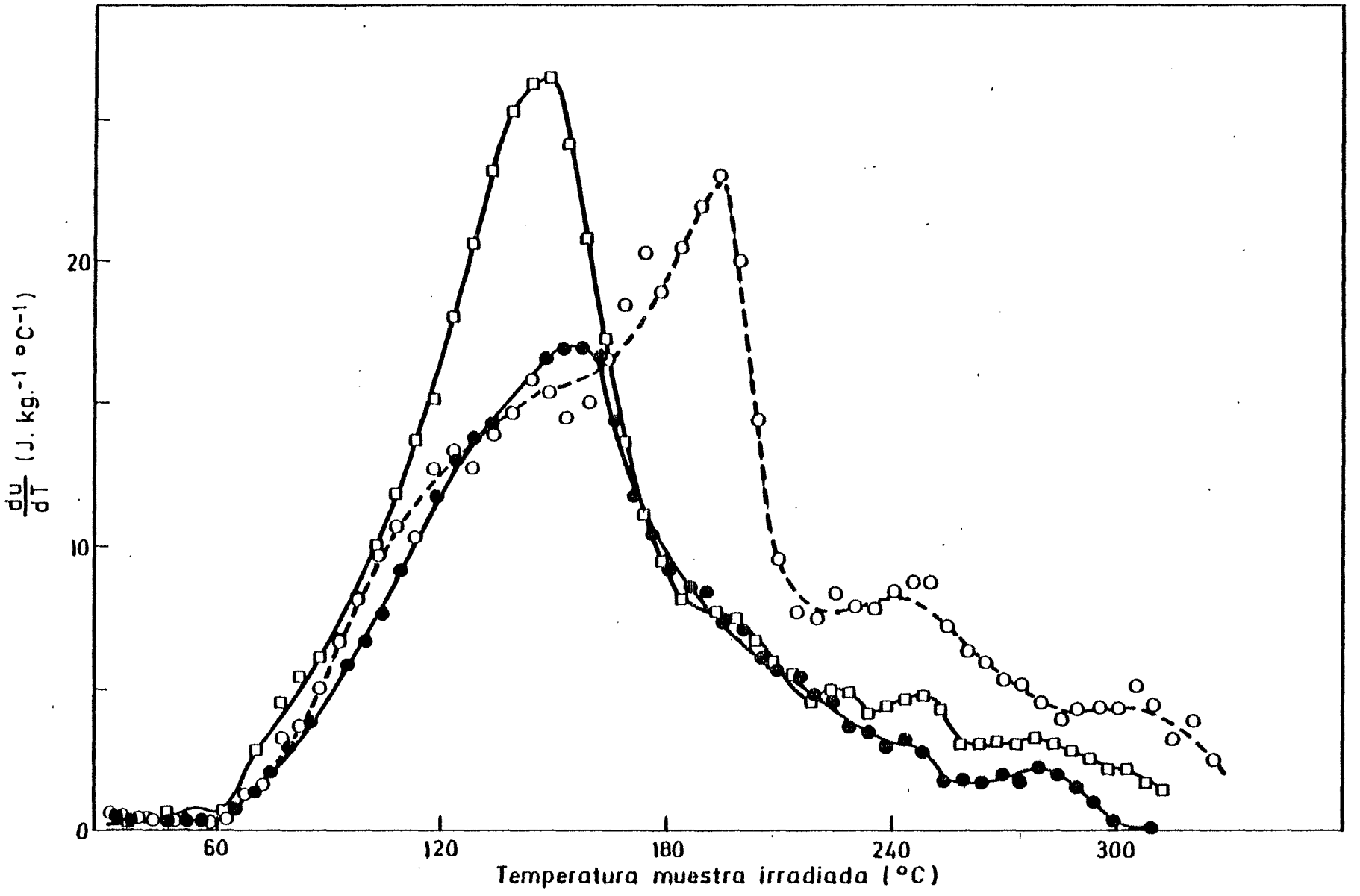

FIG. 20 Espectros de energía almacenada en NaCl:Ca irradiado con rayos gamma. Dosis: 810 MR (●) y 2100 MR (○). Electrones de 1,8 MeV. Tiempo de irradiación: 1200s (□).

(190ºC a 2100 MR) mostrando un hombro sobre 135ºC en su subida, mientras el pico de liberación de energía térmica a 250ºC sube su intensidad. Es decir, a altas dosis el espectro de energía almacenada en las muestras con calcio tiende a ser análogo al de las muestras puras.

En la figura 21 aparecen los espectros de termoluminiscencia y de energía almacenada correspondientes a dos muestras con calcio que han sido irradiadas a la misma dosis de 1300 MR en que el máximo ritmo de liberación de energía térmica está todavía sobre 150ºC. La medida simultánea de los dos espectros para una dosis de 2100 MR se presenta en la figura 22. En estas dos figuras se ve que el pico de luz ocurre siempre a mayor temperatura que el pico dominante de energía almacenada, incluso cuando ambos se desplazan a más alta temperatura, como ocurre en muestras con calcio al subir la dosis. Dentro de los errores experimentales, la energía total en estas muestras con impurezas es igual a la obtenida en muestras puras irradiadas a las mismas dosis.

4. Variación de la energía almacenada total con la dosis y con la concentración de centros de vacante.

La energía total liberada en todo el intervalo de 25 a 400ºC se determina midiendo el área bajo el espectro de liberación de energía almacenada. La variación de la energía total así obtenida en función de la dosis para las muestras irradiadas con rayos gamma, se presenta en la figura 23. Como puede observarse, la energía total liberada crece rápidamente para bajas dosis, creciendo luego más lentamente al subir más la dosis. Todos los puntos presentados están obtenidos con una tasa de exposición entre 4 y 5 MR por hora. Como ya se indicó, la energía total obtenida tanto en muestras deformadas como con impurezas de calcio es, dentro del error experimental, la misma que en muestras puras irradiadas a las mismas dosis. En la figura 23 se ha incluído también el resultado de Bunch y Pearlstein (1969) en muestras puras irradiadas a una dosis de 200 MR.

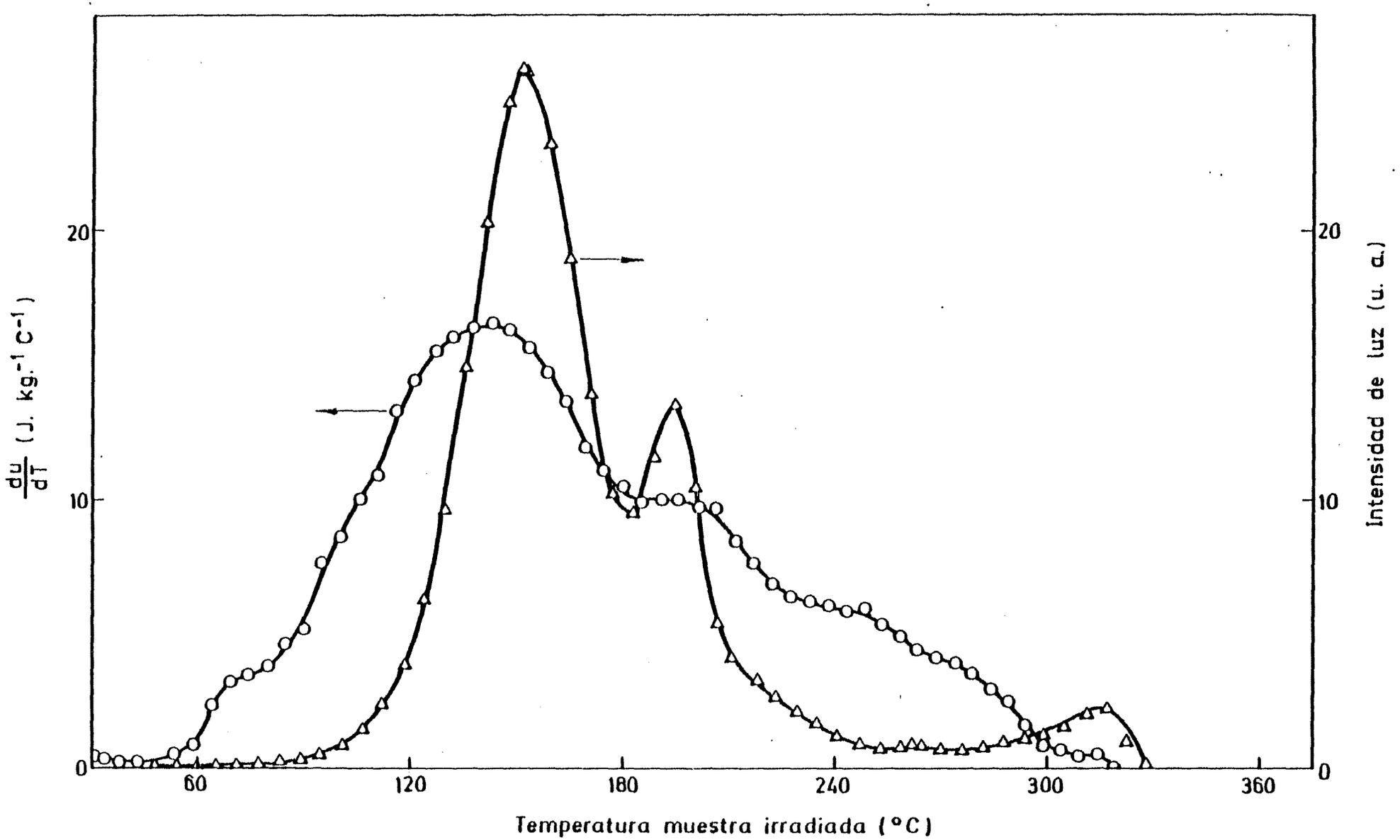

FIG. 21 Espectros de energía almacenada (O) y termoluminiscencia (Δ) en NaCl:Ca. Dosis: 1300 MR.

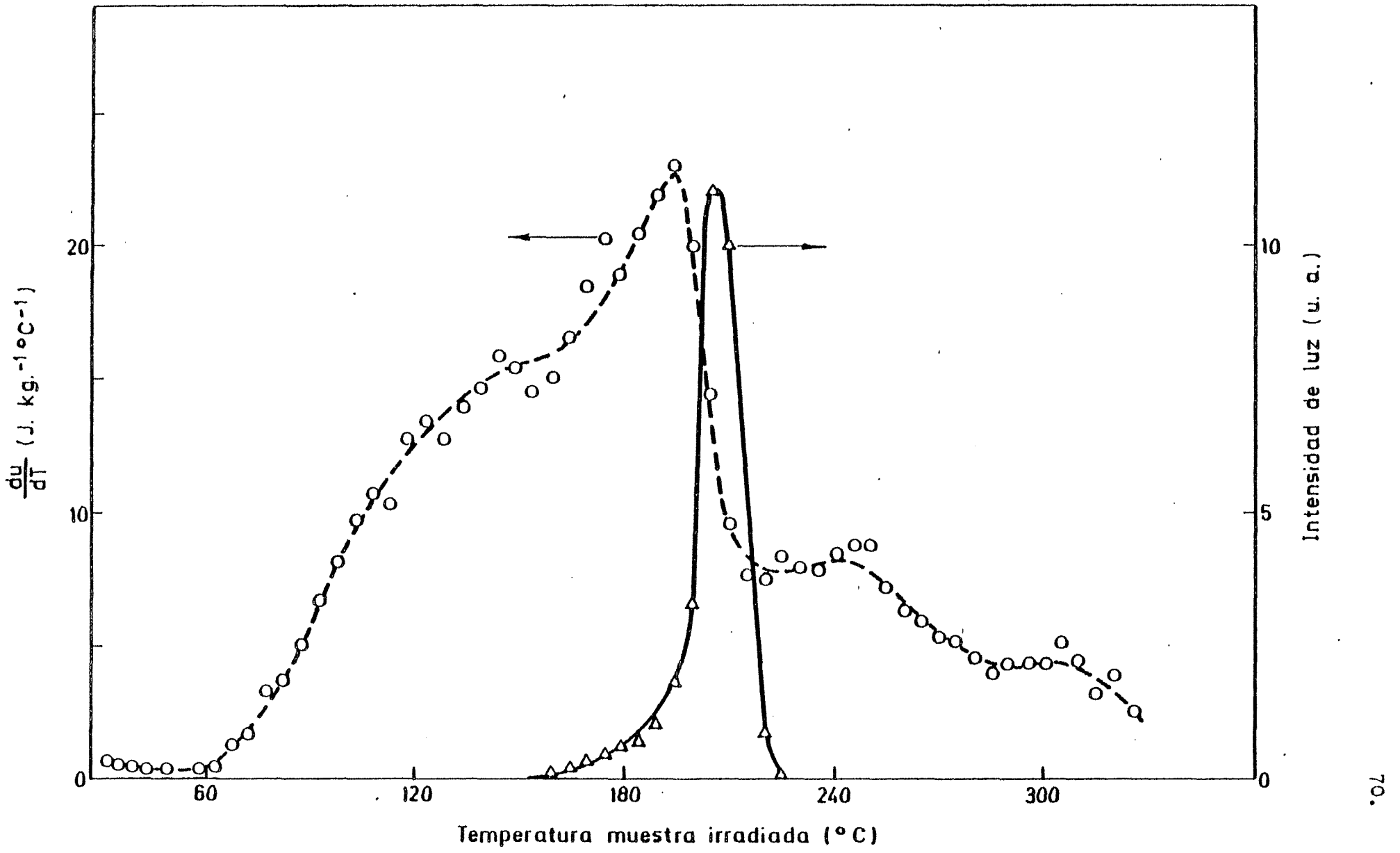

FIG. 22 Espectros de energía almacenada (O) y termoluminiscencia (Δ) medidos simultáneamente en NaCl:Ca. Dosis: 2100 MR.

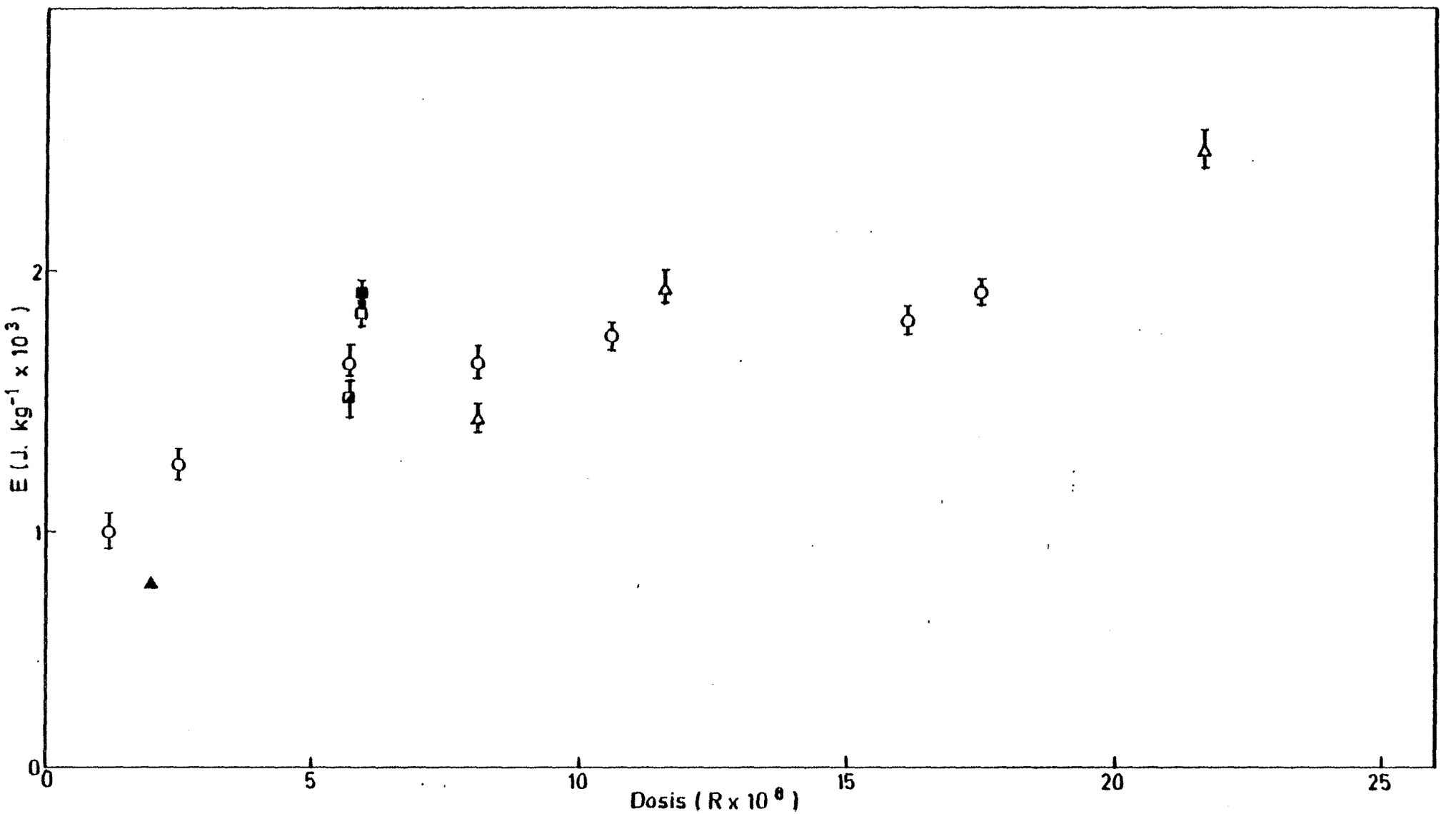

FIG. 23 Energía total almacenada en función de la dosis en NaCl (○). NaCl:Ca (△). NaCl deformado antes de irradiación. % deformación: E=14,6% (□) E=3,8% (◪) y después de irradiación E=2,7% (■). Datos de Bunch (▲).

Dada la posible relación entre la energía almacenada y los centros de vacante inducidos por la radiación, es interesante representar la energía total almacenada de todas las muestras irradiadas con rayos gamma o con electrones en función de la concentración de centros de vacante F + 2M, como se hace en la figura 24. Parece justificado representar conjuntamente las muestras irradiadas con rayos gamma o con electrones ya que, como se mostró en la figura 11, los espectros de absorción obtenidos con ambos tipos de irradiación son muy similares, presentando las mismas bandas de absorción y alcanzándose similares concentraciones de centros F. Se ha escogido como variable de representación la concentración F + 2M despreciando los agregados superiores R, N ..., cuyos coeficientes de absorción son, respectivamente, de un 2 % y 0,2 % del coeficiente de absorción en el máximo de la banda F. Los centros M representan un 10 % de la concentración de centros F y de su aniquilación debe esperarse, en principio, que se libere el doble de energía que en la aniquilación de centros F, razón por la que parece aconsejable su inclusión en el cálculo de la concentración de centros de vacante para analizar su correlación con la energía almacenada. El valor de los parámetros de la ecuación de Smakula para el cálculo de las concentraciones de centros F y M por cm^3 se ha tomado igual a los usados por Bunch (1967) para facilitar la comparación entre los datos de este trabajo y los obtenidos por este autor

$$N_F = 1{,}5\times10^{16}\ a_F \qquad y \qquad N_M = 0{,}4\times10^{16}\ a_M \qquad (II.1)$$

Las barras verticales de error de las figuras 23 y 24 se obtienen, como se indicó en el capítulo experimental, de la reproducibilidad entre dos líneas de fondo consecutivas con muestras no irradiadas. Las barras horizontales de error de la figura 24 expresan el error estimado en el cálculo de la densidad óptica en el máximo de la banda F por el procedimiento descrito en el capítulo experimental.

En la figura 24 se aprecia que con una dispersión razonable para los errores estimados, todos los datos se pueden ajustar a una recta de

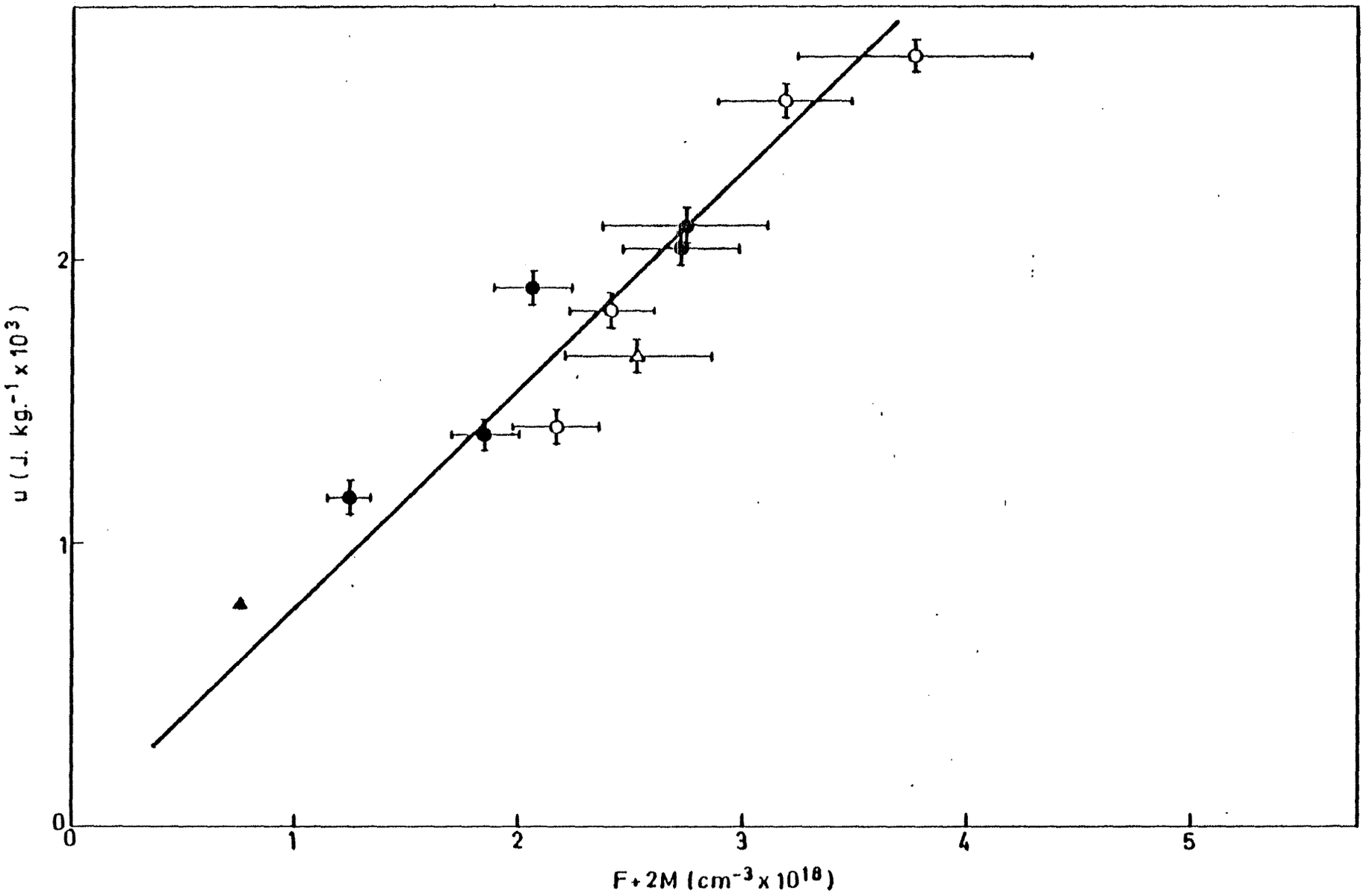

FIG. 24 Energía almacenada total en función de la concentración F+2M en NaCl irradiado con electrones de 1 MeV (○) y rayos gamma: NaCl (●). NaCl:Ca (△). Datos de Bunch (▲).

pendiente 10 ± 1 eV por centro de vacante. Este valor está comprendido entre los 9 eV por centro medidos por Phelps y Pearlstein (1962) por el método de calor de disolución y los 12,4 eV por centro determinados por Bunch y Pearlstein (1969) con la misma técnica de análisis térmico diferencial aquí usada. Es notablemente superior al valor de 4,5 eV por centro de vacante estimados por Jenks y otros (1975) como límite máximo de energía liberada. Como puede observarse en la figura 24, la energía almacenada a igualdad de centros de color es la misma, dentro de los errores experimentales, al irradiar con electrones de 1 MeV que con rayos gamma de ^{60}Co.

En las figuras 23 y 24 se observa que los resultados de Bunch y Pearlstein (1969), incluídos en ambas figuras, quedan ligeramente por debajo de los obtenidos en este trabajo al representar la energía total almacenada frente a la dosis y algo por encima si esta representación se hace en función de la concentración de centros de color. No obstante y dentro de la dispersión obtenida, los resultados de Bunch y Pearlstein (1969) están razonablemente de acuerdo con los aquí obtenidos.

5. Aniquilación térmica de centros de color.

Sobre este material, hay datos suficientes en la bibliografía de los cambios en el espectro de absorción al subir la temperatura, incluso en muestras tan fuertemente irradiadas con rayos gamma o electrones como las usadas en este trabajo. Entre estos datos están los aportados por Bunch y Pearlstein (1969) usando el mismo ritmo de calentamiento de 5ºC/min aquí empleado. También los trabajos de Ausín y Alvarez Rivas (1974) en muestras de NaCl y KCl irradiadas con rayos gamma a una dosis de 4,8 GR, superior incluso a las mayores dosis aquí alcanzadas, y los resultados de Hobbs y Hughes (1975) en muestras irradiadas en un microscopio electrónico hasta una dosis de 4 Grad, usando en ambos trabajos el procedimiento de calentamientos pulsados a temperaturas sucesivas, descrito en el capítulo experimental. Como estos datos se usarán posteriormente en la discusión, se resumen brevemente a continuación.

Los centros de color inicialmente presentes en las muestras irradiadas con electrones o rayos gamma son, como se aprecia en la figura 11, centros F, M, R, N y una banda de absorción en la región ultravioleta del espectro identificada como la banda V debido a intersticiales atrapados (Itoh 1972). De acuerdo con los trabajos anteriormente citados, las bandas R y N alcanzan su valor máximo durante el calentamiento de la muestra, sobre 120ºC, para disminuir suavemente a temperaturas más altas al tiempo que una nueva banda centrada alrededor de 565 nm empieza a aumentar. Esta banda es la denominada banda coloidal. Debe notarse que la cinética de la evolución de las bandas R, al subir la temperatura, es dificilmente observable pues, como se aprecia en la figura 11, aparecen en el espectro de absorción muy solapadas con las bandas F y M y en la zona donde al subir la temperatura empieza a aparecer la banda coloidal.

Durante el calentamiento de la muestra, la banda M comienza a crecer a 130ºC y alcanza su valor máximo sobre 200ºC, para desaparecer completamente sobre 240ºC, mientras la banda F comienza a decrecer sobre 150ºC, disminuyendo rápidamente al subir la temperatura e ir apareciendo la banda coloidal que llega a su máximo sobre 250ºC. Esta disminuye después hasta desaparecer completamente sobre los 280ºC en que desaparece toda traza estable de centros de color del espectro de absorción. Todas las temperaturas anteriormente indicadas corresponden a la temperatura de la muestra, al ir ésta aumentando a un ritmo de 5ºC/min en muestras irradiadas con rayos gamma a una dosis de 200 MR (Bunch y Pearlstein 1969). En el trabajo antes citado de Hobbs y Hughes (1975), éstos observan, además, la evolución de la banda V en el ultravioleta, que se mantiene prácticamente constante desde temperatura ambiente hasta la temperatura en que la banda coloidal comienza a decrecer (227ºC en este trabajo), disminuyendo entonces conjuntamente con ella. Ausín y Alvarez Rivas (1974) aportan evidencia de que al igual que ocurre en muestras aditivas, la desaparición de la banda coloidal en muestras irradiadas lleva consigo la formación de centros F que no llegan a ser observados normalmente en el espectro de absorción por ser rápidamente aniquilados por los intersticiales que se liberan de sus trampas a esas temperatu-

ras.

En NaCl:Ca, según los resultados de Bunch y Pearlstein (1969), no se observan bandas R, N ni coloidal y las bandas F y M se aniquilan a mucho menor temperatura que en las muestras puras. La banda F se destruye en un solo paso, estando la temperatura de mayor ritmo de destrucción sobre 167ºC, para desaparecer completamente sobre los 220ºC. La banda M presenta un comportamiento similar, si bien sobre los 200ºC ya ha desaparecido del todo.

Por último, es interesante destacar que el valor del rendimiento luminoso, definido como la relación entre las áreas de los espectros de termoluminiscencia y la concentración inicial de centros de vacante, es del mismo orden que el encontrado por Mariani y Alvarez Rivas (1978) en muestras con concentraciones de centros F iguales o menores que $6x10^{17}$ cm^{-3}, es decir, $2x10^{-6}$ fotones/centro de vacante.

B. Resultados en KCl

1. Espectros de energía almacenada y termoluminiscencia.

Estas muestras se irradiaron con electrones de 1 y 1,8 MeV en un acelerador Van de Graaff y con rayos gamma de ^{60}Co. No se encontraron diferencias en la forma del espectro de energía almacenada de muestras irradiadas con electrones de ambas energías, si bien la energía total obtenida en muestras irradiadas con electrones de 1,8 MeV es sistemáticamente superior a la obtenida en muestras irradiadas con electrones de 1 MeV.

En la figura 25 se presenta el ritmo de liberación de energía en tres muestras irradiadas con electrones de 1,8 MeV durante 600, 1200 y 1800 segundos que tienen respectivamente concentraciones crecientes de centros de color. Al igual que en las muestras de NaCl irradiado con

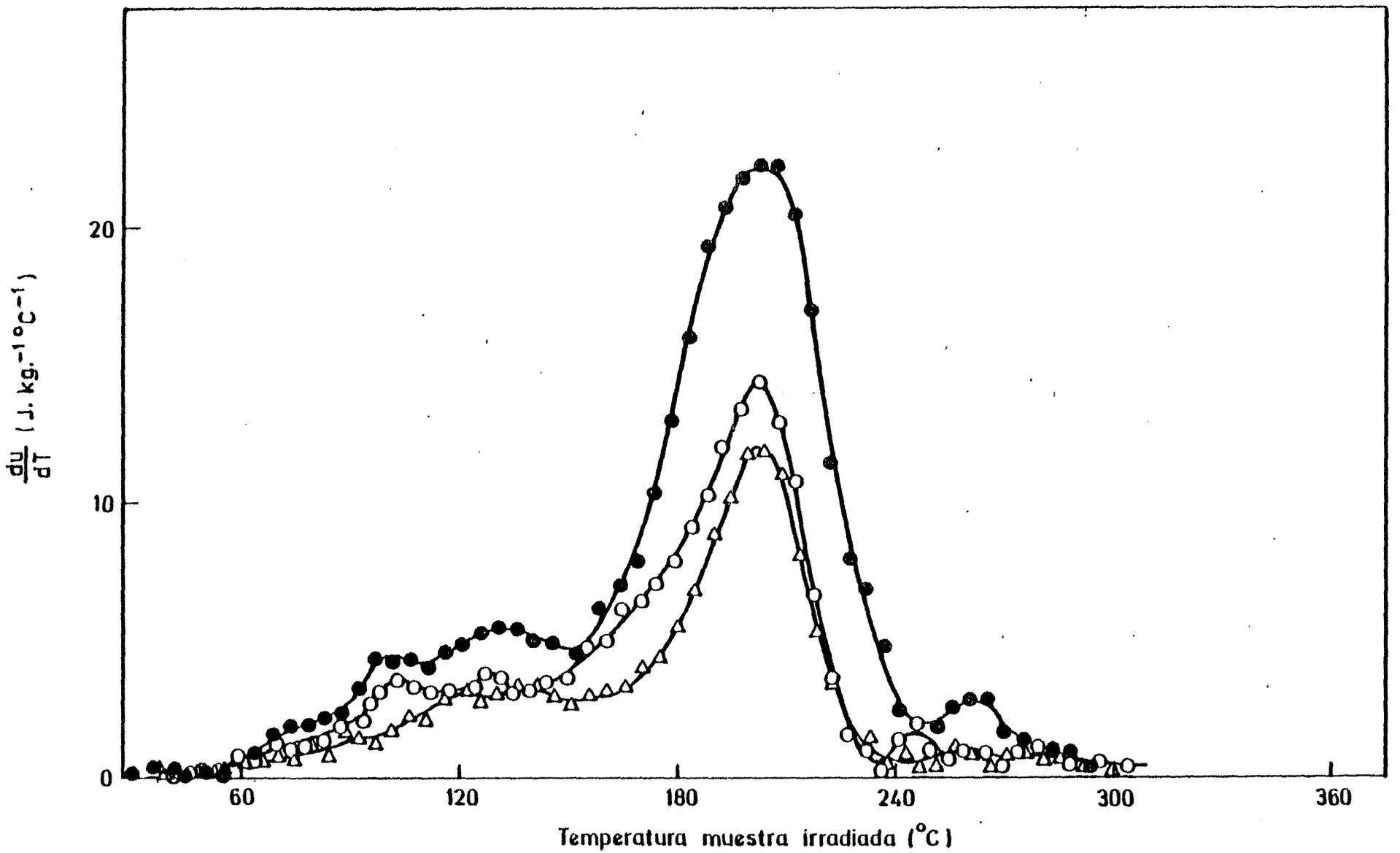

FIG. 25 Evolución del espectro de energía almacenada en KCl irradiado con electrones de 1,8 MeV con la concentración F+2M. (●) 2,7x10^{18}cm^{-3}. (○) 1,8x10^{18}cm^{-3}. (△) 9x10^{17}cm^{-3}.

electrones, las medidas sólo se hicieron hasta 300ºC, por lo que no fue posible determinar la existencia o no de liberación de energía por encima de esta temperatura. Según se ve en esta figura, la intensidad del espectro crece con la concentración de centros de color (que a su vez crece con el tiempo de irradiación) y presenta un pico dominante de liberación de energía térmica sobre 205ºC. Este pico se desplaza ligeramente hacia temperaturas mayores en muestras más irradiadas. Análogamente a lo que ocurre en NaCl, hay otras dos zonas de liberación de energía por abajo y por arriba del pico dominante, cuya estructura es difícil de resolver en ambos casos. Entre 80 y 150ºC parece haber al menos dos máximos sobre 95 y 135ºC, siendo este último el que mejor se aprecia en la muestra más irradiada. De 240 a 300ºC la liberación de energía es menor y sólo es apreciable en la muestra más coloreada, en que aparece un pico alrededor de 260ºC.

Se intentó resolver la estructura de la zona dominante de liberación de energía térmica utilizando la técnica de borrado térmico parcial y la resolución por diferencias.

La técnica de borrado consiste en mantener la muestra durante un tiempo adecuado a una temperatura próxima a la del máximo del pico anterior al que se desea resolver. Se elimina así la contribución debida a los picos anteriores. Se enfría después la muestra a temperatura ambiente y se vuelve a calentar, con lo que aparece sólo el pico de interés sin la contribución de la parte del espectro de baja temperatura. Naturalmente el borrado no permite eliminar aportaciones debidas a liberación de energía a temperaturas superiores a la del pico dominante. El borrado se realizó a 165ºC en que, como se observa en la figura 25, ya ha pasado el valle después de acabar la primera zona y comienza a subir el pico de 205ºC. Tras mantener la muestra a esta temperatura durante cinco minutos, en el calentamiento siguiente se observa que el máximo ritmo de liberación de energía térmica se ha desplazado a 211ºC. La semianchura de este pico es de aproximadamente 48ºC, como se muestra en la figura 26. Este resultado indica que, posiblemente, el pico dominan-

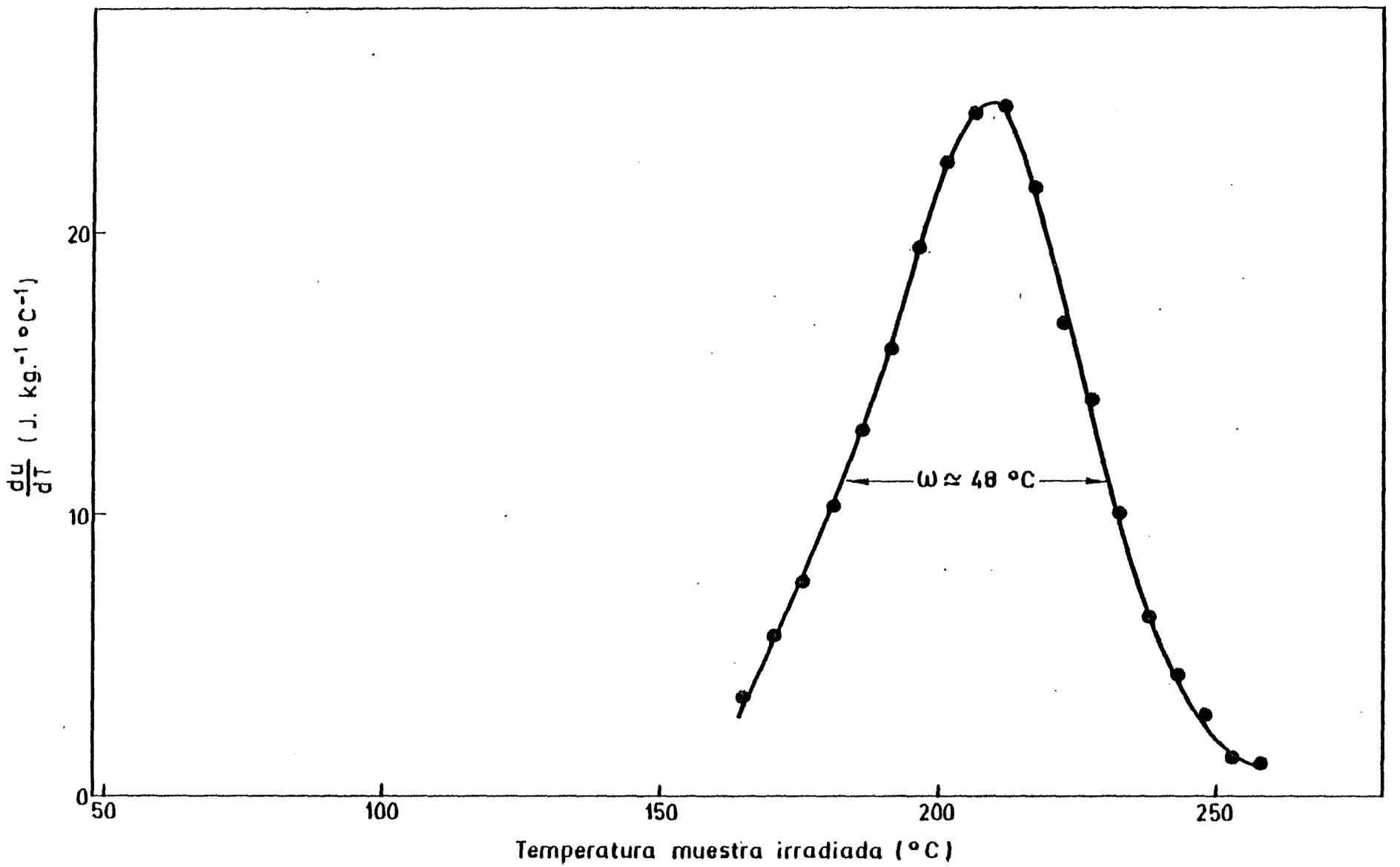

FIG. 26 Forma del pico de 205°C en KCl previamente calentado a 165°C.

te de energía almacenada es a su vez compuesto. Es decir, que en este intervalo de temperaturas tienen lugar varios procesos de liberación de energía.

Para confirmar esto, se recurre al método de resolución por diferencias. Una vez obtenida por el método anterior la forma del pico dominante de liberación de energía, se resta este pico de un espectro obtenido sin borrado térmico previo, como se ilustra en la figura 27. De esta figura se deduce que el pico de 205ºC puede considerarse como la superposición de dos picos, uno a 190ºC y otro a 211ºC.

En la figura 28 aparece el espectro de liberación de energía de una muestra irradiada con electrones de 1 MeV, cuya concentración de centros F + 2M es de unos $4,4x10^{18}$ cm^{-3}. Esta concentración de centros es superior a las de las tres mostradas en la figura 25 que habían sido irradiadas con electrones de 1,8 MeV. La forma del espectro es similar, si bien la intensidad, sobre todo del pico dominante, es menor en este caso, en que se ha irradiado con electrones de 1 MeV a pesar de la mayor concentración de centros de vacante conseguidos en esta muestra. Junto con el espectro de energía almacenada se presentan dos espectros de termoluminiscencia correspondientes a muestras irradiadas con electrones de 1 MeV y que tienen, respectivamente, concentraciones de centros F + 2M de $9,2x10^{17}$ y $3,2x10^{18}$ cm^{-3}. El pico de luz para muestras con concentraciones F + 2M entre 1,5 y $9,2x10^{17}$ cm^{-3} tiene su máximo alrededor de 190ºC con un pequeño hombro sobre 285ºC. Para concentraciones mayores (F + 2M entre 2,4 y $3,2x10^{18}$ cm^{-3}) el máximo del espectro de termoluminiscencia aparece a 230ºC. Es decir, como era de esperar, el espectro de termoluminiscencia varía con la concentración F + 2M. Como se ha medido energía almacenada en muestras con concentraciones F + + 2M comprendidas entre $7,6x10^{17}$ y $4,4x10^{18}$ cm^{-3} y en todas ellas el pico dominante de liberación de energía térmica aparece entre 203 y 208ºC, hay que concluir que al igual que ocurre en NaCl, los fenómenos de termoluminiscencia y energía almacenada no ocurren a la misma temperatura, como gráficamente se muestra en la figura 28.

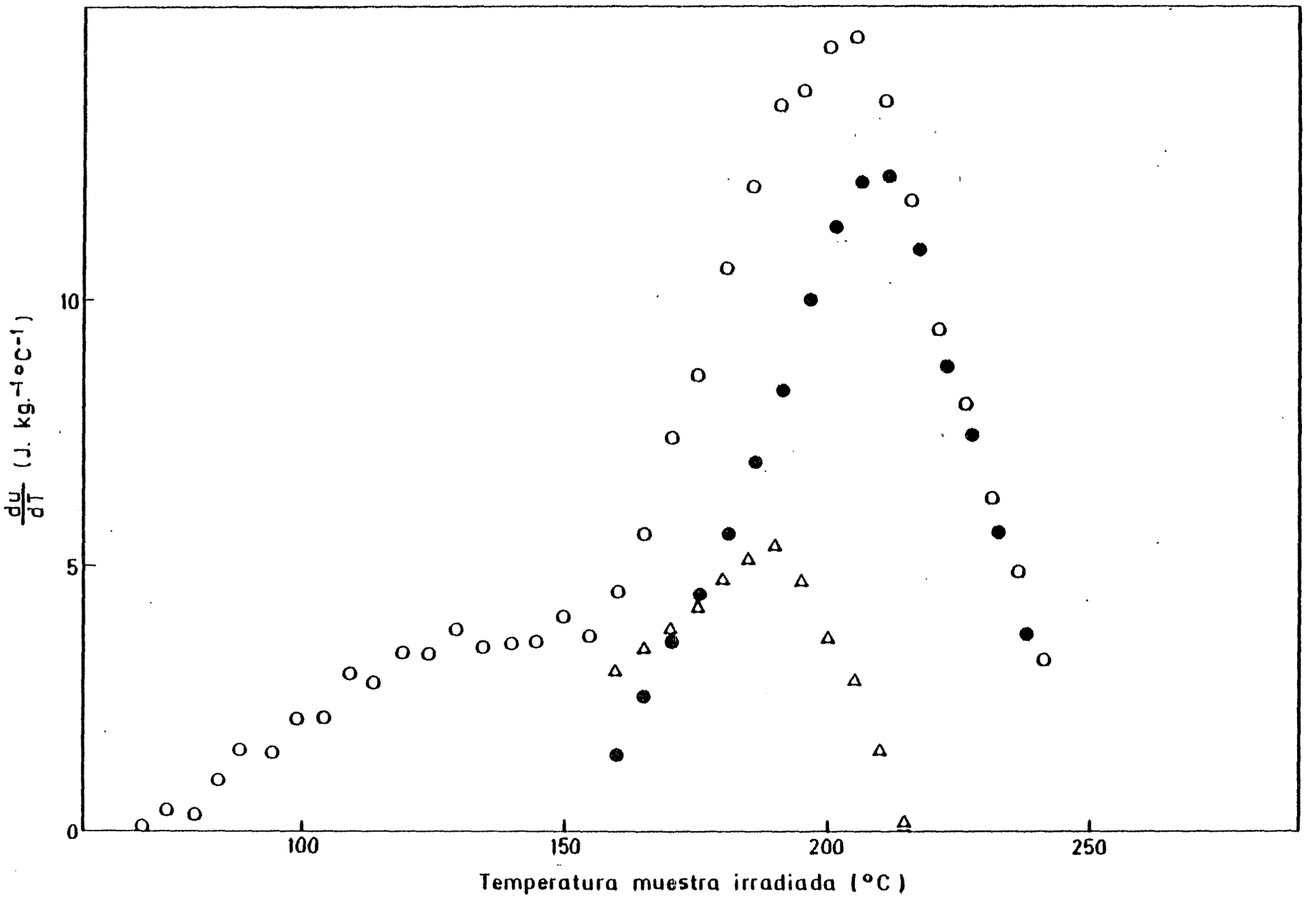

FIG. 27 Resolución de la forma del pico de 205ºC en KCl. (O) Irradiado. (●) Irradiado y borrado a 165ºC. (Δ) Diferencia.

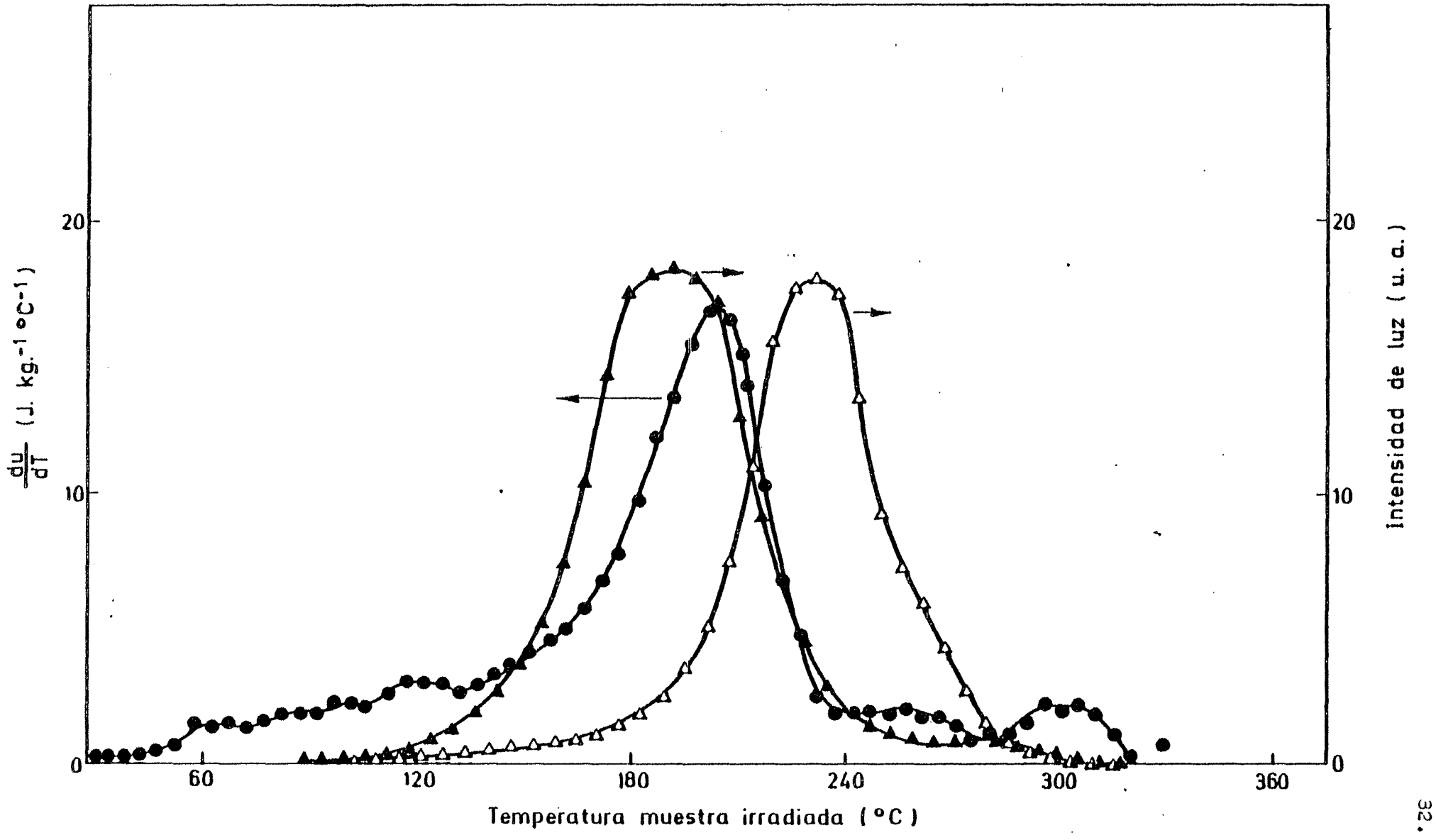

FIG. 28 Espectros de energía almacenada (●) y termoluminiscencia (▲ △) en KCl irradiado con electrones de 1 MeV. F+2M: (●) $4{,}4\times10^{18}$ cm^{-3}. (▲) $9{,}2\times10^{17}$ cm^{-3}. (△) $3{,}2\times10^{18}$ cm^{-3}.

En muestras irradiadas con rayos gamma a dosis entre 100 y 700 MR y en las que las concentraciones de centros F + 2M variaban entre $6x10^{17}$ y $1,3x10^{18}$ cm^{-3} no se detectó dentro del error experimental liberación alguna de energía. Para dosis del orden de 1000 MR la liberación de energía ya es apreciable, aunque no se observa un espectro con estructura definida ni se ve claramente la existencia del pico dominante de liberación de energía observado en las muestras irradiadas con electrones. En la figura 29 se muestran dos espectros de liberación de energía térmica correspondientes a una muestra irradiada con electrones de 1,8 MeV durante 1200 segundos y a una muestra irradiada con rayos gamma a una dosis de 1370 MR, con concentraciones de centros F + 2M de $2,7x10^{18}cm^{-3}$ y $2,3x10^{18}$ cm^{-3}, respectivamente. Como puede apreciarse en la figura, para esta dosis de rayos gamma el espectro de energía almacenada presenta un pico dominante sobre 235ºC y un pico de menor amplitud alrededor de 142ºC. La energía total liberada desde 25 a 300ºC en la muestra irradiada con rayos gamma es un 35 % de la energía total liberada en la muestra irradiada con electrones de 1,8 MeV.

2. Muestras con impurezas y coloreadas aditivamente.

Al igual que en NaCl, se estudió el efecto que tiene la presencia de impurezas alcalinotérreas en el cristal sobre los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia. Para comparar el efecto de distintas impurezas, se emplearon KCl:Ca y KCl:Sr con la procedencia y concentración de impurezas indicadas en el capítulo experimental. La figura 30 muestra el espectro de liberación de energía de una muestra de KCl:Ca irradiada con electrones de 1 MeV durante 1800 segundos con una concentración de centros F + 2M de $1,3x10^{18}$ cm^{-3}. Se representa además el espectro de termoluminiscencia en otra muestra de KCl:Ca irradiada con electrones de la misma energía durante 900 segundos y con una concentración F + 2M de $5x10^{17}$ cm^{-3}. El espectro de energía almacenada presenta una ancha zona de liberación de energía térmica centrada sobre 165 - 170ºC. El espectro de termoluminiscencia presentado, aunque corresponde

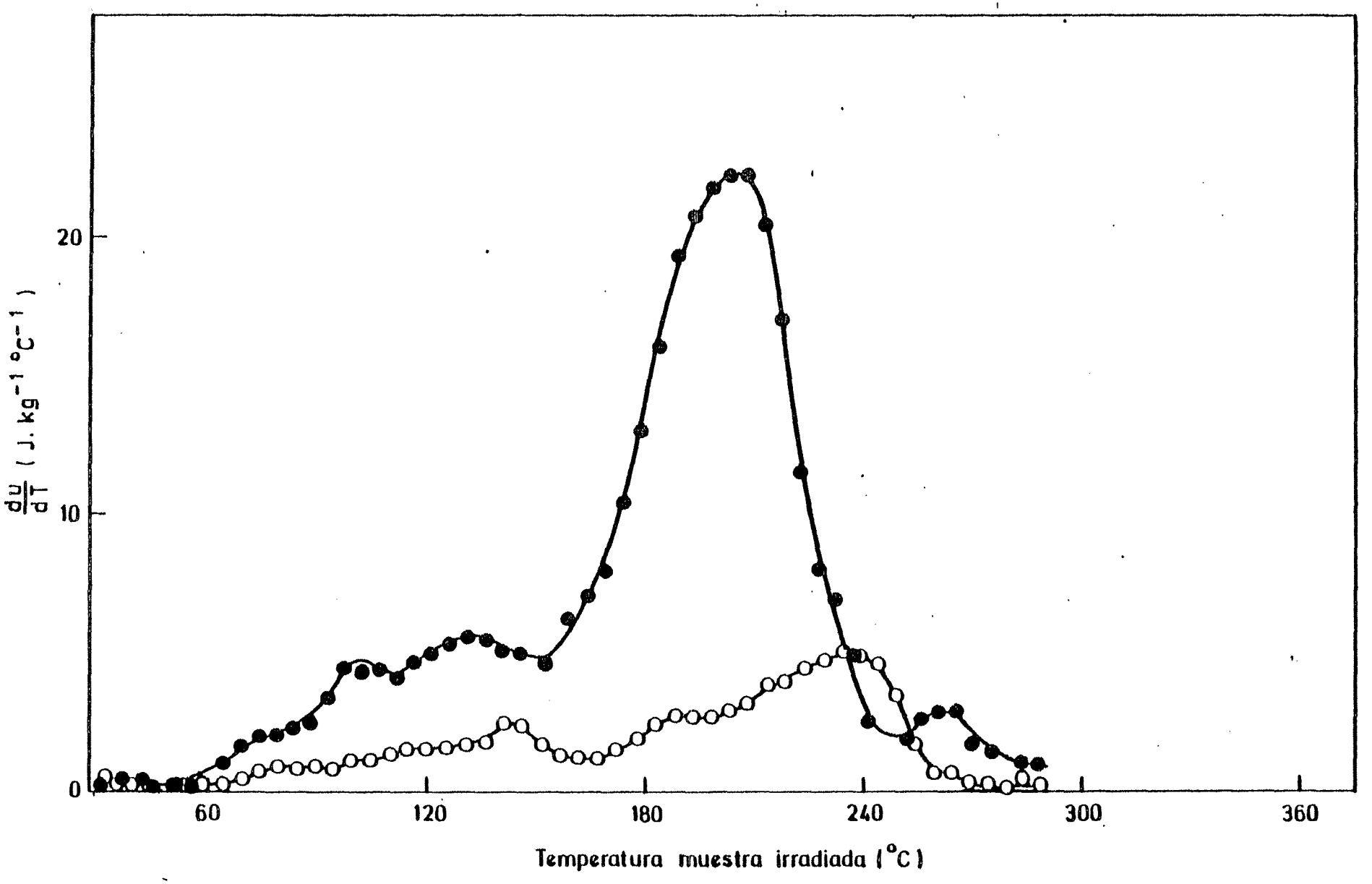

FIG. 29 Espectros de energía almacenada en KCl irradiado con electrones de 1,8 MeV. F+2M=2,7x10^{18} cm^{-3} (●) y rayos gamma. F+2M= 2,3x10^{18} cm^{-3} (O)

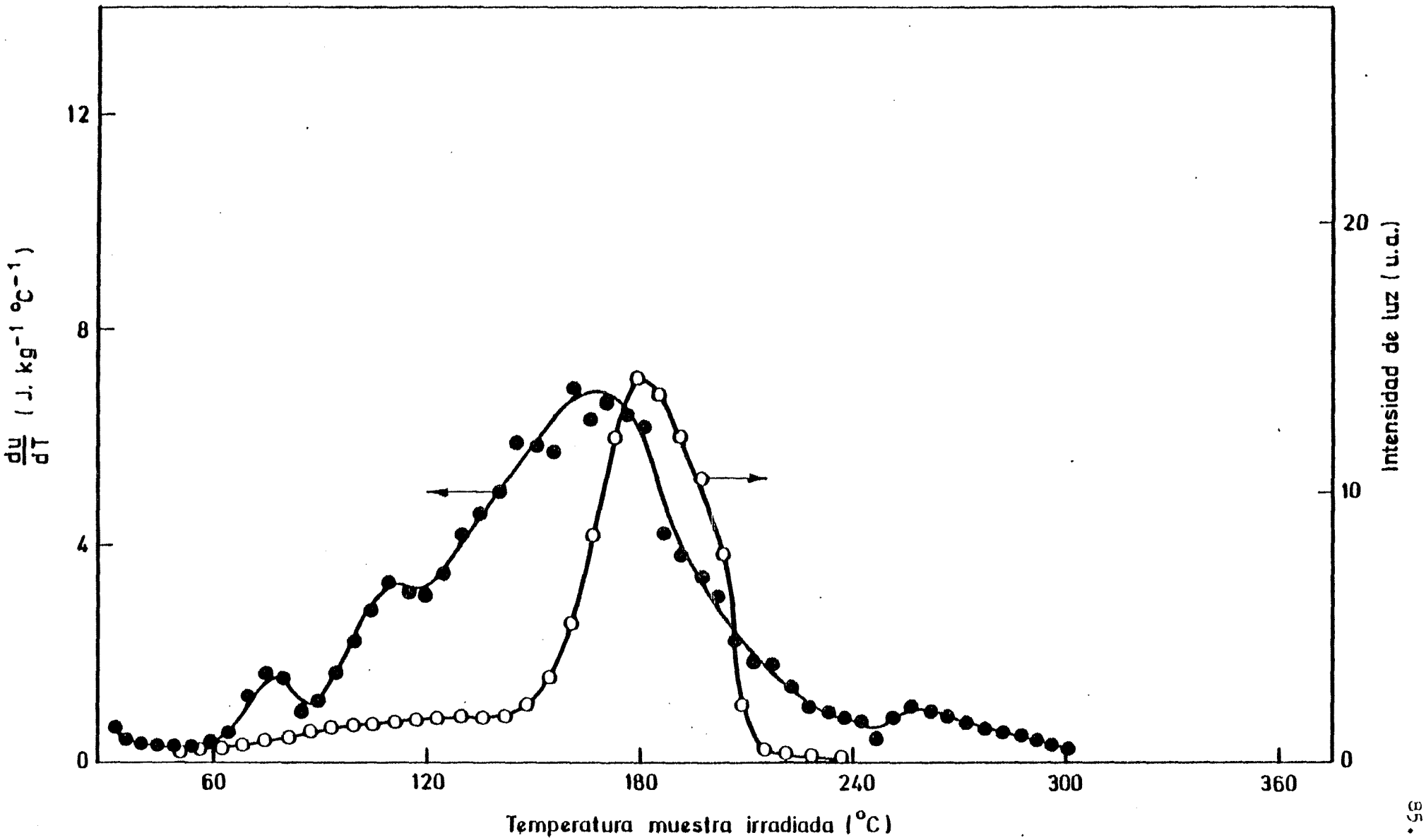

FIG. 30 Espectros de energía almacenada (●) y termoluminiscencia (O) en KCl:Ca irradiado con electrones de 1 MeV. F+2H: (●) $1{,}3\times10^{18}$ cm^{-3}. (O) 5×10^{17} cm^{-3}.

a una muestra con aproximadamente la mitad de coloración que la usada - para la medida del espectro de energía almacenada, ya presenta el pico predominante de emisión luminosa sobre 180ºC, junto con una zona plana entre 80 y 135ºC y un hombro alrededor de 200ºC. Este resultado está de acuerdo con los datos de termoluminiscencia en KCl:Ca obtenidos por Rascón y Alvarez Rivas (1978). Estos autores, con un ritmo de calentamiento de 15ºC/min, encuentran que para concentraciones de centros F entre $2,5x10^{16}$ y $4x10^{17}$ cm^{-3} el espectro de termoluminiscencia se compone de tres picos a 80, 110 y 190ºC y en muestras más fuertemente irradiadas - con una concentración de centros F de $7x10^{17}$ cm^{-3}, desaparecen los picos por debajo de 200ºC y aparece un solo pico a 230ºC. Cabe esperar - pues que en muestras tan fuertemente irradiadas como la utilizada para la medida de energía almacenada ($1,3x10^{18}$ cm^{-3}), el espectro de termoluminiscencia presente un solo máximo por encima de 200ºC, ya observable como un hombro en el espectro de termoluminiscencia presentado en la figura 30, correspondiente a una muestra con una concentración de $5x10^{17}$ centros por cm^3. Es oportuno indicar que las muestras de KCl:Ca y - KCl:Sr usadas en este trabajo fueron cortadas de los mismos bloques que las muestras usadas en el trabajo de Rascón y Alvarez Rivas (1978).

La figura 31 muestra el espectro de energía almacenada obtenido en muestras de KCl:Sr irradiado con electrones de 1 MeV durante 1800 segundos y con una concentración de centros F + 2M de $7x10^{17}$ cm^{-3}. Aparece - un pico dominante sobre 175º. Alrededor de 100ºC y entre 210 y 240ºC parece haber también zonas de liberación de energía térmica. Se presenta además en esta figura el espectro de termoluminiscencia de otra muestra irradiada en las mismas condiciones durante 1200 segundos con una concentración de centros F + 2M de $7x10^{17}$ cm^{-3}. En este espectro se observa un pequeño pico alrededor de 102ºC y otro dominante a 186ºC con un - pequeño hombro a 180ºC. Este resultado también se compara bien con el - espectro obtenido en el trabajo anteriormente citado de Rascón y Alvarez Rivas (1978) en este tipo de muestras. En muestras con $7x10^{17}$F cm^{-3} obtienen un solo pico sobre 220ºC a un ritmo de calentamiento de 15ºC/min.

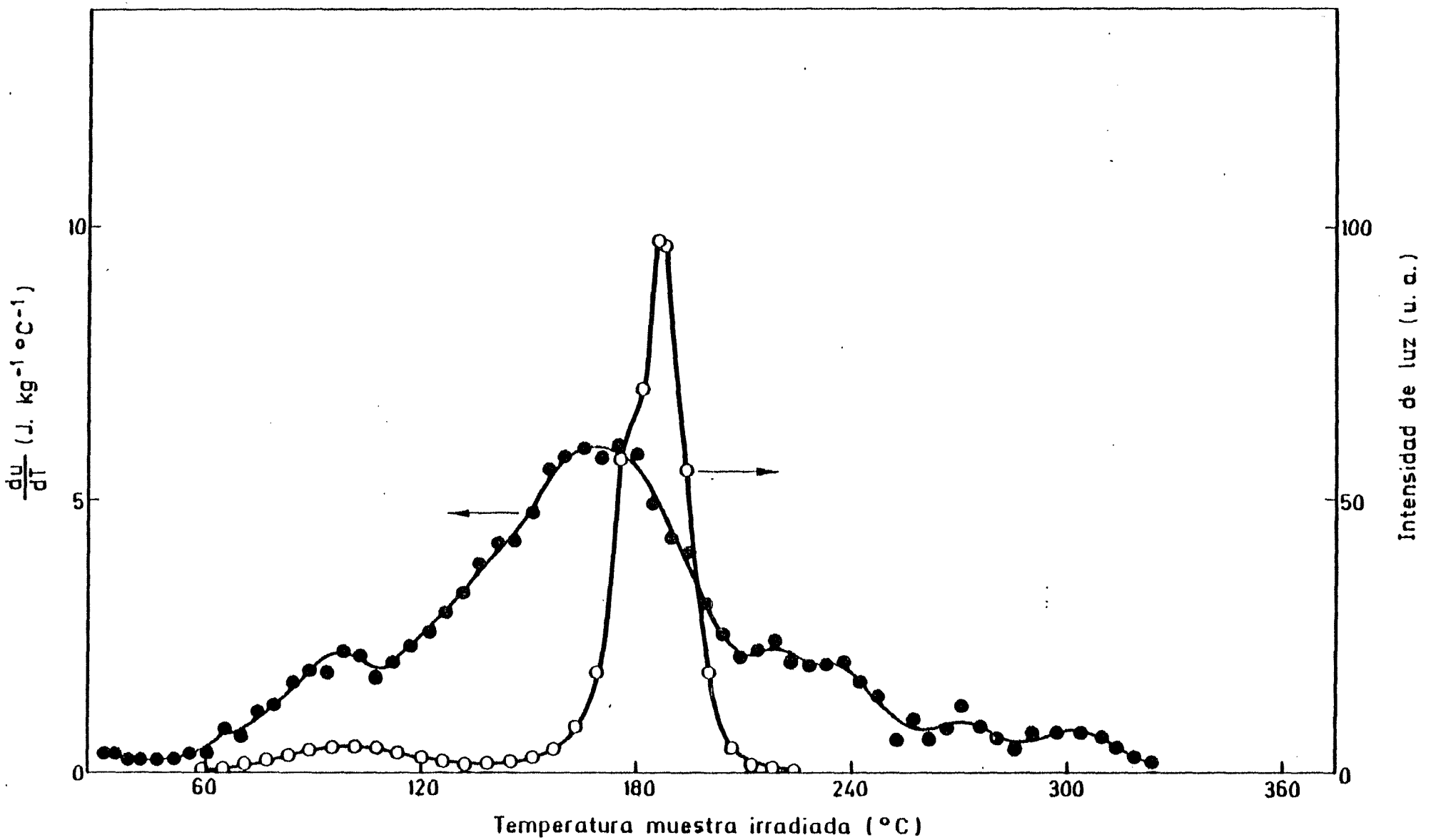

FIG. 31 Espectros de energía almacenada (●) y termoluminiscencia (O) en KCl:Sr irradiado con electrones de 1 MeV. F+2M= 7×10^{17} cm^{-3}.

De las figuras 30 y 31 se concluye una vez más que los máximos de - los espectros de liberación de energía térmica y de emisión luminosa no ocurren a la misma temperatura.

El efecto de las impurezas sobre el espectro de energía almacenada es hacer que el pico dominante de liberación de energía ocurra a temperaturas inferiores a las que se observan en muestras puras. Dentro de - los errores experimentales, la energía total liberada en las muestras - con impurezas es igual a la que se obtiene en muestras puras irradiadas a la misma dosis. Estos resultados son análogos a los obtenidos en - NaCl:Ca.

Para concluir la serie de medidas de energía almacenada en cristales de KCl, se estudió la energía almacenada en cristales coloreados - aditivamente en los que hay centros de vacante en ausencia de intersticiales de halógeno. El objeto es ver si los cambios producidos durante el calentamiento en la concentración de centros de vacante, es decir, - los procesos de agregación de centros de vacante con formación final de la banda coloidal, originan, al menos en parte, la liberación de energía observada. Para ello se usaron muestras de KCl coloreadas aditivamente, amablemente cedidas por el Dr. Calleja de la Universidad Autónoma de Madrid. Se sometió a estas muestras a un tratamiento térmico consistente en calentar el cristal hasta aproximadamente 400ºC para liberar los centros F de la banda coloidal, seguido de un rápido enfriamiento a temperatura ambiente. Se consigue así tener a temperatura ambiente una concentración de centros F inicialmente desagregados, del orden de 10^{18} F cm^{-3}, similar a las usadas en muestras irradiadas en las medidas de energía almacenada. Un tratamiento similar en muestras de NaCl coloreadas aditivamente no dió resultado, al no poder conseguirse concentraciones de centros F tan altas como las obtenidas en las muestras irradiadas en las que se hicieron las medidas de energía almacenada.

En la figura 32 se muestran los espectros de absorción óptica de - una muestra de KCl coloreada aditivamente medidos antes y después de - ser calentada a un ritmo de 5ºC/min desde temperatura ambiente hasta -

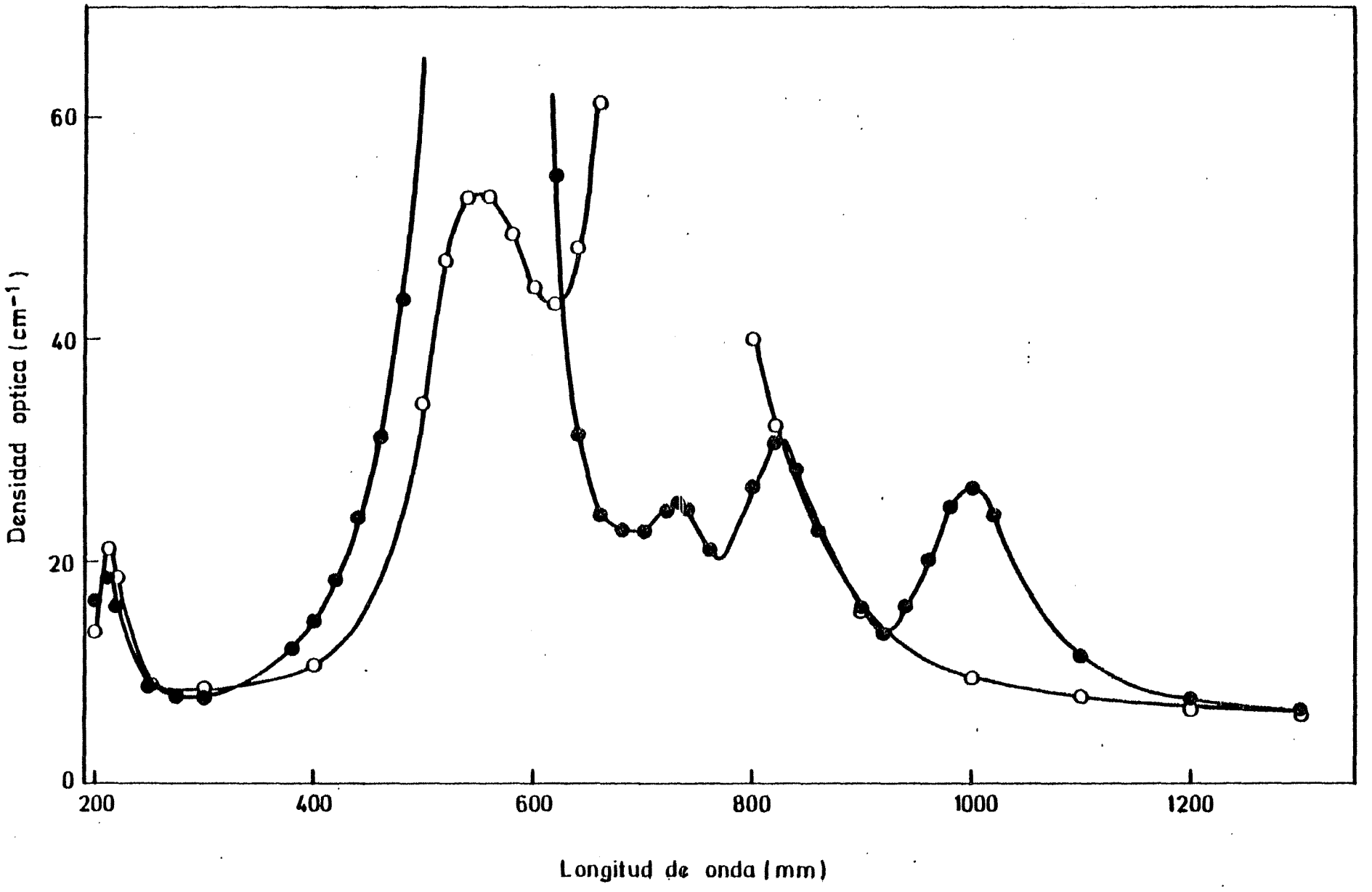

FIG. 32 Espectros de absorción óptica en KCl coloreado aditivamente antes (●) y después (○) de calentar a 400ºC. F+2M: (●) $1{,}4\times10^{18}\,cm^{-3}$. (○) $3\times10^{17}\,cm^{-3}$.

350ºC. La prueba se realizó en dos muestras con concentraciones iniciales de centros F de 1,4 y $1,1 \times 10^{18}$ cm^{-3}. Después del calentamiento a 400ºC la concentración de centros F es de 3 y 2×10^{17} cm^{-3} respectivamente y se observa la formación de una gran banda coloidal. La densidad óptica en el máximo de la banda, que debe estar a una longitud de onda alrededor de los 750 nm, no se aprecia bien por ser superior al máximo medible por el espectrofotómetro en ese intervalo de longitud de onda. Una banda de absorción observada en el ultravioleta sobre los 205 nm, posiblemente relacionada con la presencia de iones OH^-, no se altera por el calentamiento.

Dentro del error experimental, no se detectó liberación alguna de energía en estas muestras, a pesar de los procesos de agregación de centros y formación de banda coloidal en ellas producidos. Los procesos de agregación de centros de color no parecen por tanto ser responsables de ninguna de las etapas de liberación de energía observadas.

3. Dependencia de la energía total con la coloración.

En la figura 33 se representa la energía total almacenada de todas las muestras de KCl empleadas en este trabajo, en función de la concentración de centros F + 2M. Dentro del error experimental, la comparación entre la energía total almacenada por centro F + 2M obtenida en KCl irradiado con electrones y con rayos gamma permite concluir que la energía total almacenada por centro de vacante es diferente para distintas energías de la radiación empleada. También puede observarse que para concentraciones análogas de centros de color, la energía almacenada es ligeramente mayor en muestras irradiadas con electrones de 1,8 MeV que en muestras irradiadas con electrones de 1 MeV. Esta diferencia es mayor entre muestras irradiadas con electrones y muestras irradiadas con rayos gamma. En efecto, para concentraciones F + 2M comprendidas entre 6×10^{17} y $1,1 \times 10^{18}$ cm^{-3}, en el caso de irradiación con electrones se observa ya de forma clara liberación de energía, mientras que en el ca-

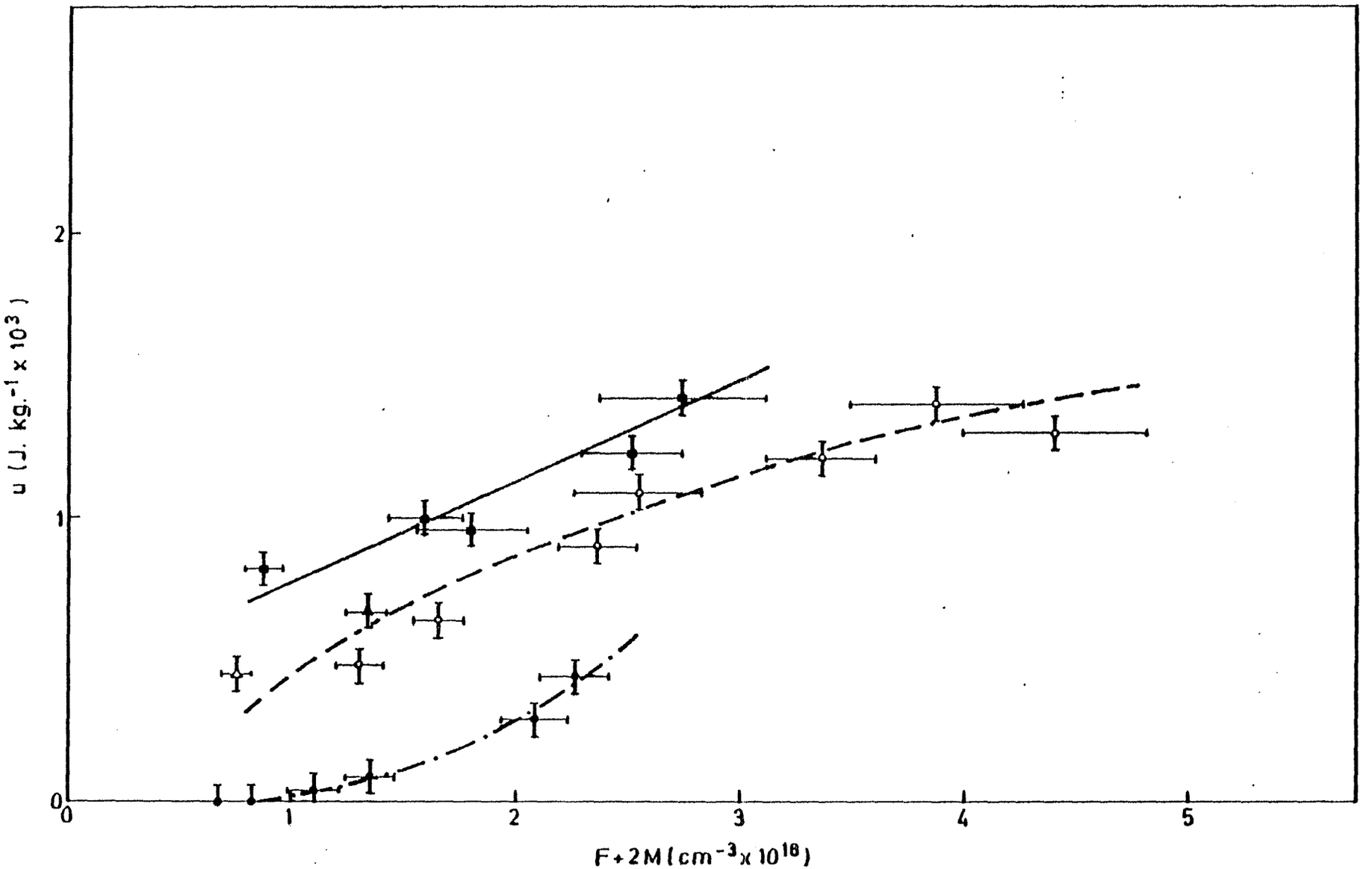

FIG. 33 Energía total almacenada en función de la concentración F+2M en KCl. Rayos gamma (●). Electrones de 1,8 MeV (■). Electrones de 1 MeV. KCl (○). KCl:Ca (▲). KCl:Sr (△).

so de muestras irradiadas con rayos gamma, la energía liberada no puede medirse dentro del error experimental. Para apreciar liberación de energía en KCl irradiado con rayos gamma, hay que subir la dosis hasta 1000 MR ($1,3x10^{18}$ F cm^{-3}). Para dosis entre 1400 y 2800 MR la energía almacenada total es aún unas tres veces menor que la energía almacenada por irradiación con electrones en muestras con las mismas concentraciones de centros de vacante.

Este sorprendente resultado de obtener diferentes cantidades de energía almacenada para cristales con las mismas concentraciones de centros F + 2M, pero irradiados con radiación de diferente energía, parece de gran importancia para obtener conclusiones sobre los mecanismos responsables de la liberación de energía térmica observada en este trabajo.

Al no haberse podido determinar la dosis recibida por las muestras irradiadas con electrones (presumiblemente mucho más alta que las dosis recibidas por irradiación con rayos gamma) no se puede representar la energía almacenada total en función de la dosis para todas las muestras usadas. No obstante, de la figura 33 parece desprenderse que al subir la dosis de rayos gamma la energía total almacenada por centro F + 2M se aproxima a la obtenida por irradiación con electrones y posiblemente a igualdad de dosis la energía almacenada por centro F + 2M sea similar en ambos casos.

4. Aniquilación térmica de centros de color.

Los espectros de absorción correspondientes a muestras de KCl irradiadas con electrones de 1,8 y 1 MeV y con rayos gamma con una concentración similar de centros F se presentan en la figura 34. Las mismas bandas de absorción aparecen en los tres casos. Los factores usados en la ecuación (I.4) para determinar la concentración de centros F y M en las muestras de KCl son

$$N_F = 7,4x10^{15}\ a_F \ ; \quad N_M = 5,3x10^{15}\ a_M \qquad (II.2)$$

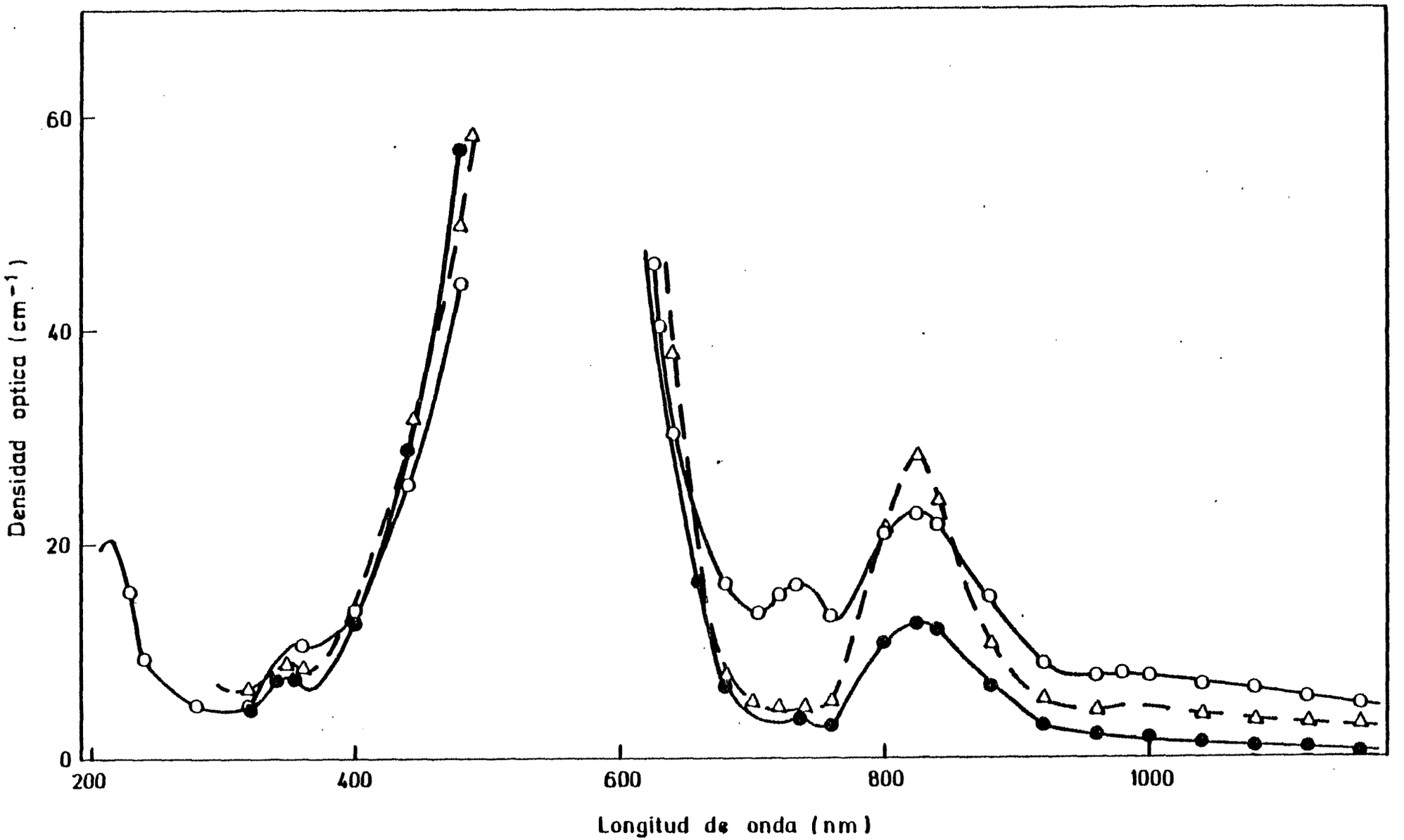

FIG. 34 Espectros de absorción óptica en KCl irradiado con *rayos gamma* (△) y electrones de 1,8 MeV (●) y 1 MeV (○).

En KCl irradiado con electrones de 1 MeV se midieron las variaciones del espectro de absorción durante el calentamiento de la muestra. - Se empleó el método de calentamiento pulsado ya descrito en el capítulo experimental. En líneas generales, los resultados obtenidos, mostrados en la figura 35, concuerdan bastante bien con los publicados por Ausín y Alvarez Rivas (1974) en muestras de KCl irradiadas con rayos gamma a una dosis de 4800 MR. Esto, como era de esperar, confirma la completa - analogía en cuanto a coloración se refiere entre las muestras irradiadas con electrones y las irradiadas con rayos gamma. Según se observa - en la figura 35, la banda F comienza a decrecer alrededor de los 100ºC. Los centros M crecen en el intervalo de temperaturas que corresponde a la primera etapa de destrucción de centros F. Esto indica que el proceso de agregación de centros F es el responsable de la caída de la curva F en este intervalo de temperatura. A temperaturas más altas, las curvas F y M disminuyen conjuntamente. La curva N (980 nm) muestra también, antes de desaparecer sobre los 180ºC, una etapa de formación con máximo alrededor de los 150ºC. La banda R decae de forma continua desde temperatura ambiente. La banda coloidal ($\sim$750 nm) comienza a crecer sobre - los 130ºC, llegando a un máximo alrededor de 190ºC y desapareciendo finalmente a las mismas temperaturas que las bandas F y M (230ºC).

Las dos bandas V observadas en el ultravioleta a 214 y 350 nm se - mantienen prácticamente constantes hasta los 150ºC, desapareciendo luego a las mismas temperaturas que las bandas F y M.

Hay que hacer la salvedad, ya apuntada, de que el método de calentamiento pulsado empleado baja las temperaturas de aniquilación de las - bandas. Por otra parte, la evolución de la banda R es difícil de observar por aparecer en la zona del espectro entre las bandas F y M, donde a más alta temperatura aparece la banda coloidal.

En la figura 36 se representa el rendimiento luminoso obtenido de - los espectros de termoluminiscencia de KCl puro respecto a la concentración inicial F + 2M. Como puede observarse, el rendimiento luminoso es aproximadamente constante para concentraciones de centros menores de -

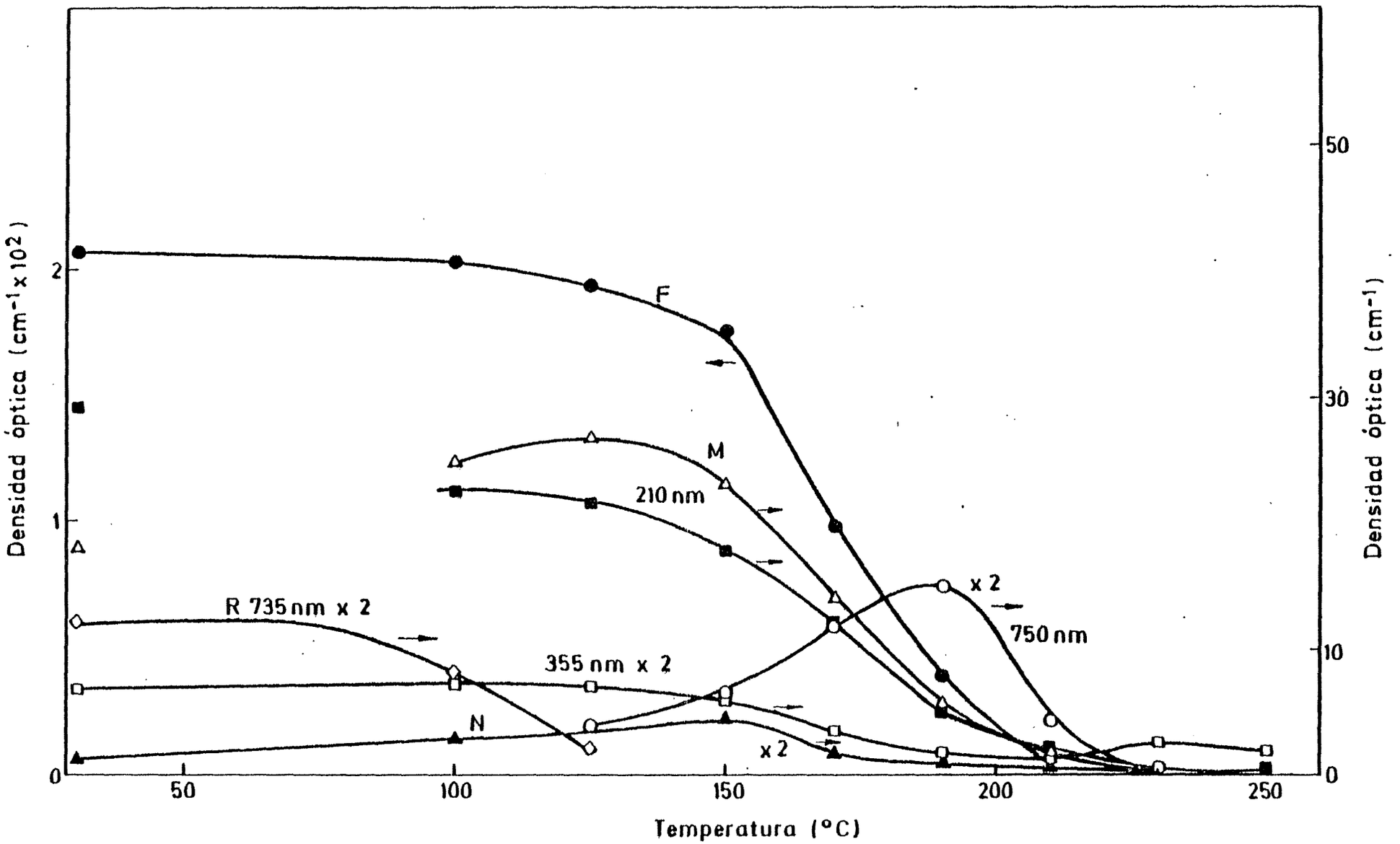

FIG. 35 Aniquilación térmica de las bandas de absorción en KCl irradiado con electrones de 1 MeV.

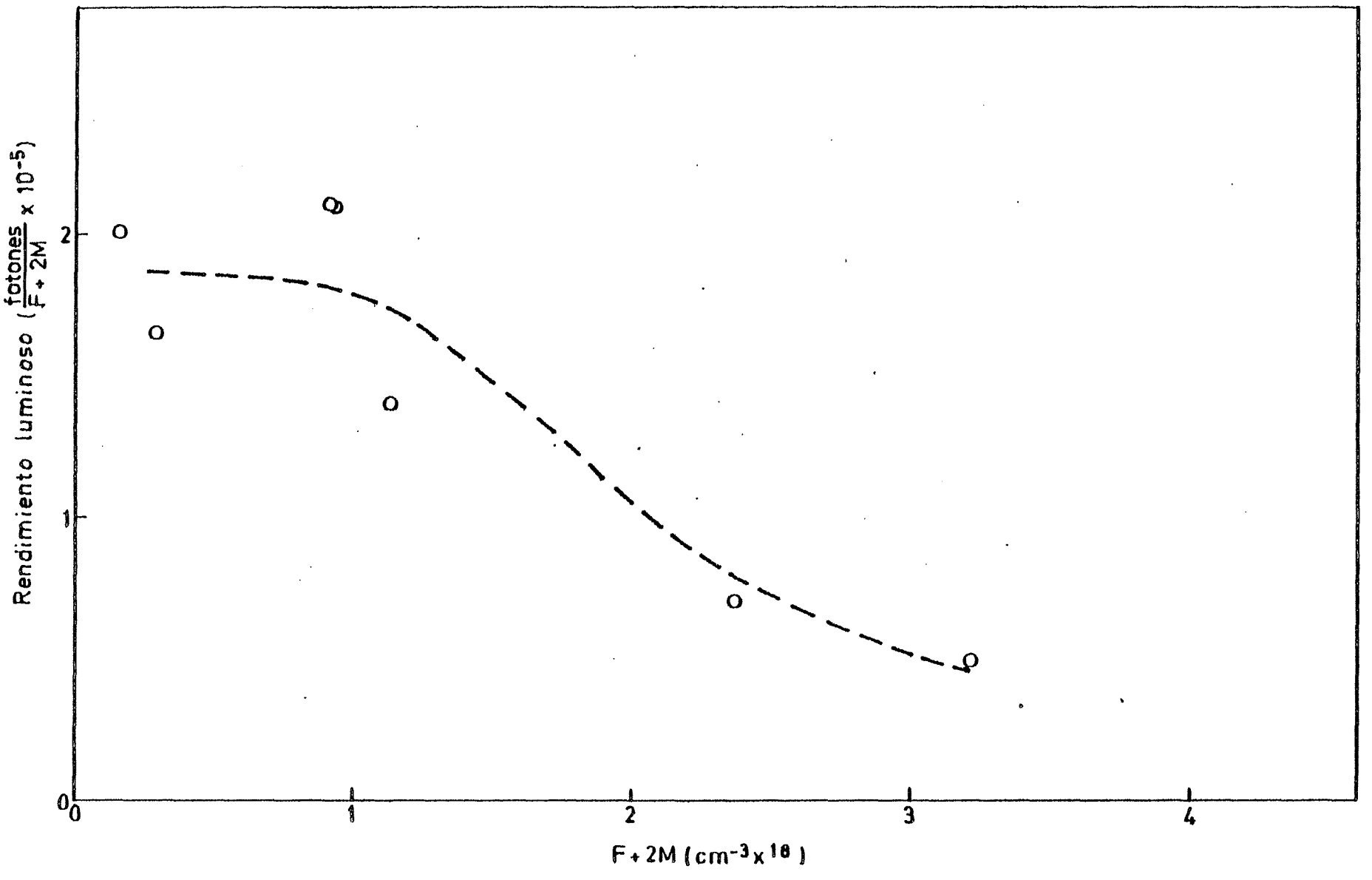

FIG. 36 Variación del rendimiento luminoso con la concentración F+2M en KCl irradiado con electrones de 1 MeV.

10^{18} cm^{-3}, pero muestra una tendencia a disminuir al aumentar la concentración de centros de vacante. Para concentraciones de centros F + 2M entre 10^{17} y 10^{18} cm^{-3} el pico de termoluminiscencia está sobre 190ºC, mientras que para concentraciones mayores el pico de luz ya aparece a - 230ºC. Esta variación de temperatura puede a su vez alterar el rendimiento luminoso del proceso de emisión luminosa. Una disminución en el rendimiento luminoso al aumentar el número de centros de vacante ha sido previamente observada por Rascón y Alvarez Rivas (1978) en muestras de KCl:Ca y KCl:Sr, si bien en este caso la disminución en el rendimiento luminoso se produce para concentraciones superiores a $2x10^{17}$F cm^{-3}. En muestras puras irradiadas con electrones o rayos gamma a concentraciones F + 2M por debajo de 10^{18} cm^{-3}, el rendimiento luminoso es de alrededor de 1 fotón emitido por cada $2x10^{5}$ centros de vacante destruídos. Este valor concuerda con el obtenido por Ausín y Alvarez Rivas (1972a) en muestras de KCl irradiadas con rayos gamma hasta una concentración - máxima de $4x10^{17}$F cm^{-3}. El rendimiento luminoso disminuye en un factor cuatro al aumentar la concentración F + 2M en un factor tres. No obstante, debe señalarse que estos valores son sólo indicativos del orden de magnitud, por la dificultad de calcular exactamente la luz total emitida y el error asociado a la determinación de la concentración de centros de vacante en muestras tan fuertemente irradiadas como las aquí - usadas.

C. Resultados en otros haluros alcalinos

Para completar este estudio de la energía almacenada en haluros alcalinos irradiados, se determinaron los espectros de liberación de energía térmica y termoluminiscencia en otros haluros alcalinos. Se pretende con ello cubrir un amplio intervalo de variación del parámetro S/D - en las dos subredes, donde S es la menor distancia entre dos iones en - la dirección (110) de la red y D es el diámetro del ión. Se busca primordialmente con estas medidas una posible ordenación de la energía total almacenada en función del parámetro de red o de los iones que la -

forman, así como conocer las características del espectro de energía almacenada en los materiales estudiados.

1. NaF.

La figura 37 muestra el espectro de energía almacenada de una muestra de NaF irradiada con rayos gamma a una dosis de 470 MR con una concentración F + 2M de $5,8 \times 10^{17}$ cm^{-3}. Aparece un pico dominante entre - 195 - 200ºC junto con otros picos menores a 120, 160, 235 y 300ºC. Sin embargo, debe señalarse que este material tiene un alto contenido de impurezas y esto da lugar a cambios en la forma del espectro como los observados en NaCl y KCl. El espectro de termoluminiscencia para la misma muestra irradiada a una dosis de 360 MR aparece en la figura 38. Como - puede observarse, presenta cuatro máximos a 90, 128, 202, que es el más intenso, y 325ºC próximos a las zonas donde también se observa liberación de energía térmica en la figura 37.

En NaF se pudo medir directamente en el espectrofotómetro la densidad óptica en el máximo de la banda F. Por tanto, la concentración de - centros de color se obtiene con mayor precisión que en otros haluros alcalinos irradiados a dosis más altas. Esto es debido a la dificultad - con que se colorea este material. Para las mismas dosis empleadas en - otros materiales, la concentración de centros F alcanzada es inferior - en casi un orden de magnitud. Para el cálculo de la concentración de - centros F y M se usó la ecuación (I.4) con los factores

$$N_F = 1,3 \times 10^{16}\ a_F \ ; \quad N_M = 1,5 \times 10^{16}\ a_M \qquad (II.3)$$

El cociente entre los valores de energía total almacenada y el número de centros F + 2M es de 17 eV por centro. Este valor parece excesivo según el mecanismo excitónico de creación de defectos, ya que en NaF la energía de formación del par F-H se ha estimado en 7,7 eV (Elango 1976).

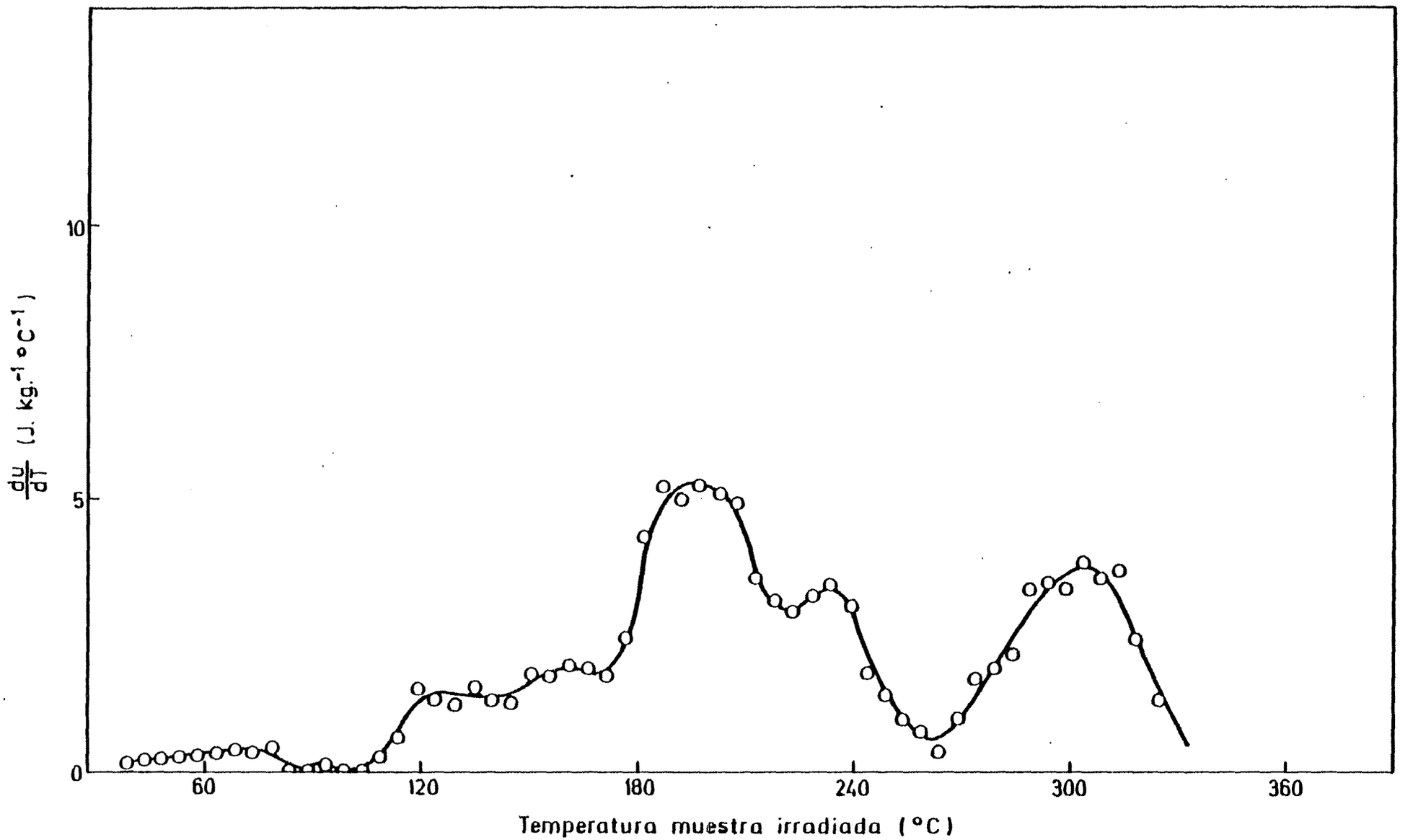

FIG. 37 Espectros de energía almacenada en NaF irradiado con rayos gamma. Dosis: 470 MR F+2M= $5,8 \times 10^{17} cm^{-3}$.

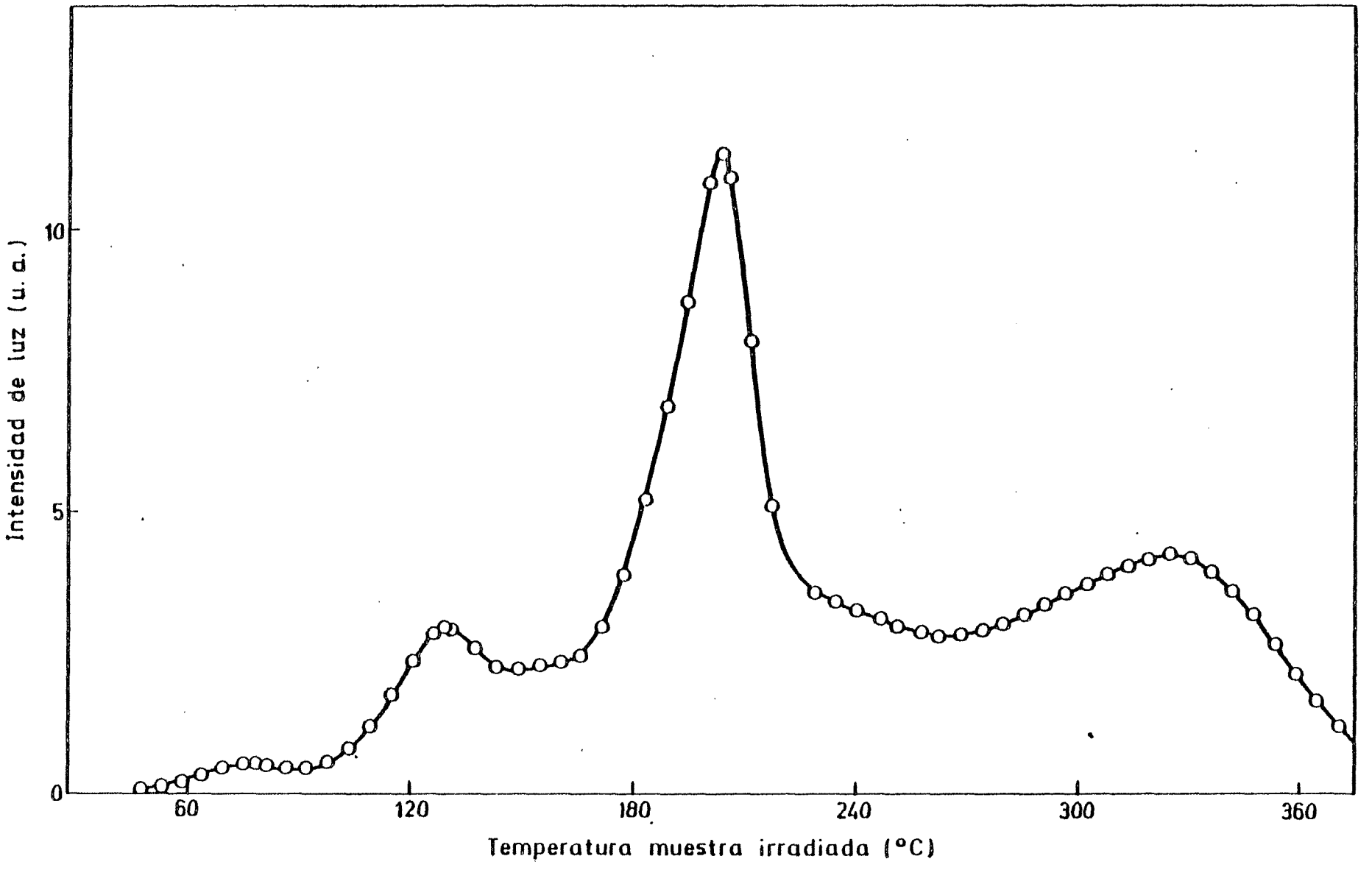

FIG. 38 Espectro de termoluminiscencia en NaF irradiado con rayos gamma. Dosis: 360 MR.

A partir de algunas medidas de termoluminiscencia se obtuvo un valor del rendimiento luminoso sobre $3{,}3 \times 10^{-5}$ fotones por centro, para muestras con concentraciones de centros F entre 3 y 6×10^{17} cm^{-3}. Este valor concuerda con el obtenido previamente por Mariani y Alvarez Rivas (1978) que en muestras hasta 6×10^{16} F cm^{-3} encuentran un valor de 7×10^{-5} fotones por centro F que disminuye a $3{,}9 \times 10^{-5}$ fotones por centro al subir la concentración de centros F a 10^{17} cm^{-3}.

2. KBr y KI.

Estos materiales se irradiaron con rayos gamma a alta dosis por el precedente observado en KCl, en el que se necesitaban dosis del orden de 1000 MR para apreciar claramente la estructura del espectro de liberación de energía. Por otra parte, en los resultados publicados por Zavadovskaya y Kuz'mina (1965a), se hacía notar que no consiguieron detectar liberación alguna de energía térmica en estos dos haluros alcalinos irradiados a dosis a las que ya es apreciable en KCl esta liberación de energía.

En la figura 39 se presenta los espectros de liberación de energía y de termoluminiscencia correspondientes a muestras de KBr irradiadas a una dosis de 2,7 GR. El espectro de energía almacenada tiene un máximo sobre los 200ºC. Antes y después de este pico dominante parece haber también otras dos zonas de liberación de energía alrededor de 100-150ºC y 255-320ºC respectivamente. El espectro de termoluminiscencia para la misma dosis presenta un máximo a 244ºC, con sendos hombros en los flancos de subida y bajada que están, respectivamente, alrededor de 195 y 277ºC.

En este material no se midió el espectro de absorción en las muestras usadas para las medidas de energía almacenada y termoluminiscencia. Sin embargo, muestras posteriormente irradiadas con la misma tasa de exposición y durante el mismo tiempo que las anteriores presentan una densidad de centros de $3{,}5 \times 10^{18}$ F cm^{-3}. Con un error máximo de un 10 %, que

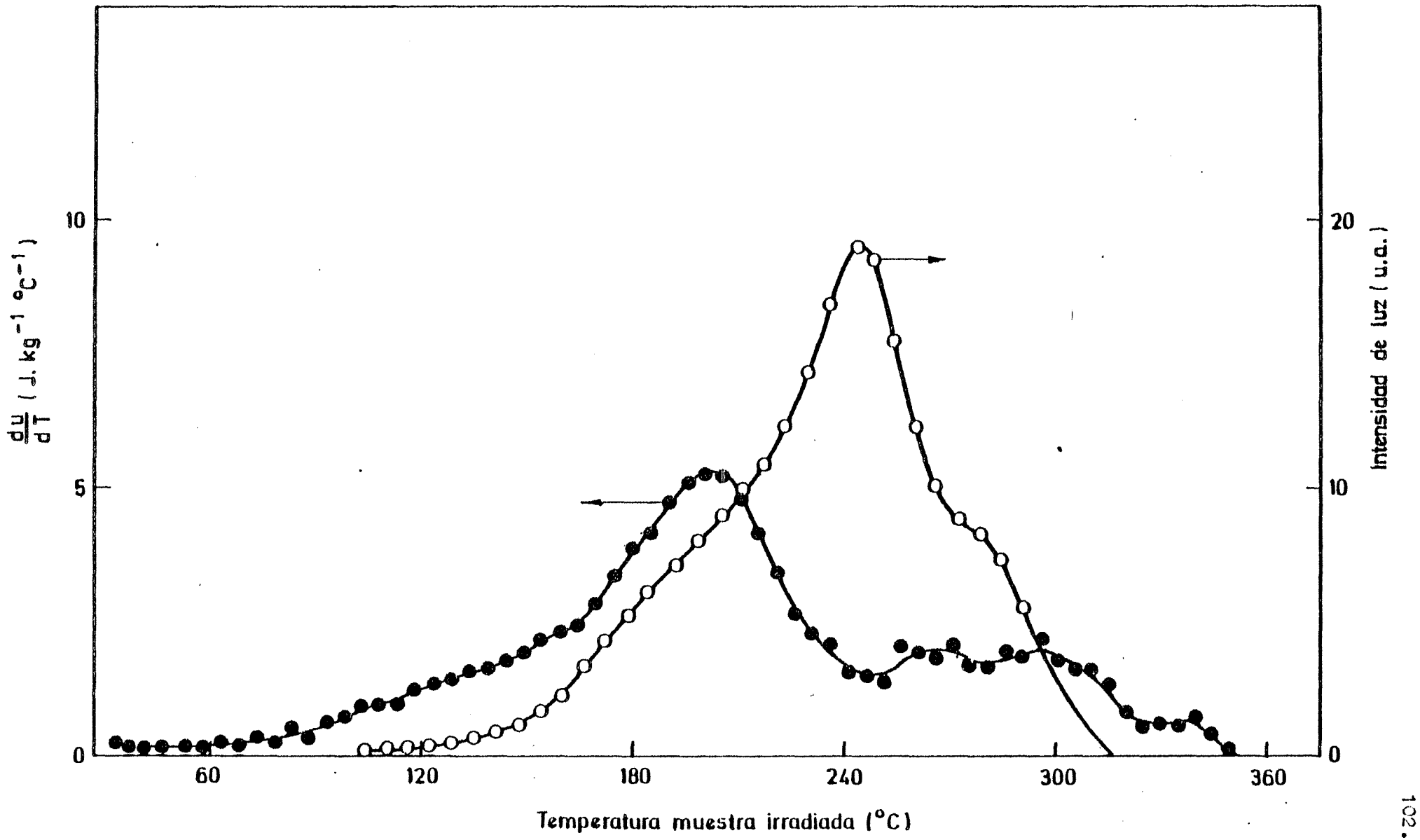

FIG. 39 Espectros de energía almacenada (●) y termoluminiscencia (○) en KBr irradiado con rayos gamma. Dosis: 2,7 GR.

es la máxima dispersión encontrada en la concentración de centros F en muestras de KBr irradiadas en las mismas condiciones, ésta es la concentración de centros F estimada para las muestras empleadas en las medidas de energía almacenada y termoluminiscencia. El factor usado en la ecuación (I.4) para el cálculo de la concentración de centros F es

$$N_F = 1{,}2\times10^{16}\ a_F \qquad (II.4)$$

Para el cálculo de la concentración de centros M, se supuso un factor de frecuencia f_M igual al de KCl, con lo que la fórmula de Smakula queda

$$N_M = 7{,}7\times10^{15}\ a_M \qquad (II.5)$$

El rendimiento luminoso obtenido en las medidas de termoluminiscencia realizadas es de $3{,}6\times10^{-6}$ fotones por centro, inferior al valor de 7×10^{-5} fotones por centro encontrado por Mariani y Alvarez Rivas (1978) en muestras con una concentración máxima F + 2M de 2×10^{17} cm^{-3}. El valor medio de la energía total almacenada en los espectros de liberación de energía medidos a la dosis de 2,7 GR es de 0,24 cal/g. Con la concentración F + 2M obtenida, se tiene una relación numérica de 5 eV por centro de vacante.

Los espectros de liberación de energía y termoluminiscencia correspondientes a muestras de KI irradiadas a la misma dosis de 2,7 GR se presentan en la figura 40. Como se puede observar en esta figura, el máximo ritmo de liberación de energía térmica está a 190ºC. Análogamente a lo que ocurre en los otros haluros alcalinos, hay también liberación de energía almacenada a menor y mayor temperatura que la zona en que aparece el pico dominante, centradas sobre 140 y 260ºC respectivamente. El espectro de termoluminiscencia a esta dosis consiste en un solo pico a 214ºC. Las concentraciones de centros F se calcularon con

$$N_F = 9{,}7\times10^{15}\ a_F \qquad (II.6)$$

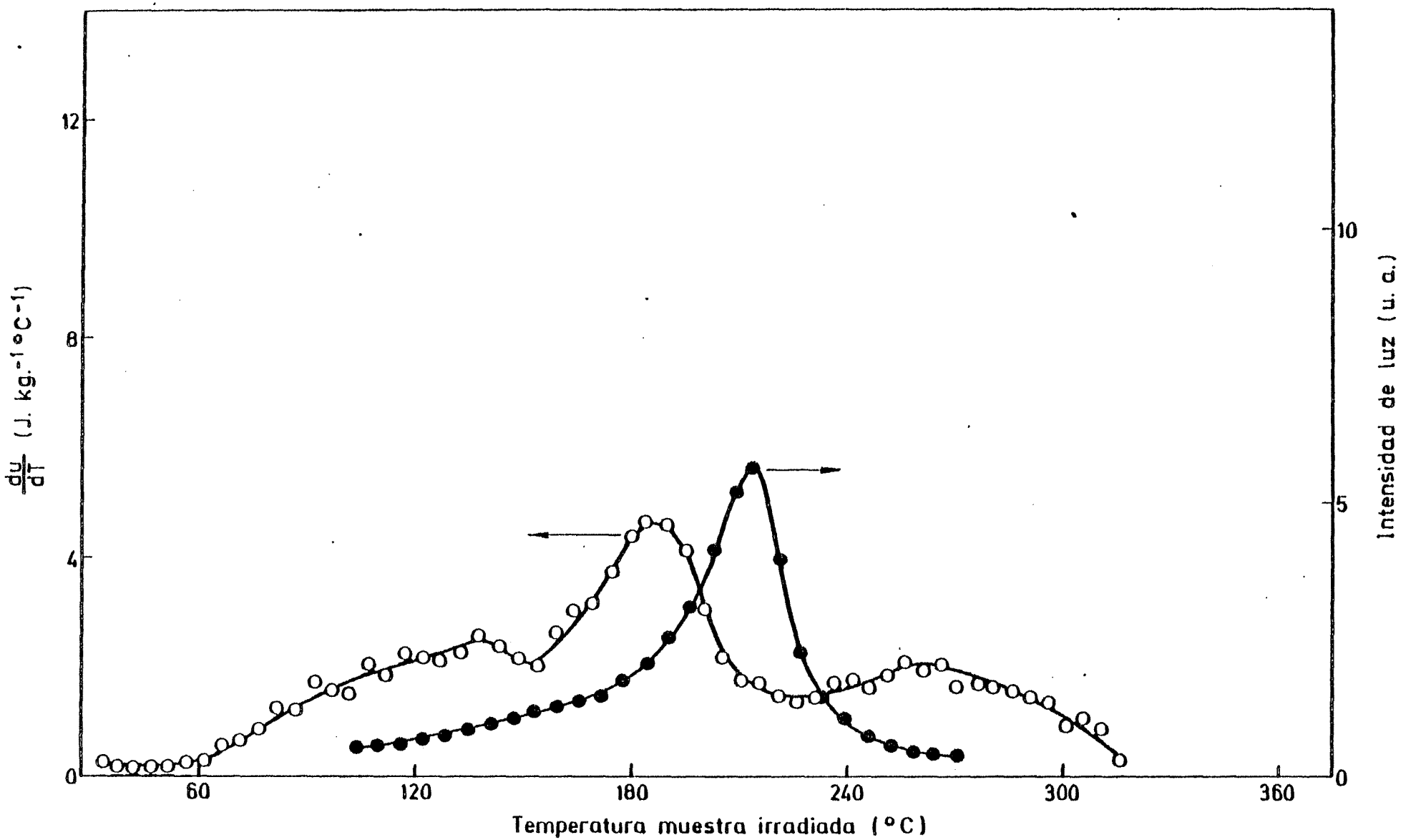

FIG. 40 Espectros de energía almacenada (○) y termoluminiscencia (●) en KI irradiado con rayos gamma. Dosis: 2,7 GR.

Para el cálculo de la concentración de centros M se tomaron como factor de frecuencia y semianchura de la banda los mismos valores que en KCl y KBr

$$N_M = 7x10^{15}\ a_M \qquad (II.7)$$

La concentración de centros de color alcanzada es del orden de $1,2x10^{18}$ cm^{-3}. De las áreas de los espectros de energía almacenada y de termoluminiscencia se obtienen, respectivamente, un valor de energía térmica liberada de 7 eV por centro de vacante y un rendimiento luminoso de 10^{-6} fotones por centro F + 2M destruído. Este valor del rendimiento luminoso es inferior al obtenido previamente por Mariani y Alvarez Rivas (1978) en muestras con una concentración máxima de centros F de $3x10^{17}$ cm^{-3} en que la respuesta luminosa obtenida es de $2x10^{-5}$ fotones por centro.

3. LiF.

Finalmente, y a la vista de la mayor cantidad de energía almacenada a igualdad de dosis obtenida en los haluros de sodio respecto a los de potasio, se creyó conveniente hacer medidas en haluros de litio. A este fín se intentaron medidas de energía almacenada y termoluminiscencia en LiF. Desgraciadamente, en este material ambos espectros presentan picos por encima de los 400ºC, incluso desde dosis del orden de 1 MR. El equipo experimental descrito no puede pasar de esta temperatura máxima, para la que fue inicialmente diseñado, por dificultades técnicas. Sólo es posible observar en el espectro de liberación de energía zonas de liberación a 125, 216 y 298ºC así como otro pico dominante más grande que los anteriores y que empieza a crecer sobre los 320ºC pero del que no era posible ver el máximo que, como se puede apreciar en la figura 41, ocurre a más de 360ºC. No obstante, y teniendo en cuenta sólo la energía liberada desde 30 a 360ºC, se ve claramente que la energía almacenada en este material es mayor que la obtenida en los otros haluros alca-

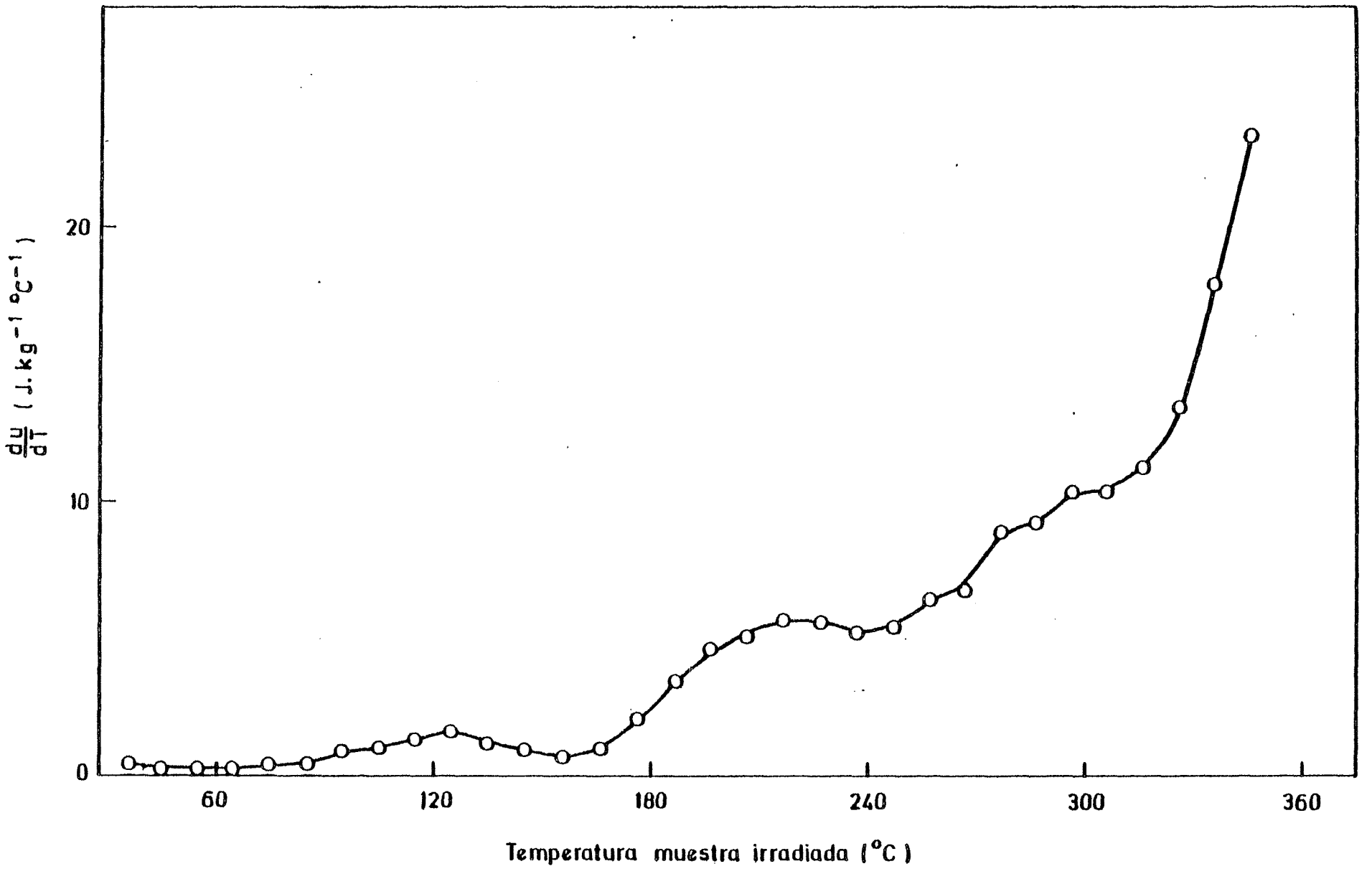

FIG. 41 Espectro de la energía almacenada hasta 360ºC en LiF.

linos irradiados a igual dosis.

Esto se verificó empleando un microcalorímetro diferencial TA2000A que alcanza hasta 500ºC, amablemente cedido por la casa German-Weber - (Mettler S.A.) para esta medida. Para solventar los posibles problemas de sensibilidad con este calorímetro comercial, las muestras se irradiaron a 2,7 GR. En estas condiciones y empleando la escala de mayor sensibilidad de este calorímetro, es posible obtener el espectro de energía almacenada en LiF. La medida se realizó a ~1 torr después de hacer vacío previamente para limpiar la atmósfera en el interior del calorímetro y a un ritmo de 2ºC/min para mantener una línea de fondo aceptable.

El espectro de liberación de energía obtenido en estas condiciones se presenta en la figura 42. En el espectro aparecen tres zonas de liberación de energía hasta 400ºC a 160, 220 y 250-300ºC previamente detectadas en nuestro calorímetro, aunque con las temperaturas de los máximos desplazadas, seguramente debido a las distintas condiciones experimentales. Se detectan además dos nuevos picos: uno dominante a 420ºC, con un pequeño hombro a 400ºC en su subida, y otro más pequeño en 470ºC. La - energía total liberada para esta dosis es de 3,1 cal/g, es decir, del - orden de veinte veces la energía almacenada a la misma dosis en KCl, - KBr y KI.

Es interesante obtener la energía total almacenada en LiF con la misma sensibilidad con que se ha medido en los otros haluros alcalinos. Para esto se determina, en el espectro de liberación de energía de la figura 41, la fracción de la energía total liberada hasta 400ºC. Se supone - que en este material, al igual que en NaCl y KCl, la forma del espectro no cambia de manera apreciable con la dosis. Se puede así obtener mediante este factor y a partir de las pruebas hechas en nuestro calorímetro - hasta solo 400ºC, la energía total liberada en todo el intervalo de 25 a 500ºC.

La concentración de centros F se determinó por la ecuación (I.4) con el factor

$$N_F = 1{,}34 \times 10^{16}\ a_F \qquad \text{(II.8)}$$

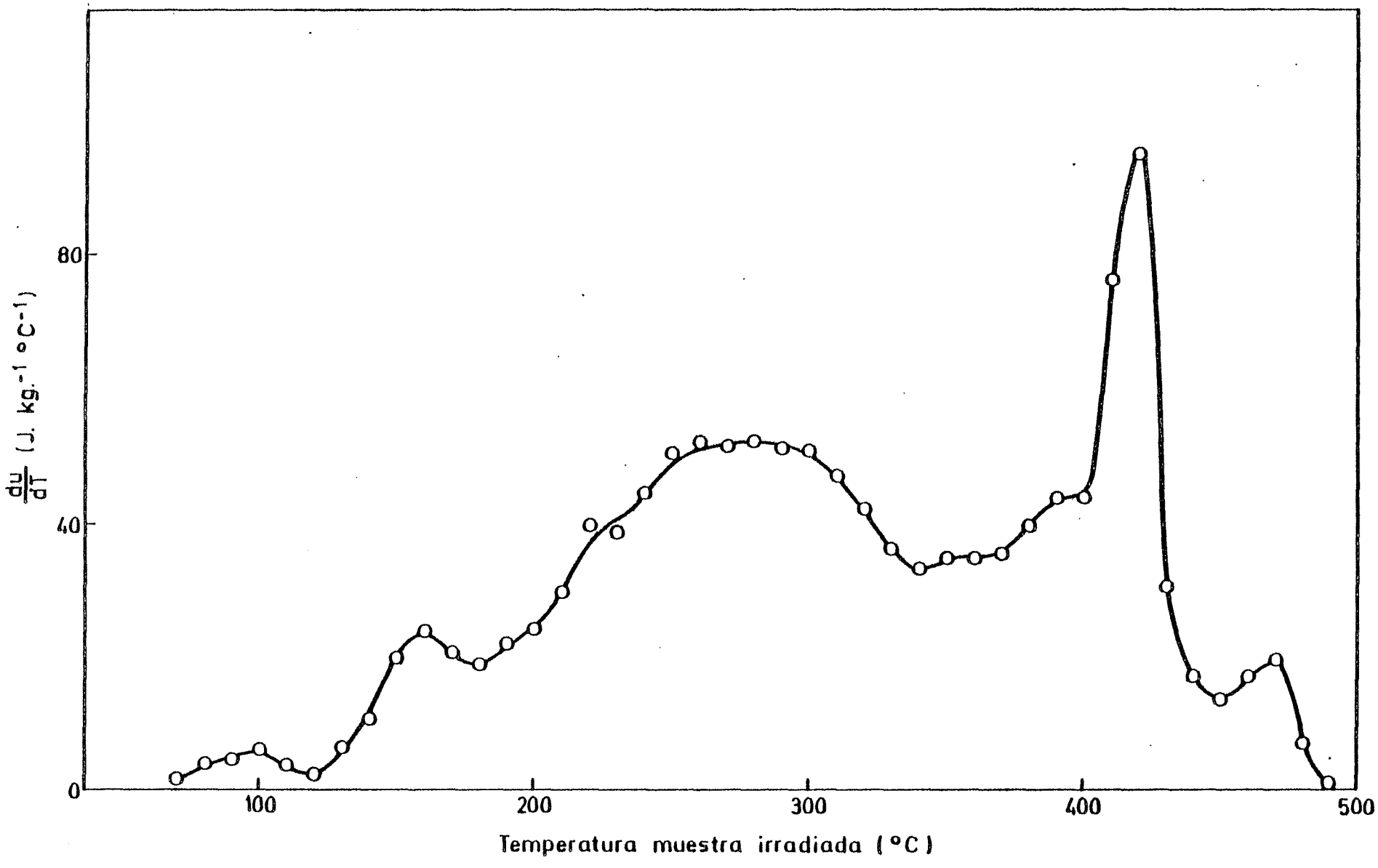

FIG. 42 Espectro de energía almacenada en LiF entre 25 y 500ºC. Velocidad de calentamiento 2ºC/min. Dosis: 2,7 GR.

El máximo de la banda F está sobre los 245 nm, cerca del límite de menor longitud de onda del espectrofotómetro que está en 185 nm. Por esta razón, para el cálculo de la densidad óptica en el máximo de la banda F se usa el lado de mayor longitud de onda de la banda, en vez del flanco de menor longitud de onda del máximo como se hace en los otros haluros alcalinos. Esto lleva a una posible sobreestimación de la densidad óptica en el máximo de la banda F en las muestras más fuertemente irradiadas. En estas muestras, las densidades ópticas medibles por el espectrofotómetro para el cálculo de la densidad óptica a 245 nm están a más de 310 nm, en que aparece la banda R_1. La absorción en esta banda eleva la densidad óptica estimada en el máximo de la banda F. La concentración de centros M se estimó en un 12 % de la de centros F, de acuerdo con los resultados de Nakajima (1970). Con estos valores para la concentración F + 2M, se obtiene que la energía térmica liberada por centro de vacante es de 20 eV/F + 2M, para concentraciones F + 2M inferiores a $2x10^{18}$ cm^{-3}. Aunque con una dispersión apreciable, este valor sube hasta los 50 eV/F + 2M para una concentración F + 2M de $4,3x10^{18}$ cm^{-3}.

4. Variación de la energía total almacenada con la dosis.

En la figura 43 se representa la energía total liberada frente a la dosis de irradiación gamma en todos los haluros alcalinos estudiados. Se observa en esta figura que, a igualdad de dosis, la cantidad de energía almacenada durante irradiación disminuye para los haluros alcalinos ordenados en la sucesión siguiente: LiF, NaCl, NaF y, finalmente, los haluros de potasio KCl, KBr y KI, cuya ordenación entre sí no es tan clara al haber sólo medidas a una dosis en KBr y KI, aunque KCl y KBr parecen dar mayor energía que KI. Tanto NaCl como NaF, y en menor medida KCl, parecen mostrar una tendencia a la saturación en la cantidad de energía almacenada para dosis entre 1 y 3 GR. Esto no se observa en LiF en que la energía almacenada crece de forma aproximadamente lineal para las dosis más altas. A igualdad de dosis, la energía almacenada en la red aumenta al disminuir el tamaño del catión.

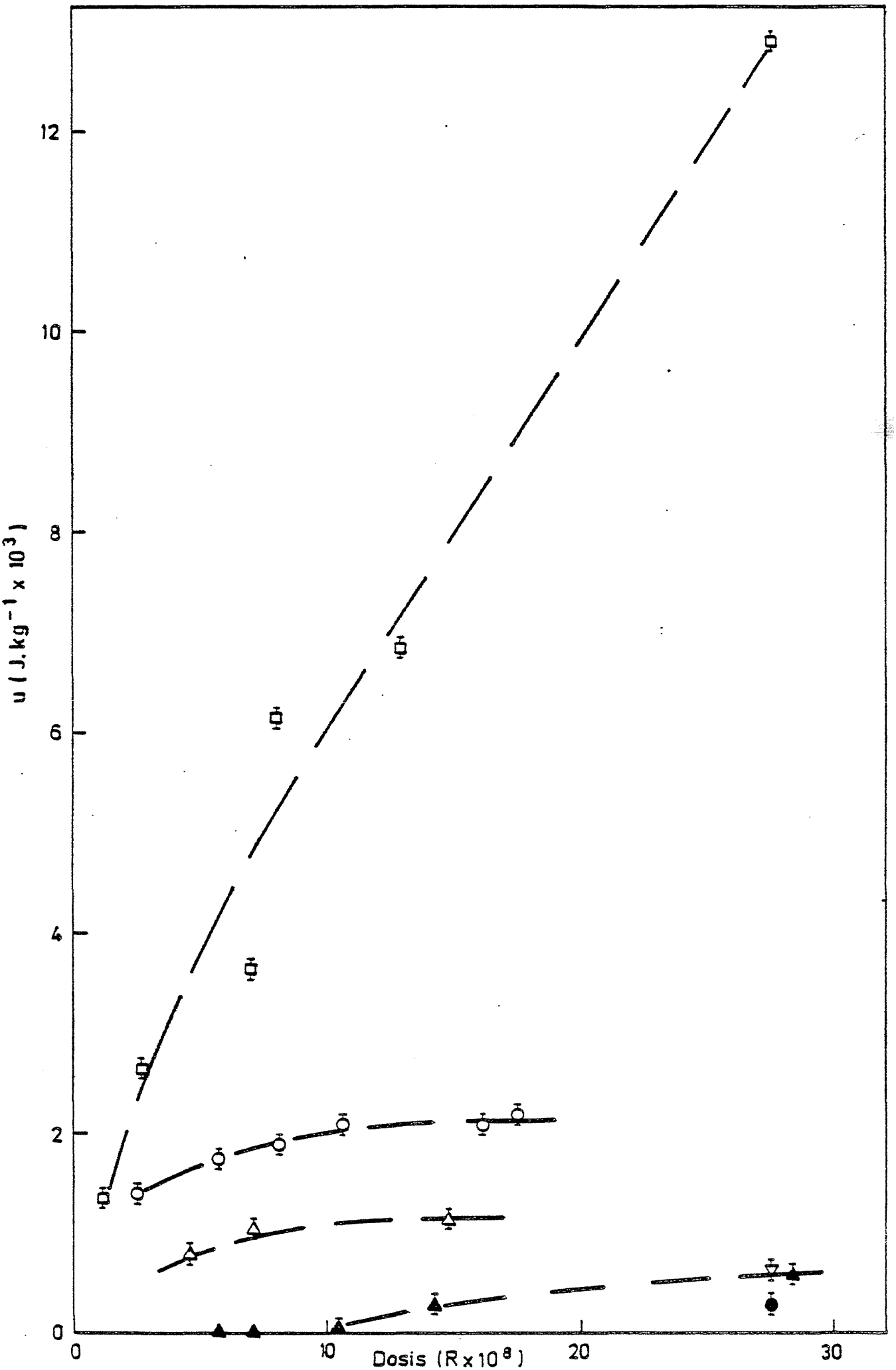

FIG. 43 Energía total almacenada en función de la dosis.(□) LiF. (○) NaCl.(△) NaF.(▲) KCl.(▽) KBr.(●) KI.

D. Resumen de resultados

Con objeto de ordenar y facilitar la discusión de la fenomenología expuesta en este capítulo, se resumen a continuación los resultados más significativos obtenidos en este trabajo.

1. Los espectros de energía almacenada tienen, en general (salvo quizás en LiF), una forma similar en los haluros alcalinos estudiados. Se pueden distinguir tres zonas principales de liberación de energía; de ellas es dominante la de temperatura intermedia. La intensidad del espectro crece con la dosis de irradiación, manteniendo su forma.

2. El efecto de las impurezas sobre el espectro de energía almacenada es el de bajar la temperatura a la que ocurre el máximo ritmo de liberación de energía. Al subir la dosis, el espectro de energía almacenada en muestras con impurezas tiende a ser semejante al de muestras puras, desplazándose el pico dominante a más altas temperaturas. Este efecto de las impurezas es análogo al que éstas tienen sobre el fenómeno de la termoluminiscencia.

3. La deformación plástica afecta en distinta forma al espectro de energía almacenada que al de termoluminiscencia. La deformación aumenta la energía térmica liberada en la región de baja temperatura respecto a muestras sin deformar. Por el contrario, el pico de luz se desplaza a más altas temperaturas.

4. En muestras de KCl coloreadas aditivamente y con concentraciones de centros de color semejantes a las usadas en medidas de energía almacenada en muestras irradiadas con electrones, no se obtuvo liberación alguna de energía. Sin embargo, se observó la formación de una gran banda coloidal.

5. En todos los casos se observó que los picos de energía almacenada y de termoluminiscencia no ocurren a la misma temperatura. A

las dosis más altas, el pico de luz ocurre siempre a temperaturas superiores a las que ocurre el máximo ritmo de liberación de energía térmica.

6. La energía total almacenada por centro de vacante F + 2M en KCl depende de la energía de la radiación incidente. En NaCl no se observó esta dependencia.

7. Los valores de la energía total almacenada por centro de vacante F + 2M obtenidos en LiF, NaF y NaCl son superiores a la energía de formación del par F-H y al calor de formación de estos materiales. En LiF y KCl irradiados con rayos gamma la energía total almacenada por centro de vacante crece al subir la dosis y, por tanto, la concentración F + 2M.

8. La energía almacenada por unidad de dosis de radiación es mayor en LiF que en NaCl y NaF y en éstos es a su vez mayor que en los haluros de potasio KCl, KBr y KI. A igualdad de dosis, la capacidad de almacenamiento de energía de la radiación depende del tamaño del catión, siendo mayor cuanto menor es éste.

CAPITULO III

DISCUSION DE RESULTADOS

A. Situación actual del problema

Antes de comenzar la discusión de los resultados experimentales expuestos en el capítulo anterior, conviene resumir brevemente la situación actual del tema planteado en este trabajo sobre la aniquilación térmica de los defectos inducidos por la radiación en haluros alcalinos irradiados a temperatura ambiente. Este problema ha sido recientemente revisado por Hughes (1978) basándose en los trabajos, hasta entonces publicados, sobre energía almacenada, aniquilación de los lazos intersticiales, recuperación de las propiedades mecánicas, termoluminiscencia y agregación de centros de vacante en NaCl. Como los espectros de liberación de energía almacenada encontrados en otros haluros alcalinos tienen forma análoga, toda la discusión que sigue, aunque se particularice en NaCl y KCl, es aplicable al resto de los haluros alcalinos. Tomando como modelo el NaCl por ser el material sobre el que más datos aparecen en la bibliografía, Hughes (1978) propone un modelo de recombinación de defectos en dos etapas principales de aniquilación que ocurren, respectivamente, entre 200 y 250ºC y entre 300 y 400ºC. Según este modelo, el daño inicial producido por irradiación a altas dosis como las usadas en este trabajo, consiste en agregados de intersticiales en forma de moléculas de halógeno ocupando pares de vacantes catiónica y aniónica vecinos en la red y en cuya formación se originan los lazos intersticiales perfectos de dislocación observados con el microscopio electrónico. Existen, además, una gran cantidad de centros F dispersos en la red y que en su mayor parte están desagregados. Antes de la etapa principal de aniquilación y en el intervalo de temperatura entre 100 y 150ºC en que los centros F ya son móviles, empieza a ocurrir el proceso de agregación de centros F. En este proceso exotérmico se espera, según estima

ciones teóricas, una liberación de energía de unos 0,3 eV por centro F. Este proceso sería, según la propuesta de Hughes (1978), el origen de la liberación de energía térmica entre 100 y 150ºC en los espectros de energía almacenada. Sin embargo, la variación más importante del espectro de absorción óptica ocurre entre 200 y 250ºC con la desaparición de los centros F, sus agregados y los centros V. Esta desaparición va acompañada de liberación de energía almacenada, termoluminiscencia y recuperación parcial del volumen y dureza iniciales. El modelo supone que la desaparición de las bandas F y V se debe a la reacción entre los centros F y los moleculares que ocupaban el par de vacantes

$$2F + X_2 \xrightarrow[250ºC]{} \text{par de vacantes vacío} \qquad \text{(III.1)}$$

Esta reacción cambia el inventario inicial de defectos en el que por cada dos centros F hay un centro molecular de halógeno en un par de vacantes y un par intersticial anión-catión formando parte de un lazo de dislocación. A esta reacción estarían asociados los cambios observados en la densidad, la dureza y la emisión termoluminiscente. La estructura de los lazos intersticiales de dislocación no se vería afectada en esta etapa. Además, desde un punto de vista energético, según el modelo, esta reacción consiste esencialmente en la recombinación de sodio metálico (ya que los centros F provienen de los coloides) y moléculas de Cl_2, por lo que debe liberarse el calor de formación del haluro: 4,3 eV/molécula, lo que provoca el pico de energía almacenada observado en esta zona de temperatura.

Después de esta recombinación, sólo quedarían como defectos en el cristal los pares de vacante vacíos y los lazos intersticiales de dislocación, cuya aniquilación observada con microscopio electrónico no empieza a ocurrir hasta los 325ºC, recuperándose así la red perfecta. De esta recombinación de los pares de vacante con los lazos de dislocación, debe esperarse la liberación de la energía de formación de la divacante que se estima en 1,4 eV, es decir, 0,7 eV por centro F según el inventa

rio inicial de defectos. Por tanto, este sería el proceso que daría lugar a la tercera zona de liberación de energía almacenada, junto con la recuperación total de la densidad y la dureza observadas en este intervalo de temperatura.

En cristales conteniendo impurezas de calcio, la mayor parte de la energía térmica se libera a 150ºC. Esto se debería al hecho encontrado por Hobbs y otros (1973) de que las impurezas inhiben la formación de los lazos de dislocación. La energía liberada a 150ºC en NaCl:Ca se produce entonces por la recombinación de los defectos de vacante con defectos intersticiales atrapados en las impurezas (Diller 1975).

Los mecanismos detallados por los que se produce la disociación de los centros moleculares de halógeno de sus pares de vacante para su posterior recombinación con los centros F, no aparecen claros en este modelo. No obstante, la explicación dada de recombinación en dos etapas es bastante atractiva por la sistematización aportada a la aniquilación térmica de los defectos. Hay, sin embargo, algunos puntos que, al menos a primera vista, parecen poco claros.

En primer lugar, las intensidades relativas de los picos de energía almacenada en las zonas de 135 y 350ºC obtenidas experimentalmente (Kobayashi 1955; Bunch y Pearlstein 1969) están invertidas respecto a lo esperado según el modelo, ya que, según éste, se debería observar una mayor liberación de energía térmica en la zona alrededor de 350ºC que entre 100 y 150ºC.

Por otra parte, el proceso de agregación no es lo suficientemente exotérmico como para explicar la gran cantidad de energía liberada entre 100 y 150ºC. Aún suponiendo que el proceso de agregación F + F contribuya a la liberación de energía obtenida hasta 150ºC, sólo podría dar cuenta de un 10 % de la liberación de energía observada en este intervalo de temperatura.

En la zona de 250ºC la interpretación dada parece estar de acuerdo

con la proximidad (4ºC de diferencia) encontrada por Bunch y Pearlstein (1969) entre los picos de termoluminiscencia y energía almacenada en muestras de NaCl puras. Surgen, sin embargo, problemas para explicar el pico dominante de liberación de energía en muestras de NaCl:Ca que, de acuerdo con Bunch y Pearlstein (1969), ocurre a ~152ºC y a esta temperatura sólo un 25 % de los centros F han sido destruídos. En estas muestras no se observa la presencia de centros R, N ni tampoco de la banda coloidal. La destrucción de centros F ocurre en un solo escalón cuyo punto de inflexión está sobre 167ºC, es decir, 15ºC por encima de la temperatura a la que ocurre el máximo ritmo de liberación de energía almacenada. El pico de energía térmica debería ocurrir, según el esquema de Hughes (1978), a la temperatura en que $d^2V/dT^2 = 0$ de la curva de aniquilación térmica de los centros de vacante (V). Esto llevaría el pico de energía almacenada a una temperatura más alta de a la que realmente ocurre.

Otros puntos que no parecen encajar bien con el esquema propuesto son los resultados de Bunch y Pearlstein (1969) sobre el exceso de energía almacenada por centro de vacante de alrededor de un 20 % en muestras irradiadas con rayos gamma de ^{60}Co respecto a muestras irradiadas con rayos X de 190 kV. Por otra parte, el valor de 12,4 eV por centro F para la energía total liberada, de los que 8,4 eV se liberan en el pico de 250ºC, es, como señala el propio Hughes (1978), incompatible con el mecanismo excitónico de creación del par F-H. En NaCl la energía requerida para formar un par F-H se ha estimado entre 6,4 eV (Diller 1975) y 7,8 eV (ELango 1976). Estos datos sólo podrían explicarse por la presencia de errores sistemáticos en las medidas de Bunch y Pearlstein (1969) en la concentración de centros de color de las muestras irradiadas con rayos gamma y en la cantidad total de energía liberada. Es interesante notar que en un trabajo posterior sobre energía total almacenada en NaCl, Jenks y otros (1975) estiman un valor máximo de 4,5 eV por centro F.

Finalmente, se puede llamar la atención sobre la falta de evidencia

experimental de los centros moleculares de halógeno ocupando las divacantes (Lidiard 1978). Se ha argumentado (Hughes 1978, Hobbs y otros - 1973, Diller 1975) que este tipo de centros podrían explicar los efectos dipolares observados por Stott y Crawford (1972) en KCl irradiado con electrones de 1,5 MeV. Sin embargo, estos autores encuentran que al subir a 136ºC la temperatura de la muestra antes de las medidas de relajación dipolar, desaparecen estos efectos dipolares. Pero según la interpretación dada, estos centros moleculares no se aniquilan hasta su - recombinación con los centros F a 250ºC. Según Hughes (1979), habría - que pensar en procesos de agregación de estos centros moleculares entre 100 y 150ºC que enmascaran su momento dipolar. Este proceso de agregación podría, además, contribuir a la liberación de energía observada - por debajo de 170ºC.

B. Discusión de resultados

Tras esta exposición crítica de la situación actual del problema, - se intentará ahora discutir comparativamente los datos obtenidos en este trabajo. A partir de estos datos, puede ser posible verificar o resolver algunos de los aspectos hasta ahora dudosos por falta de información del problema planteado.

Se empezará considerando los espectros de energía almacenada obtenidos en muestras sometidas a diferentes tratamientos. Los efectos que - tienen la deformación plástica y la presencia de impurezas alcalinotérreas en el cristal sobre el espectro de liberación de energía térmica, permiten concluir que el mismo tipo de recombinación puede estar operando en las dos primeras zonas del espectro de energía almacenada, es decir, entre 100 y 150ºC y en el pico a 250ºC. Efectivamente, el hecho de que la energía total obtenida en estas condiciones sea la misma, dentro del error experimental, que la obtenida en muestras puras y sin deformar, a pesar de la fuerte influencia que tanto la deformación como las impurezas tienen sobre la forma en que esta energía se libera, apoya -

fuertemente esta conclusión. Es posible que el ente móvil, cualquiera - que éste sea, de la recombinación de defectos que da origen a la liberación de energía, se atrape en trampas menos profundas en las muestras - deformadas o con impurezas que en las muestras puras. Es decir, el efecto de las impurezas y de las dislocaciones inducidas por la deformación consiste en disminuir la energía de activación necesaria para la liberación del ente móvil. Se favorece así la liberación de energía almacenada a temperaturas menores que en el cristal puro. Este efecto se observa claramente en el caso de la deformación en que se produce un trasvase de la energía liberada a 250ºC a la zona de 135ºC, incrementándose - la transferencia de energía de uno a otro pico al aumentar la deformación mecánica aplicada a la muestra. Se obtiene el mismo efecto sobre - el espectro de energía almacenada tanto deformando antes como al deformar después de la irradiación, en que los entes móviles ya están atrapados en sus trampas. Esto puede indicar que las dislocaciones interaccionan de alguna forma con las trampas que producen el pico a 250ºC, favoreciendo su conversión en trampas con menor energía de activación.

Otro resultado importante es que no se observa liberación de energía térmica en las muestras de KCl coloreado aditivamente. Sin embargo, las medidas de absorción óptica antes y después del calentamiento demuestran que se ha producido agregación de centros F y formación de coloides en magnitud suficiente como para poder apreciar la liberación de energía estimada para estos procesos. Naturalmente, cualquier reacción entre los defectos presentes en el cristal, como es la agregación de - centros F, puede causar liberación de energía térmica. No obstante, la sensibilidad del calorímetro puede a su vez impedir la observación de - alguna de las posibles reacciones exotérmicas que cabe imaginar. Por - otra parte, y de acuerdo con lo expuesto en el capítulo II sobre aniquilación térmica de los centros de color en NaCl, el proceso de agregación $F + F \longrightarrow M$ ocurre entre aproximadamente 100ºC, en que empieza a - notarse la difusión térmica de los centros F, y 200ºC, en que los centros M alcanzan su máximo valor. Hasta 150ºC este proceso F + F sólo se ha - completado en un 6 %. A esta temperatura los únicos tipos de centros - que parecen haber completado su proceso de agregación son los centros R

y N y éstos están en muy pequeña proporción como para dar cuenta de la energía térmica liberada entre 100 y 150ºC. La liberación de energía térmica esperada para el proceso de agregación debe así extenderse sobre un intervalo de al menos 100ºC, lo que reduce su ritmo de liberación y puede dificultar su detección. En KCl, los fenómenos observados son análogos pero ocurren a temperaturas algo inferiores. Es interesante señalar una vez más que el proceso de agregación de centros de vacante hasta la formación de la banda coloidal en cristales irradiados es un proceso aún no bien conocido y sobre el que hace falta realizar más trabajo experimental (Lidiard 1978).

En cualquier caso, el resultado de no encontrar liberación de energía en los cristales coloreados aditivamente es concluyente y permite eliminar los procesos de agregación de centros F como origen de la liberación de energía observada entre 100 y 150ºC. Este resultado es coherente con la conclusión anterior de que el mismo tipo de recombinación de defectos puede ser operativo en la zona de 100 - 150ºC y en el pico dominante de liberación de energía a 250ºC.

De los resultados de este trabajo es difícil extraer conclusiones sobre el origen de la pequeña cantidad de energía liberada a 350ºC. A estas temperaturas todos los centros de vacante han desaparecido. Realmente los fenómenos conocidos que pueden estar relacionados con la liberación de energía almacenada alrededor de 350ºC en NaCl son la aniquilación de los lazos de dislocación observados con el microscopio electrónico y la recuperación total de la densidad y la dureza. Estos hechos son el soporte de la interpretación dada por Hughes (1978) para la liberación de energía en esta región de temperatura.

Se examinará a continuación la posible relación entre la energía almacenada y la presencia de centros de color en el cristal. Se ha encontrado que, incluso en medidas simultáneas, los picos de energía almacenada y termoluminiscencia ocurren a temperaturas distintas. Esto permite concluir que la energía almacenada y la termoluminiscencia no son dos aspectos de un mismo fenómeno, es decir, no se deben al mismo proce

so de aniquilación de defectos.

La termoluminiscencia de los haluros alcalinos puros y con impurezas alcalinotérreas irradiados a temperatura ambiente, ha sido explicada por la recombinación de los centros F con intersticiales de halógeno neutro térmicamente liberados de trampas (Ausín y Alvarez Rivas 1972a, Mariani y Alvarez Rivas 1978 y Rascón y Alvarez Rivas 1978). En muestras irradiadas a altas dosis (4,8 GR) Ausín y Alvarez Rivas (1974) - aportan alguna evidencia en favor de que la recombinación termoluminiscente centro F-intersticial ocurre en este caso simultáneamente con la evaporación de los centros F de los coloides. El hecho de no haber obtenido aquí variación significativa en el rendimiento luminoso respecto a las muestras menos irradiadas, en las que se obtuvo el modelo de termoluminiscencia, apoya que éste puede también ser válido para las muestras irradiadas a las altas dosis aquí usadas. Esto implicaría que la - energía liberada en el pico de 250ºC en NaCl no puede ser atribuída a - la recombinación de centros F y átomos intersticiales de halógeno, la - cual da origen al pico de termoluminiscencia. Sin embargo, la energía - emitida en forma luminosa es sólo una pequeña fracción (del orden de - 10^{-6} en este trabajo y 10^{-5} según Bunch y Pearlstein 1969) de la energía liberada térmicamente y también de la energía que teóricamente debe liberarse en la recombinación entre centros de vacante e intersticiales. El rendimiento luminoso, definido como el número de fotones emitidos - por centro de vacante aniquilado, puede considerarse bien como el cociente entre la probabilidad de desexcitación radiativa y la probabilidad total de desexcitación en la etapa luminiscente de la recombinación intersticial-centro F, o bien, si se admite que en ciertas configuraciones atómicas la recombinación intersticial-centro F no induce emisión - luminosa, como el cociente entre las recombinaciones que dan luz y las que no dan emisión luminosa. El primer caso es el que ocurre para concentraciones de centros de color menores que las que se emplean en este trabajo. Para concentraciones de centros de vacante tan elevadas como - las que se tienen en las muestras empleadas para las medidas de energía almacenada, no se puede descartar que ocurra la posibilidad enunciada -

en segundo lugar. Es decir, que una gran cantidad de recombinaciones intersticial-centro F puedan tener lugar sin emisión luminosa produciendo el pico de energía almacenada. A temperaturas algo superiores ocurren nuevas recombinaciones de este tipo con emisión luminosa, dando origen al pico de termoluminiscencia (Hughes 1979). No obstante, esta posibilidad parece poco plausible con el efecto encontrado de que la deformación afecta en distinta forma a los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia. El efecto sobre la emisión luminosa coincide con lo anteriormente encontrado por Ausín y Alvarez Rivas (1972b) aunque en muestras menos irradiadas que las aquí usadas. Consiste en la creación de una nueva trampa, más profunda, para el atrapamiento del ente móvil de la recombinación luminiscente, induciendo, en consecuencia, el pico de luz a más alta temperatura. Pero la deformación aumenta el ritmo de liberación de energía en la zona de baja temperatura. Si los entes móviles de las etapas de aniquilación responsables de la energía almacenada y la termoluminiscencia fuesen los mismos (intersticiales de halógeno), cabría esperar que ambos fenómenos sufriesen el efecto de la deformación en la misma manera. El más fuerte atrapamiento de los intersticiales en las dislocaciones inducidas por la deformación debía desplazar el pico de energía almacenada a mayor temperatura.

Para clarificar la posible relación entre la energía almacenada y la concentración de centros de vacante, es preciso medir con suficiente precisión tanto la cantidad de energía liberada como el número total de centros de vacante F, M, R y N. Esto es difícil por no ser bien conocidos los factores de frecuencia y semianchuras de algunos de estos centros en los haluros alcalinos. Una posible forma de obtener información sobre este punto es estudiar la relación entre ambas magnitudes: energía almacenada y centros de color, en muestras sometidas a radiaciones de distintas energías. Esto es lo que se hizo en NaCl y KCl, materiales en los que las fórmulas de Smakula para determinar la concentración de los más importantes centros de color están mejor determinadas que en otros haluros alcalinos. Como puede verse en la figura 24, la energía almacenada en NaCl es la misma en muestras irradiadas con electrones de

1 MeV que con rayos gamma de ^{60}Co. Dentro de los errores experimentales, los resultados obtenidos en este material indican que la relación entre la energía almacenada y la concentración de centros de vacante no varía con la energía de la radiación, al menos en el intervalo de energías empleado que abarca desde electrones de 1 MeV a electrones de unos 440 keV, que es la energía media de los electrones Compton producidos por irradiación con rayos gamma de ^{60}Co. Sin embargo, los resultados presentados en la figura 33 indican que la energía almacenada por centro de vacante en KCl depende de la energía de la radiación incidente. En el intervalo de energías usado: electrones de 1,8 y 1 MeV y electrones Compton de unos 440 keV (rayos gamma de ^{60}Co), la energía térmica liberada por centro de vacante crece al subir la energía de la radiación. La proporcionalidad encontrada entre la energía almacenada y la concentración de centros de vacante en NaCl puede deberse a que ambas magnitudes crecen con la dosis, de modo tal que en determinados intervalos de dosis puede establecerse una aparente relación lineal entre ellas. De estos resultados en KCl hay que concluir que los centros F y M inducidos por irradiación no están relacionados con la liberación de energía observada hasta 400ºC. Este resultado es uno de los más importantes de este trabajo, ya que por primera vez se ha observado claramente un caso que arroja serias dudas sobre la supuesta relación entre la energía almacenada y los centros de color inducidos por irradiación. Este hecho tiene, como se verá más adelante, implicaciones importantes y, además, invita a analizar con una óptica diferente algunos de los resultados obtenidos en este trabajo, así como algunos de los ya existentes. Este resultado es coherente con lo encontrado por Bunch y Pearlstein (1969) sobre el exceso de energía por centro de vacante en muestras irradiadas con rayos gamma de ^{60}Co respecto a muestras irradiadas con rayos X de 190 kV.

Más evidencia experimental sobre la falta de correlación entre los centros de vacante y la liberación de energía térmica se obtiene de los valores de la energía almacenada por centro de vacante encontrados en este trabajo y su ordenación en los haluros alcalinos estudiados. Los

valores de la energía térmica liberada por centro F + 2M en LiF, NaF y NaCl son superiores a la energía de formación del par F-H y a la energía de formación del haluro alcalino en cuestión, que serían el valor máximo y el valor esperado, respectivamente, de la energía liberada por centro de vacante destruído, según el esquema de recombinación centro-F intersticial. En NaCl el valor de 10 ± 1 eV/F + 2M obtenido coincide bastante bien con los únicos datos publicados hasta ahora, y que se han obtenido de medidas tanto de la energía térmica liberada como de la concentración de centros F y M: 12,4 eV/F + 2M según Bunch y Pearlstein (1969) y 9 eV de acuerdo con Phelps y Pearlstein (1962). Aparte de la bondad del valor del cociente entre la energía total almacenada y el número total de centros de vacante aniónica F + 2M + 3R + 4N + ..., conviene comparar la ordenación esperada (según el modelo de recombinación centro F-intersticial) para el valor de este cociente en los haluros alcalinos con la obtenida experimentalmente en este trabajo. De acuerdo con el valor del calor de formación, la energía liberada por centro de vacante debería decrecer según la secuencia LiF (6,3 eV/F), NaF (5,9 eV/F), KCl (4,5 eV/F), NaCl (4,3 eV/F), KBr (4,1 eV/F) y KI (3,4 eV/F) independientemente de la energía de la radiación. Por tanto, la energía liberada por centro F + 2M destruído debía ser ligeramente mayor en KCl que en NaCl. Sin embargo, tanto por irradiación con electrones como, en mayor medida, con rayos gamma, la energía almacenada por centro de vacante es superior en NaCl que en KCl.

Otro resultado importante obtenido en este trabajo es que la energía almacenada en la red depende del tamaño del catión. Para la misma dosis de radiación gamma, el LiF muestra mucha más energía almacenada que NaCl y NaF y éstos a su vez más que KCl, KBr y KI. Es decir, al disminuir el tamaño del catión y, por tanto, ser mayor la máxima energía que es posible transferirle por colisión, aumenta la energía almacenada en la red para la misma dosis de radiación. Este resultado está cualitativamente de acuerdo con lo obtenido por Zavadovskaya y Ku'zmina (1965 a,b) que observan que para la misma dosis de exposición de rayos gamma, la energía almacenada es dos órdenes de magnitud mayor en LiF que en

NaCl y KCl. En NaCl la energía almacenada es, aproximadamente, el doble de la de KCl para la misma dosis. Estos autores no llegan a detectar, para estas dosis, liberación de energía en KBr y KI.

La eliminación de los pares de Frenkel aniónicos como responsables de la energía almacenada obliga a buscar otro tipo de defectos cuya recombinación, al subir la temperatura, libere la energía térmica observada. Aunque con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo no se pueden sacar conclusiones firmes sobre la naturaleza de los defectos que dan origen a la liberación de energía, estos resultados sugieren que la energía almacenada está relacionada con la presencia de defectos en la subred catiónica. Los lazos de dislocación y los defectos dipolares encontrados por Stott y Crawford (1972) pueden ser los responsables de la energía almacenada. En este sentido es interesante notar que la temperatura de 136ºC a la que desaparecen los efectos dipolares encontrados en KCl, coincide bastante bien con el primer pico de liberación de energía en KCl. El hecho encontrado por Stott y Crawford (1972) de que la concentración de dipolos creados a altas dosis continua aumentando al producirse la saturación de centros F, puede explicar el que en LiF y KCl irradiado con rayos gamma la energía total almacenada por centro de vacante aumente con la dosis. Estos autores estiman que los defectos de la subred catiónica por ellos observados no pueden ser producidos directamente por colisiones elásticas, sino por algún tipo de mecanismo indirecto (Hobbs, Hughes y Pooley 1973). Sin embargo, la dependencia aquí encontrada de la energía total almacenada con el tamaño del catión, da base para reconsiderar la posibilidad de desplazamientos por colisiones elásticas.

Los efectos dipolares detectados por Stott y Crawford (1972) son atribuídos por estos autores a la reorientación de pares intersticiales anión-catión. Parece razonable intentar atribuir a la recombinación de estos pares de intersticiales y a sus defectos complementarios, las divacantes, la liberación de energía observada, sea cual sea el mecanismo por el que estos defectos son creados por la radiación. El pico dominante de liberación de energía ocurre a temperaturas próximas a la tempera

tura en que se inicia la destrucción de la banda coloidal. Scott y otros (1953) observan que las divacantes disminuyen la estabilidad térmica de los coloides. Esto invita a pensar que la liberación térmica de las divacantes produce por una parte la liberación de energía almacenada, al recombinarse con los pares de intersticiales. Al mismo tiempo, algunas de estas divacantes se acercarían a los coloides, provocando la destrucción de la banda coloidal. Al destruirse los coloides, los centros F quedan libres y disponibles para recombinarse con los intersticiales causando la emisión termoluminiscente.

La presencia de impurezas y dislocaciones en el cristal afecta a los procesos de estabilización y agregación de los pares de intersticiales y de las divacantes, posiblemente favoreciendo la formación de agregados más pequeños de estos defectos y, por tanto, de menor estabilidad térmica que en el cristal puro. Esto produciría el incremento de energía almacenada observado en estos cristales en la región de baja temperatura.

Para aclarar los procesos detallados de recombinación, así como los mecanismos de producción de los defectos responsables de la energía almacenada, es necesario realizar más trabajo experimental que ayude a resolver los problemas aquí planteados que son de gran interés, ya que aparentemente nos encontramos con defectos inducidos por la radiación en la subred catiónica, hasta ahora poco estudiados (Hobbs y otros 1973, Stott y Crawford 1972 y Farge y Otros 1966). Los resultados y conclusiones aquí obtenidos no concuerdan con los modelos últimamente propuestos (Diller 1975, Hughes 1978) para explicar la energía almacenada. Desde luego, y antes de nuevos trabajos, sería conveniente mejorar la sensibilidad de la técnica de análisis térmico diferencial, de modo que sea posible determinar con mayor precisión tanto la estructura del espectro de liberación de energía como la energía total almacenada. En concreto, como futuras áreas de trabajo parece interesante el estudio de la dependencia de la energía almacenada con la energía de la radiación incidente para comprobar, por ejemplo, la posible existencia de una energía umbral para el almacenamiento de energía en la red. El efecto de las impu

rezas sobre el espectro de energía almacenada podría estudiarse observando la influencia sobre la liberación de energía térmica del estado inicial de agregación de las impurezas. Medidas de relajación dieléctrica (corrientes termoiónicas) y su correlación con medidas de energía almacenada permitirían estudiar la posible relación entre los defectos dipolares y la liberación de energía observada. La correlación de este tipo de medidas con la observación de otro tipo de propiedades (mecánicas, termoluminiscencia y aniquilación térmica de centros de color), es fundamental para entender los mecanismos operativos en la recuperación térmica del daño inducido por altas dosis de irradiación en estos materiales.

CONCLUSIONES

En este trabajo se han obtenido los espectros de energía almacenada y su evolución con la dosis por irradiación con rayos gamma y electrones en NaCl, NaCl:Ca y KCl. Se dan, además, por primera vez los espectros de energía almacenada en NaF, KBr, KI, KCl:Ca, KCl:Sr y LiF (hasta 500ºC), así como el efecto de la deformación plástica antes y después de la irradiación en NaCl sobre el espectro de liberación de energía térmica, medidas de energía almacenada en cristales de KCl coloreados aditivamente y medidas de decoloración térmica en KCl irradiado con electrones. Paralelamente a estas medidas se determinaron los espectros de termoluminiscencia y absorción óptica a temperatura ambiente en todos los casos estudiados. Las conclusiones extraídas de los resultados obtenidos pueden resumirse como sigue:

1. El mismo proceso de recombinación de defectos es responsable de la liberación de energía observada entre 100 - 150ºC y a 250ºC en NaCl.

2. Los procesos de agregación de centros F no son responsables de la energía térmica liberada en la primera etapa del espectro de energía almacenada.

3. Los picos dominantes de los espectros de energía almacenada y termoluminiscencia no se deben a la misma etapa de recombinación de defectos. La deformación afecta en distinta forma a ambos espectros.

4. La recombinación centro F-intersticial no es capaz de explicar la energía térmica liberada.

5. A igualdad de dosis, la energía total almacenada disminuye al aumentar el tamaño del catión, lo que apunta la posibilidad de daño directamente producido en la subred catiónica.

6. Se sugiere que la liberación de energía térmica observada puede estar relacionada con la reacción entre defectos dipolares inducidos por la radiación.

BIBLIOGRAFIA

Ausín V. y Alvarez Rivas J.L., 1972a, J.Phys.C: Solid St. Phys. 5, 82
1972b, Phys. Rev. B 6, 4828
1974, J. Phys.C: Solid St. Phys. 7, 2255

Ausín V., Herrero J., Goñi A.J. y Alvarez Rivas J.L., 1971, J. Phys. E: Sci.Instrum. 4, 289

Balzer R., 1970, Z. Physik, 234, 242

Bunch J.M., 1967, Ph.D.Thesis, University of Nebraska

Bunch J.M. y Pearlstein E., 1969, Phys. Rev. 181, 1290

Calleja Pardo J.M. y Agulló-López F., 1974, Phys. Stat. Solidi (a) 25, 473

Compton W.D., 1957, Phys. Rev. 107, 1271

Cruz-Vidal B.A., Wehr G., Böning K. y Vogl G., 1973, J. Phys. Chem. Solids 34, 1335 y 1909

Delgado L., 1977, Report J.E.N. 387

Diller K.M., 1975, AERE Report T.P. 642

Dreschhoff G., 1973, Modern Geology 4, 29

Dreschhoff G. y Zeller E.J., 1977, J.Appl.Phys. 48, 4544

Elango M.A., 1976, Sov. Phys. Sol. St. 17, 1555

Ermakov G.A. y Nadgornyi E.M., 1970, Sov. Phys. Sol. St. 13, 550

Farge Y., Lambert M. y Guinier A., 1966, J. Phys. Chem. Solids 27, 499

Fuchs W. y Wiegand D.A., 1975, J. Phys. Chem. Solids 36, 17

Handbook of Chemistry and Physics, 1970 (Chemical Rubber Co)

Hobbs L.W., Hughes A.E. y Pooley D., 1973, Proc.Roy.Soc. London A332, 167

Hobbs L.W. y Hughes A.E., 1975, AERE Report R8092

Holmes-Siedle A.G., 1974, Rep. Prog.Phys. 37, 699

Hughes A.E., 1978, Comm. Solid.St. Phys. B8, 83
1979, comunicación privada

Ikeda T. y Yoshida S., 1967, J. Phys. Soc. Japan 22, 138

Itoh N., 1972, Crystal Lattice Deffects 3, 115

Jain U. y Lidiard A.B., 1977, Phil. Mag. 35, 245

Jenks G.H., Sonder E., Boop C.D., Walton J.R. y Lindenbaum S., 1975, J. Phys. Chem. 79, 871

Jenks G.H. y Boop C.D., 1977, ORNL-5058

Kabler M.N. y Williams R.T., 1978, Phys. Rev. B18, 1948

Kobayashi K., 1955, Phys. Rev. 102, 348

Lerma I.S. y Agulló-López F., 1973, Phil. Mag. 27, 993

Lidiard A.B., 1978, Comm. Solid St. Phys. B 8, 73

Mariani D.F. y Alvarez Rivas J.L., 1978, J. Phys. C: Solid St.Phys. 11, 3499

Merriam M.F., Wiegand D.A. y Smoluchowski R., 1964, J.Phys.Chem Solids 25, 273

Murphy C.B., 1976, Analytical Chemistry 48, 341

Nadeau J.S., 1963, J. Appl. Phys. 34, 2248

Nakajima T., 1971, J.Phys. C: Solid St.Phys. 4, 1060

Nilan T.G. y Granato A.V., 1965, Phys. Rev. 137A, 1233

Overhauser A.W., 1954, Phys. Rev. 94, 1551

Pappu S.V. y McCarthy K.A., 1971, J. Phys. Chem. Solids 32, 1287

Phelps F.T.Jr. y Pearlstein E., 1962, Phys. Rev. 128, 1575

Rascón A. y Alvarez Rivas J.L., 1978, J. Phys. C: Solid St. Phys. 11, 1239

Scott A.B., Smith W.A. y Thompson M.A., 1953, J. Phys. Chem. 57, 756

Schrey P., Balzer R. y Peisl H., 1977, J.Phys.C: Solid St.Phys. 10, 2511
1978, Phys.Stat Solidi (b) 85, 553

Schulman J.H. y Compton W.D., 1963, Color Centers in Solids (Academic Press)

Singh M.P. y MacKay, J.W., 1968, Phys.Rev. 175, 985

Smothers W.I. y Chiang Y., 1958 "Differential Thermal Analysis" (Chemical Publishing Co)

Sonder E., 1972, Phys.Rev. B5, 3259

Sonder E. y Sibley W.A., 1972, "Point Defects in Solids" (Plenum Press)

Stott J.P. y Crawford J.H., 1972, Phys.Rev. B6, 4660

Wendlaut W.W., 1963, "Techniques of Organic Chemistry" (Interscience)

White J.L. y Koyama K., 1963, Rev. Sci. Instr. 34, 1104

Zavadovskaya E.K. y Kuz'mina A.V., 1965a, Izvestiya VVZ Fizika No.1, 175
1965b, Sov.Phys.Solid SC, 6, 2677

J.E.N. 473

Junta de Energía Nuclear. División de Investigación Básica. Madrid.

"Aniquilación térmica del daño inducido por irradiación a altas dosis en haluros alcalinos a 300 K. Energía almacenada, termoluminiscencia y coloración".

DELGADO, L. (1980) 131 pp. 43 figs. 51 refs.

Se estudia la posible relación entre la energía almacenada, termoluminiscencia y aniquilación de centros de color en haluros alcalinos irradiados con rayos gamma y electrones.

La termoluminiscencia ocurre a temperaturas superiores a la temperatura en que aparece el pico dominante de energía almacenada. No se detecta energía almacenada en muestras de KCl aditivamente coloreado. La deformación plástica y las impurezas de Ca y Sr inducen un espectro de energía almacenada diferente del observado en muestras puras no deformadas, pero la energía almacenada total no cambia para una dosis dada.

J.E.N. 473

Junta de Energía Nuclear. División de Investigación Básica. Madrid.

"Aniquilación térmica del daño inducido por irradiación a altas dosis en haluros alcalinos a 300 K. Energía almacenada, termoluminiscencia y coloración".

DELGADO, L. (1980) 131 pp. 43 figs. 51 refs.

Se estudia la posible relación entre la energía almacenada, termoluminiscencia y aniquilación de centros de color en haluros alcalinos irradiados con rayos gamma y electrones.

La termoluminiscencia ocurre a temperaturas superiores a la temperatura en que aparece el pico dominante de energía almacenada. No se detecta energía almacenada en muestras de KCl aditivamente coloreado. La deformación plástica y las impurezas de Ca y Sr inducen un espectro de energía almacenada diferente del observado en muestras puras no deformadas, pero la energía almacenada total no cambia para una dosis dada.

J.E.N. 473

Junta de Energía Nuclear. División de Investigación Básica. Madrid.

"Aniquilación térmica del daño inducido por irradiación a altas dosis en haluros alcalinos a 300 K. Energía almacenada, termoluminiscencia y coloración".

DELGADO, L. (1980) 131 pp. 43 figs. 51 refs.

Se estudia la posible relación entre la energía almacenada, termoluminiscencia y aniquilación de centros de color en haluros alcalinos irradiados con rayos gamma y electrones.

La termoluminiscencia ocurre a temperaturas superiores a la temperatura en que aparece el pico dominante de energía almacenada. No se detecta energía almacenada en muestras de KCl aditivamente coloreado. La deformacion plástica y las impurezas de Ca y Sr inducen un espectro de energía almacenada diferente del observado en muestras puras no deformadas, pero la energía almacenada total no cambia para una dosis dada.

J.E.N. 473

Junta de Energía Nuclear. División de Investigación Básica. Madrid.

"Aniquilación térmica del daño inducido por irradiación a altas dosis en haluros alcalinos a 300 K. Energía almacenada, termoluminiscencia y coloración".

DELGADO, L. (1980) 131 pp. 43 figs. 51 refs.

Se estudia la posible relación entre la energía almacenada, termoluminiscencia y aniquilación de centros de color en haluros alcalinos irradiados con rayos gamma y electrones.

La termoluminiscencia ocurre a temperaturas superiores a la temperatura en que aparece el pico dominante de energía almacenada. No se detecta energía almacenada en muestras de KCl aditivamente coloreado. La deformación plástica y las impurezas de Ca y Sr inducen un espectro de energía almacenada diferente del observado en muestras puras no deformadas, pero la energía almacenada total no cambia para una dosis dada.

La capacidad de estos materiales para almacenar energía por irradiación aumenta al disminuir el tamaño del catión.

La mayor parte de la energía almacenada no parece estar relacionada con la aniquilación de pares de Frenkel aniónicos. Se considera la existencia de daño en ambas subredes como responsable de la energía almacenada observada.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: A13. Phisical radiation effects. Alkali metal compounds. Halides. Stored energy. Thermoluminiscence. Color centers. Diferential thermal analysis. Annealing.

La capacidad de estos materiales para almacenar energía por irradiación aumenta al disminuir el tamaño del catión.

La mayor parte de la energía almacenada no parece estar relacionada con la aniquilación de pares de Frenkel aniónicos. Se considera la existencia de daño en ambas subredes como responsable de la energía almacenada observada.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: A13. Phisical radiation effects. Alkali metal compounds. Halides. Stored energy. Thermoluminiscence. Color centers. Diferential thermal analysis. Annealing.

La capacidad de estos materiales para almacenar energía por irradiación aumenta al disminuir el tamaño del catión.

La mayor parte de la energía almacenada no parece estar relacionada con la aniquilación de pares de Frenkel aniónicos. Se considera la existencia de daño en ambas subredes como responsable de la energía almacenada observada.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: A13. Phisical radiation effects. Alkali metal compounds. Halides. Stores energy. Thermoluminiscence. Color centers. Diferential thermal analysis. Annealing.

La capacidad de estos materiales para almacenar energía por irradiación aumenta al disminuir el tamaño del catión.

La mayor parte de la energía almacenada no parece estar relacionada con la aniquilación de pares de Frenkel aniónicos. Se considera la existencia de daño en ambas subredes como responsable de la energía almacenada observada.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: A13. Phisical radiation effects. Alkali metal compounds. Halides. Stores energy. Thermoluminiscence. Color centers. Diferential thermal analysis. Annealing.

J.E.N. 473

Junta de Energía Nuclear. División de Investigación Básica. Madrid.

"Thermal annealing of high dose radiation induced damage at room temperature in alkali halides. Stored energy, thermoluminiscence and colouration".

DELGADO, L. (1980) 131 pp. 43 figs. 51 refs.

The posible relation between stored energy, thermoluminescence and colour centre annealing in gamma and electron irradiated alkali halides is studied.

Thermoluminescence occurs at temperature higher than the temperature at which the main stored energy peak appears. No stored energy release is detected in additively coloured KCl samples. Plastic deformation and doping with Ca and Sr induce a stored energy spectrum different from the spectrum observed in pure and as cleaved samples, but the amount of stored energy does not change for a given irradiation dose. Capacity of alkali halides to store energy by irradiation increases as the cation size decreases

J.E.N. 473

Junta de Energía Nuclear. División de Investigación Básica. Madrid.

"Thermal annealing of high dose radiation induced damage at room temperature in alkali halides. Stored energy, thermoluminiscence and colouration".

DELGADO, L. (1980) 131 pp. 43 figs. 51 refs.

The posible relation between stored energy, thermoluminescence and colour centre annealing in gamma and electron irradiated alkali halides is studied.

Thermoluminescence occurs at temperature higher than the temperature at which the main stored energy peak appears. No stored energy release is detected in additively coloured KCl samples. Plastic deformation and doping with Ca and Sr induce a stored energy spectrum different from the spectrum observed in pure and as cleaved samples, but the amount of stored energy does not change for a given irradiation dose. Capacity of alkali halides to store energy by irradiation increases as the cation size decreases.

J.E.N. 473

Junta de Energía Nuclear. División de Investigación Básica. Madrid.

"Thermal annealing of high dose radiation induced damage at room temperature in alkali halides. Stored energy, thermoluminescence and colouration".

DELGADO, L. (1980) 131 pp. 43 figs. 51 refs.

The posible relation between stored energy, thermoluminescence and colour centre annealing in gamma and electron irradiated alkali halides is studied.

Thermoluminiscence occurs at temperature higher than the temperature at which the main stored energy peak appears. No stored energy release is detected in additively coloured KCl samples. Plastic deformation and doping with Ca and Sr induce a stored energy spectrum different from the spectrum observed in pure and as cleaved samples, but the amount of stored energy does not change for a given irradiation dose. Capacity of alkali halides to store energy by irradiation increases as the cation size decreases.

J.E.N. 473

Junta de Energía Nuclear. División de Investigación Básica. Madrid.

"Thermal annealing of high dose radiation induced damage at room temperature in alkali halides. Stored energy, thermoluminiscence and colouration".

DELGADO, L. (1980) 131 pp. 43 figs. 51 refs.

The posible relation between stored energy, thermoluminiscence and colour centre annealing in gamma and electron irradiated alkali halides is studied.

Thermoluminiscence occurs at temperature higher than the temperature at which the main stored energy peak appears. No stored energy release is detected in additively coloured KCl samples. Plastic deformation and doping with Ca and Sr induce a stored energy spectrum different from the spectrum observed in pure and as cleaved samples, but the amount of stored energy does not change for a given irradiation dose. Capacity of alkali halides to store energy by irradiation increases as the cation size decreases.

It appears that most of the observed energy release is not related to annealing processes of the radiation induced anion Frenkel pairs. The existence of damage in the cation sublattice with which this energy release might be related is considered.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: A13. Physical radiation effects. Alkali metal compounds. Halides. Stored energy. Thermoluminiscence. Color centers. Differential thermal analysis. Annealing.

It appears that most of the observed energy release is not related to annealing processes of the radiation induced anion Frenkel pairs. The existence of damage in the cation sublattice with which this energy release might be related is considered.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: A13. Physical radiation effects. Alkali metal compounds. Halides. Stored energy. Thermoluminiscence. Color centers. Differential thermal analysis. Annealing.

It appears that most of the observed energy release is not related to annealing processes of the radiation induced anion Frenkel pairs. The existence of damage in the cation sublattice with which this energy release might be related is considered.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: A13. Physical radiation effects. Alkali metal compounds. Halides. Stored energy. Thermoluminiscence. Color centers. Differential thermal analysis. Annealing.

It appears that most of the observed energy release is not related to annealing processes of the radiation induced anion Frenkel pairs. The existence of damage in the cation sublattice with which this energy release might be related is considered.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: A13. Physical radiation effects. Alkali metal compounds. Halides. Stored energy. Thermoluminiscence. Color centers. Differential thermal analysis. Annealing.