

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“PROPIEDADES TERMOLUMINESCENTES Y ÓPTICAS DEL
POLICRISTAL SINTÉTICO DE SILICATO DE CALCIO NO
DOPADO Y DOPADO CON Eu”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN
FÍSICA

ELABORADO POR:
CARLOS DAVID GONZALES LORENZO

ASESOR:
DR. HÉCTOR RAÚL LORO RAMÍREZ

LIMA – PERÚ

2022

*Dedico este trabajo a toda mi familia,
en especial para mi madre quien ha sido mi
gran apoyo a lo largo de mi vida personal y
académica. Muchas gracias, familia querida.*

Agradecimientos

Agradecimientos a mi asesor el profesor Dr. Héctor Loro por su apoyo en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al profesor Dr. Jorge Ayala por su colaboración y permitirme usar los equipos en el laboratorio de Nuevos Materiales y dataciones de la Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa.

A Rubén, Fernando y Valeria por su ayuda en el manejo de los equipos de UV-VIS en el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la UNI.

A Alberto y Yolanda por su ayuda en la síntesis de los materiales en la Escuela Profesional de Física de la UNSA.

Resumen

En este trabajo se han producido y caracterizado policristales sintéticos de CaSiO_3 no dopado y dopado con diferentes % en mol de Eu (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 4.0 % mol). El propósito de este trabajo es encontrar las propiedades luminiscentes y el efecto del dopante en la estructura cristalina del policristal de CaSiO_3 . El método utilizado para la producción de estos materiales fue el método de desvitrificación. Esto es, cantidades estequiométricas de CaO y SiO_2 se mezclaron y se colocaron en un horno de alta temperatura hasta 1500 °C por 2 horas y luego enfriado muy lentamente por 24 horas. Los policristales sintéticos obtenidos se trituraron y el polvo obtenido se usó para medidas de difracción de rayos X para encontrar las fases cristalinas del material analizado. También se han producido pastillas de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor para medidas termoluminiscentes (TL), así como también pastillas de 12 mm de diámetro y 1 mm de espesor para medidas ópticas. Luego estas pastillas se llevaron a un horno de alta temperatura hasta 1200 °C por 1 hora para obtener pastillas de fácil manejo. Las medidas de TL para la muestra no dopada de CaSiO_3 , e irradiado con 650 Gy de dosis gamma, muestran un pico de baja temperatura alrededor 138 °C y otros dos picos de alta temperatura superpuestos alrededor de 272 y 333 °C. Para las muestras dopadas con Eu, irradiado con 650 Gy de dosis gamma, las respuestas TL de los policristales dopados de CaSiO_3 se observan dos picos TL principales alrededor de 155 °C y 274 °C. Esta diferencia interesante para la muestra no dopada y dopado con Eu es usado como ventaja para su uso en dosimetría. Esto es, el pico de alta temperatura alrededor de 274 °C, para la muestra dopada, al no estar superpuesto con otros picos TL puede ser analizado y estudiado más fácilmente para dosimetría de altas dosis. El desvanecimiento de este pico de TL con el tiempo (*Fading*) para la muestra de CaSiO_3 dopado con 0.05% mol de Eu fue analizado.

Espectros de absorción óptica para todos los policristales sintéticos de CaSiO_3 fueron analizados. Los valores de bandgap óptico fueron calculados por el método de Tauc y se encontró que los valores de bandgap para la muestra no dopada de CaSiO_3 es menor que aquellas dopadas con Eu. El valor máximo de bandgap óptico es encontrada para la muestra de CaSiO_3 dopado con 0.2% mol de Eu.

Palabras clave: Policristales sintéticos, Silicato de calcio, Desvitrificación, Termoluminiscencia, Dosimetría gamma, Absorbancia, DRX.

Abstract

In this work, synthetic polycrystals of undoped- and doped- CaSiO_3 with different mol% of Eu (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 4.0 mol%) have been produced and characterized. The purpose of this work is to find the luminescent properties and the effect of the dopant on the crystal structure of the CaSiO_3 polycrystal. The method used for the production of these materials was the devitrification method. That is, stoichiometric amounts of CaO and SiO₂ were mixed and placed in a high temperature furnace up to 1500 °C for 2 hours and then cooled very slowly up to 24 hours. The synthetic polycrystals obtained were crushed and the obtained powder was used for X-ray diffraction measurements and to find the crystalline phases of the analyzed material. 6 mm diameter and 1 mm thick pellets have also been produced for thermoluminescent (TL) measurements, as well as, 12 mm diameter and 1 mm thick pellets for optical measurements. These pellets were then placed in a high-temperature oven up to 1200 °C for 1 hour to obtain easy-to-handle pellets. The TL measurements of the undoped CaSiO_3 sample, irradiated with 650 Gy gamma dose, show a low temperature peak around 138 °C and two other overlapping high temperature peaks around 272 and 333 °C. For the Eu-doped samples, irradiated with 650 Gy gamma dose, the TL responses of the CaSiO_3 -doped polycrystals show two main TL peaks around 155 °C and 274 °C. This interesting difference between undoped and doped sample is used as an advantage for its use in dosimetry. That is, the high temperature peak around 274 °C for doped sample, not overlapping with other TL peaks, can be more easily analyzed and studied for high-dose dosimetry. The fading of this TL peak with time (Fading) for the CaSiO_3 sample doped with 0.05 mol% Eu was analyzed.

Optical absorption spectra for all synthetic CaSiO_3 polycrystals were analyzed. The optical bandgap values were calculated by the Tauc method and it was found that the bandgap values for the no doped- CaSiO_3 sample are lower than those doped with Eu. The maximum optical bandgap value is found for the CaSiO_3 sample doped with 0.2 mol% Eu.

Keywords: Synthetic polycrystals, Calcium silicate, Devitrification, Thermoluminescence, Gamma dosimetry, Absorbance, XRD.

PRÓLOGO

La presente tesis de licenciatura forma parte de un trabajo en conjunto con el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de ingeniería y del laboratorio de Nuevos Materiales y Dataciones de la Escuela Profesional de Física de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.

Este trabajo consiste en la producción de un material basado en silicato que ha demostrado ser un material sensible a la radiación ionizante. Para ello un método de producción de alta temperatura ha sido empleada. También se ha producido el silicato de calcio no dopado y dopado con diferentes cantidades en % en mol de Eu. Propiedad de difracción de rayos X, termoluminiscencia y de absorción óptica han sido estudiadas con el fin de encontrar el material con mejores características para propiedades dosimétricas.

Finalmente, quisiera agradecer de todo corazón a quienes contribuyeron en la realización de este trabajo, familia, amigos, colegas, y profesores.

Contenido

Capítulo 1.....	5
Introducción.....	5
Generalidades.....	5
1.1. Dosímetros de radiación	7
1.1.1. Dosímetros de TL: características.....	8
a. <i>Linealidad</i>	9
b. <i>Alta sensibilidad</i>	9
c. <i>Dependencia energética</i>	9
d. <i>Estabilidad y bajo 'fading'</i>	9
e. <i>Características de la curva de emisión TL</i>	10
Problemática.....	11
Objetivos.....	11
Hipótesis.....	11
Capítulo 2.....	12
Minerales de silicato.....	12
2.1. Tetraedro de SiO ₄	12
2.2 Clasificación de silicatos.....	13
a) Neosilicatos (ortosilicatos)	13
b) Inosilicatos.....	13
2.2.1 Grupo piroxeno.....	14
2.3 El mineral de wollastonita CaSiO ₃	16
2.4. Wollastonita sintética.....	17
2.4.1 Polimorfismo y politipismo en wollastonita	17
2.5 Pseudowollastonita (β-CaSiO ₃)	19
Capítulo 3.....	23
Revisión teórica.....	23
3.1 La transición vítrea.....	23
3.1.2 Proceso de desvitrificación.....	24
3.1.3. Mecanismos de cristalización.....	24
3.2. La estructura cristalina de los minerales.....	26

3.2.1. Unión en estructuras cristalinas.....	26
a. Enlaces iónicos.....	26
b. Enlaces covalentes	26
c. Enlaces metálicos.....	27
3.2.2. Red cristalina.....	27
3.2.3. Cristal iónico.....	27
3.2.4. Banda de energía.....	28
3.2.5. Cristales reales.....	31
3.2.6. Niveles de energía en la banda prohibida.....	32
3.2.7 Luminiscencia.....	34
3.3 Termoluminiscencia (TL)	36
3.3.1 Curva de emisión de TL.....	37
3.3.2 Modelo teórico para el fenómeno de termoluminiscencia.....	38
3.3.3 Modelo cinético de primer orden.....	41
3.3.4 Modelo cinético de segundo orden.....	41
3.3.5 Modelo cinético de orden general.....	42
3.3.6 Métodos para estimar los parámetros TL.....	42
(a) Método de subida inicial.....	43
(b) Método E - Tstop.....	43
(c) Método Tm-Tstop.....	44
3.4. Absorción óptica.....	45
3.4.1 Medida de absorción óptica.....	46
Capítulo 4.....	49
Materiales y Métodos.....	49
4.1 Equipos de medición.....	49
4.1.1 Termoluminiscencia TL.....	49
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	50
4.1.3 Absorción óptica.....	51
a. Características del instrumento ISR-2600.....	53
b. Diagrama del sistema óptico.....	54
4.1.4 Fuente gamma Co-60.....	54
4.1.5 Horno de alta temperatura.....	55
4.1.6 Prensa hidráulica.....	56

4.2 Detalles experimentales.....	58
4.2.1 Producción de policristales de CaSiO_3	58
4.2.2 Producción de CaSiO_3 dopado con Eu.	60
4.3. Difracción de rayos X	63
4.4 Irradiación gamma.....	63
4.5 Mediciones de TL.....	64
4.6 Absorción óptica.....	64
Capítulo 5.....	65
Resultados Experimentales y Discusión.....	65
5.1. Patrones de difracción de rayos X (DRX)	65
5.1.1 Obtención de CaO	65
5.1.2 Patrones de difracción de CaSiO_3 dopado y no dopado.....	66
5.2 Termoluminiscencia.....	73
5.3. Absorción óptica.....	80
Capítulo 6.....	86
Conclusiones.....	86
Capítulo 7.....	90
Recomendaciones.....	90
Bibliografía.....	91

Capítulo 1

Introducción

Generalidades

Después del descubrimiento de los rayos X por Roentgen en 1895, pronto siguieron intereses en su aplicación en medicina, como la radiografía de huesos u otros órganos de un hombre. Actualmente, se utilizan sofisticados dispositivos electrónicos para el diagnóstico y el tratamiento de pacientes, como radiografías de rayos X, fluoroscopia, tomografía computarizada (imágenes en 3D), gammagrafía de medicina nuclear, aceleradores de linac para radioterapia.

Además, el uso de radiaciones ionizantes en la industria alimentaria tiene a la conservación de alimentos como la aplicación más conocida utilizada en el pasado. También se utilizaron instalaciones móviles de irradiación, para la inhibición de la germinación de patatas, y en buques de investigación pesquera que llevaban una instalación de rayos X capaz de tratar cantidades de pescado [1], [2].

El proceso de descontaminación es otra aplicación importante de radiación ionizante. Por ejemplo, en el procesamiento por radiación de aguas residuales y lodos para la eliminación de microorganismos en São Paulo, Brasil, se utiliza un acelerador de haz de electrones en lugar de una fuente gamma porque este tipo de aceleradores son más adecuados por su versatilidad y menores costos, y con la ventaja de que este tipo de equipos se pueden encender y apagar instantáneamente para controlar, al contrario que las fuentes gamma [3].

Actualmente, el OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica) ha desarrollado varios programas de aplicaciones de radiaciones ionizantes para ayudar a los países en desarrollo. La publicación insignia del OIEA en marzo de 2018, titulada “*Átomos para la paz y el desarrollo: trabajando hacia los Objetivos de Desarrollo Sostenible*” [4] muestra diferentes

tipos de aplicaciones. Entre ellos, técnicas nucleares para erradicar plagas de insectos para las exportaciones de frutas y hortalizas en República Dominicana y el uso de técnicas nucleares para salvar tierras fértiles y preservar la calidad del agua en Marruecos. Además, el OIEA ha desarrollado un nuevo proyecto de cooperación técnica denominado Técnica de Insectos Estériles (SIT por sus siglas en inglés *Sterile Insect Technique*) para complementar otros esfuerzos encaminados a suprimir la población de mosquitos *Aedes Aegypti*, que transmiten virus como el Zika [4]. De esta forma, se ha mencionado en este capítulo que existen muchas formas de aplicación de radiaciones ionizantes teniendo en cuenta los beneficios para el ser humano. Sin embargo, todos los beneficios y el uso de las radiaciones ionizantes en la vida diaria, con lleva a que se desarrollen sistema de protección radiológica cada vez más seguros y sofisticados para salvaguardar la salud de las personas envueltas en estos procedimientos.

Por otro lado, la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP por sus siglas en inglés *International Commission on Radiological Protection*) es otra entidad no gubernamental importante. La ICRP fue creada en 1928 con el fin de responder y dar recomendaciones a las preocupaciones constantes en las que intervenía la radiación ionizante. Periódicamente, la ICRP realiza sus publicaciones científicas con el fin de dar recomendaciones en el área de protección radiológica. Con este fin, la ICRP edita periódicamente sus recomendaciones y consejos en su propia serie de publicaciones denominada “*Annal of the ICRP*”. En 2007, la ICRP publicó “*The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological*” [5], en las que se actualizan y consolidan las recomendaciones para el sistema de protección radiológica de 1990.

Todos los procedimientos médicos que implican exposición a la radiación suelen tener un sistema de medición de dosis para profesionales, pacientes y público con fines de protección radiológica. En radioterapia, por ejemplo, las técnicas más utilizadas para el aseguramiento de la calidad dosimétrica son (1) la cámara de ionización, (2) los dosímetros termoluminiscentes (TL) y luminiscencia estimulada ópticamente (OSL), (3) diodos y (4) metal- transistores de efecto de campo de semiconductores de óxido (MOSFET). Los diodos, por ejemplo, dan una lectura instantánea, por esta razón, se usan comúnmente para dosimetría in vivo, sin embargo, su factor de calibración depende de la temperatura y tienen una respuesta angular no uniforme a la radiación. Los dosímetros MOSFET están libres de los inconvenientes anteriores, pero su vida útil es limitada. Por otro lado, el uso de dosímetros TL y OSL implica diferentes procesos, como calentamiento, exposición a la luz y recocido, antes de obtener un resultado final. En este caso, no es posible una lectura de dosis instantánea o casi instantánea [6].

1.1. Dosímetros de radiación

Además de los dosímetros TL (TLD), un dosímetro de radiación es un instrumento o sistema cuya finalidad es medir, directa o indirectamente, diferentes cantidades dosimétricas, como la cantidad de exposición, kerma, dosis absorbida o dosis equivalente. Así, el proceso de medición significa encontrar un valor para expresar una cantidad experimental usando un sistema dosimétrico [7].

Los dosímetros utilizables más populares son alanina polimérica, detectores de vidrio radio-fotoluminiscente, dosímetros de absorción óptica (cristales individuales de LiF), dosímetros químicos líquidos como los dosímetros y calorímetros de Fricke. Además, la emulsión fotográfica fue una de las primeras en utilizarse como dosímetros de radiación. Esta emulsión consta de granos microscópicos de bromuro de plata (AgBr) que se dispersa en una capa de gelatina sobre una película de soporte. Después de la irradiación con partículas cargadas, se producen pares de iones y los iones Ag^+ se convierten en átomos de Ag dejando un grano microscópico opaco de plata. Los detectores de centelleo y semiconductores son detectores de estado sólido. Los detectores de centelleo se basan en el centelleo, es decir, la emisión de luz después de la absorción de la radiación y también se conocen como fósforos. Los detectores de semiconductores están formados por semiconductores intrínsecos con una resistividad aparente muy alta como CdS o CdSe [7].

Entre los detectores de estado sólido, se encuentran los dosímetros de luminiscencia (que generalmente son cristales iónicos, pero también pueden ser semiconductores y vidrios), caracterizados por el hecho de que luego de ser irradiado el sólido absorbe parte de la energía de radiación y esta energía se utiliza para promover un electrón de estados fundamentales a estados metaestables. Con el calentamiento, los electrones en estados metaestables vuelven a los estados fundamentales, emitiendo luz. Es la emisión de luz por estimulación térmica, conocida como termoluminiscencia (TL). Podemos utilizar la luz para estimular la emisión de luz por luz. Esto es luminiscencia ópticamente estimulada - OSL. Además, los detectores de termoluminiscencia o TLD son aquellos en los que previamente son excitados por calentamiento, y los detectores de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) son aquellos en los que previamente son excitados por la luz.

Por otro lado, existen otros tipos de instrumentos de radiación que se utilizan como

monitores de levantamiento; estos son los detectores llenos de gas. Por ejemplo, la cámara de ionización, Geiger-Müller y el contador proporcional son tipos de detectores llenos de gas. Según el diseño y el voltaje aplicado entre los dos electrodos en estos detectores, estos pueden trabajar en tres regiones diferentes llamadas región de ionización, región proporcional o región Geiger-Müller (GM). Además, los detectores de neutrones térmicos suelen estar recubiertos con un compuesto de boro dentro de la pared del contador, o también están llenos de un gas BF_3 . De esta forma, cuando un neutrón térmico interactúa con un núcleo ^{10}B provoca una reacción (n, α) , y las partículas α pueden detectarse por su interacción ionizante. El libro del OIEA titulado “*Radiation oncology physics: a handbook for teachers and students*” [7] muestra las principales ventajas y desventajas de los sistemas dosimétricos más utilizados.

1.1.1. Dosímetros de TL: características

Los materiales dosimétricos deben satisfacer ciertas características importantes para ser consideradas como un dosímetro TL adecuado. Entre los principales requisitos impuestos a estos materiales se encuentran los siguientes [8], [9]:

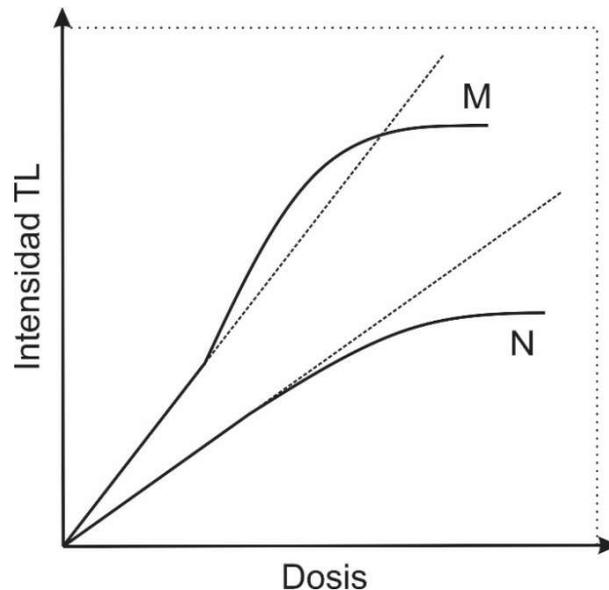


Figura 1.1: Respuestas TL características de dos materiales dosimétricos. La curva M muestra primero linealidad con la dosis, luego un comportamiento supralineal y finalmente llega a un estado de saturación. La curva N primero muestra una linealidad, luego un comportamiento sublineal y luego saturación a dosis más altas.

a. *Linealidad*. Cuando la intensidad de la señal termoluminiscente es lineal con la dosis

absorbida se le conoce como linealidad siendo esta una condición importante. Varios materiales utilizados como dosímetros de TL tienen un comportamiento lineal en ciertos rangos de dosis, generalmente en dosis bajas (μGy - Gy) y limitado por la superlinealidad y saturación (decaencia) de la intensidad de TL en dosis altas y ultra altas (kGy - MGy) como se muestra por la curva M en la figura 2.1. Otros materiales, sin embargo, después de mostrar linealidad con la dosis absorbida, entran en la región de sublinealidad y luego de saturación, como lo muestra la curva N en la figura 2.1. El intervalo en el que se utilizará el dosímetro está determinado por la dependencia de la dosis lineal. La figura 2.1 muestra las características de respuesta de dos materiales dosimétricos, M y N.

b. Alta sensibilidad. Una respuesta de intensidad TL elevada por unidad de dosis absorbida es otra condición importante. La alta sensibilidad es esencial para su uso en dosimetría personal y médica, así como en el control de la radiación ambiental. Es decir, los dosímetros TL deberían poder detectar dosis de radiación muy bajas del orden de μGy - mGy .

c. Dependencia energética. Dependencia de la respuesta TL de la energía de la radiación incidente. Los detectores TL suelen estar calibrados para un tipo de radiación y una determinada energía. Sin embargo, en la práctica, los dosímetros TL se utilizan en un rango más amplio de energía de radiación, y se debe tener en cuenta un sistema de corrección de la respuesta TL para el cálculo de la dosis. Idealmente, los materiales TL deberían ser independientes de la energía, pero a menudo la dependencia energética está presente en diferentes tipos de materiales TL, por lo que la corrección de energía debe incluirse en la determinación de la dosis absorbida.

d. Estabilidad y bajo 'fading'. Además de tener una baja dependencia de la respuesta de TL con la energía y una alta sensibilidad, los detectores de TLD deben presentar una buena estabilidad en la señal de TL. Es decir, es necesario evaluar la pérdida o no de la carga atrapada dentro del material cuando se exponen a la luz, tratamientos térmicos u otros medios (*low fading*). Mckeever ha mencionado que, para fines de dosimetría, es adecuado que el detector funcione con un pico de alrededor de $200 - 250\text{ }^\circ\text{C}$ de la curva de brillo TL. Por lo tanto, esta temperatura asegura que la profundidad de la trampa sea lo suficientemente grande ($E > kT$) y luego el vaciado de las trampas no sea significativo. Pero al mismo tiempo, esta trampa es lo suficientemente baja como para que la interferencia

de la señal de fondo del cuerpo negro sea insignificante [10], [11].

e. Características de la curva de emisión TL. Es conveniente obtener una curva de brillo TL con un pico aislado porque un gran número de picos en la curva TL complica el calentamiento de los dosímetros. V. Kortov [9] ha mencionado que un proceso de calentamiento de los dosímetros de TLD debería incluir un precalentamiento para el agotamiento de las trampas poco profundas y un recocido adicional a alta temperatura para el agotamiento de las trampas profundas. Además, los TLD deben ser mecánicamente fuertes, químicamente inertes y resistentes a altas radiaciones. La figura 2.2 muestra una curva de brillo típica del detector LiF: Mg, Ti compuesto por 5 picos con el pico prominente alrededor de 215 °C.

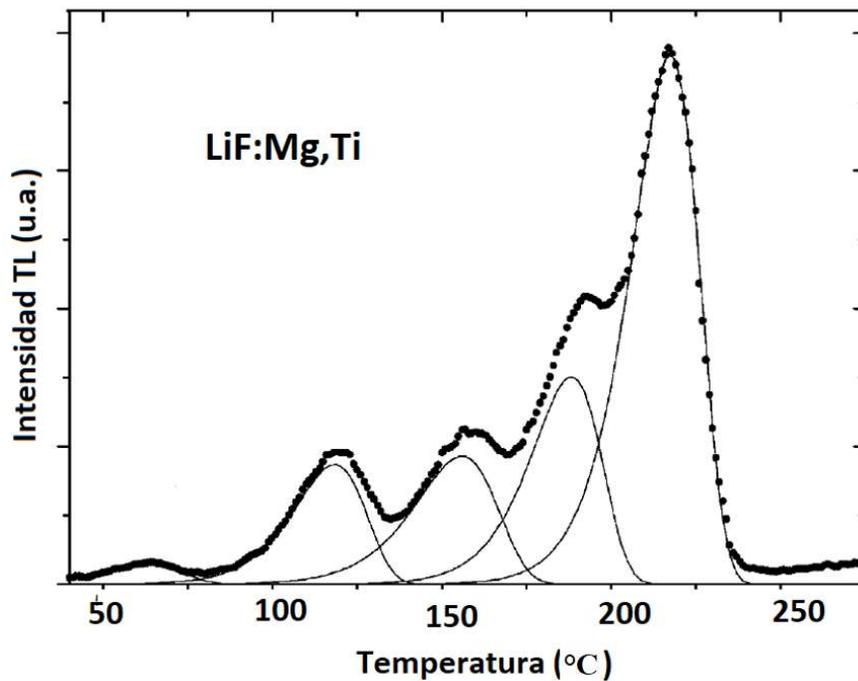


Figura 1.2: Curva de emisión TL del detector LiF: Mg,Ti usando una velocidad de calentamiento de 2 °C/s [12].

Problemática

El uso de la radiación ionizante en medicina y en la industria hace que se los sistemas de protección radiológica sean cada vez más sofisticadas para así salvaguardar la salud de los operarios y los pacientes que están expuestos a fuentes radiactivas. Una forma de monitorear la radiación que es absorbida por una persona (paciente y/o trabajador) es por medio de la dosimetría pasiva. Esto es el uso de dosímetros de radiación, como son los aquellos producidos por cristales iónicos, como el LiF, Al₂O₃, BeO, etc. En este trabajo vemos la posibilidad de producir un dosímetro de radiación ionizante basado en silicio y calcio, CaSiO₃. y ver sus propiedades termoluminiscentes y ópticas con el fin de ver su posible uso en dosimetría de radiación ionizantes. Así como también ver el efecto que produce un dopante externo como el Eu en su respuesta luminiscente.

Objetivos

- La producción de nuevos materiales TL sensibles a la radiación electromagnética, teniendo en cuenta su uso en dosimetría de altas dosis (dese Gy hasta kGy).
- Producción del silicato de calcio CaSiO₃ no dopado y dopado con Eu por el método de desvitrificación.
- Producción de pastillas de CaSiO₃ para su mejor manipulación.
- Análisis de los patrones de difracción de los materiales obtenidos.
- Investigar la respuesta TL del CaSiO₃, dopado o no, para una dosis de radiación gamma de 650 Gy.
- Estudio de las propiedades de absorción óptica de las pastillas de CaSiO₃ no dopado y dopado con Eu.

Hipótesis

Se ha sintetizado el material de Silicato de Calcio no dopado y dopado con Eu. Su producción en pastillas hará posible su mejor manejo al momento de la irradiación y lectura termoluminiscente. De esta manera se espera también que se obtenga la estructura cristalina de

CaSiO₃ con una sensibilidad a la radiación gamma. Medidas de termoluminiscencia y de absorción óptica será realizadas.

Capítulo 2

Minerales de silicato

Los ocho elementos más abundantes en la corteza terrestre por porcentaje en peso son oxígeno (47%), silicio (28%), aluminio (8,1%), hierro (5,0%), calcio (3,6%), sodio (2,8%), potasio (2,6%), magnesio (2,1%), otros (0,8%) [13]. Estos ocho elementos constituyen el 99.2% en peso y casi el 100% en volumen, siendo O y Si los dos elementos más abundantes que se unen para formar SiO₂, el componente más abundante de la corteza terrestre. Con lo anterior, la presencia de silicatos es predominante siendo aproximadamente que el 92% de la corteza terrestre está constituida por minerales de silicato [13], [14].

2.1. Tetraedro de SiO₄

La molécula básica que construye una estructura de cristal de silicato es el tetraedro SiO₄, como se muestra en la figura 2.1. Los átomos de oxígeno ocupan los vértices y el Si se encuentra en el centro. Dado que cada ion de oxígeno está en el estado -2 y el Si en el estado +4, un tetraedro aislado es [SiO₄]; sin embargo, en un mineral de silicato cada oxígeno comparte una carga negativa con un tetraedro vecino o con un catión presente, por lo tanto, cada tetraedro [SiO₄] es un ion negativo (carga -4).

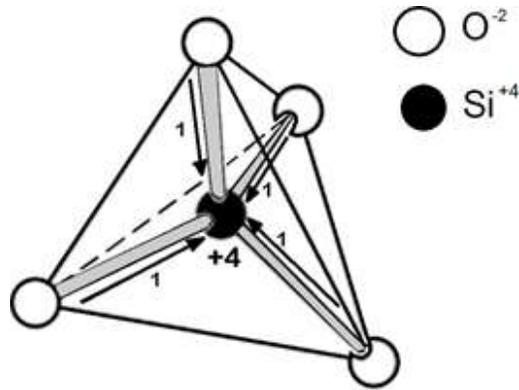


Figura 2.1: Tetraedro de $[\text{SiO}_4]$. El catión Si con carga +4 está unido a cada oxígeno de carga -2 dando como resultado un tetraedro $(\text{SiO}_4)^{-4}$. Adaptado de [15].

2.2 Clasificación de silicatos

La disposición del tetraedro de SiO_4 y la relación Si:O en la fórmula química del mineral de silicato dan lugar al criterio de clasificación utilizado en Mineralogía [13]. En esta clasificación, hay silicatos con anillos, cadenas, láminas y estructuras tridimensionales. Entre los grupos más conocidos tenemos los neosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos y los inosilicatos,

a) Neosilicatos (ortosilicatos)

Los neosilicatos, también conocidos como ortosilicatos, se caracterizan por la presencia de tetraedros de silicio aislados que no están unidos a través de iones de oxígeno compartidos con otros tetraedros de sílice en la estructura. Entonces, el tetraedro de SiO_4 está conectado por otro catión divalente que pueden incluir Fe^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} y Mn^{+2} , entre otros, como se muestra en la figura 2.2. La relación Si:O de dicho mineral es 1:4, lo que indica la existencia de un componente $(\text{SiO}_4)^{-4}$ e implica el tetraedro aislado.

b) Inosilicatos

El inosilicato es un tipo de mineral de silicato en el que los tetraedros de sílice, que están unidos por iones de oxígeno, forman cadenas unidimensionales de largo alcance. Según la formación de estos minerales, se pueden encontrar como estructuras de inosilicatos de cadena simple y de cadena doble como mostrado en la figura 2.3.

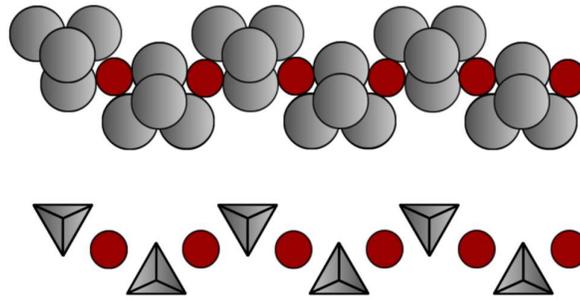


Figura 2.2: Estructura básica de neosilicato con tetraedros aislados unidos a otro átomo divalente en una coordinación de seis. Adaptado de [13].

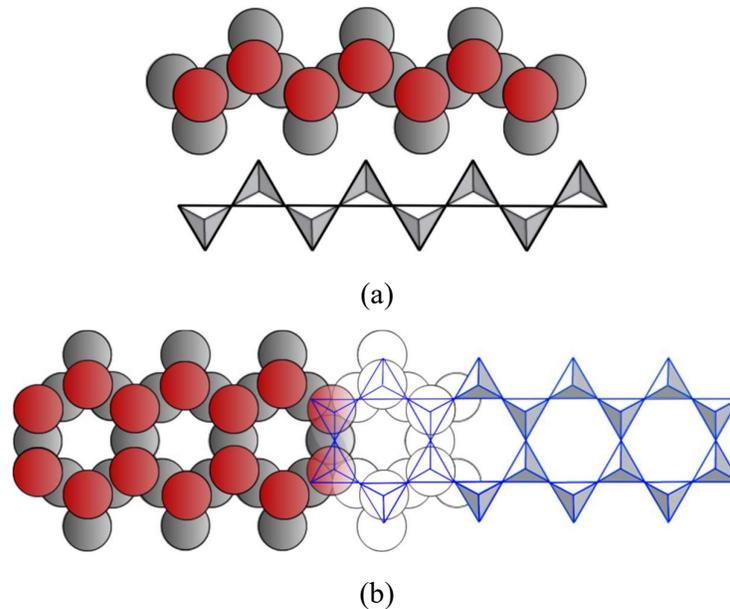


Figura 2.3: (a) Estructura de inosilicato monocatenario en piroxeno. (b) Estructura de silicato de doble cadena. Adaptado de [13].

2.2.1 Grupo piroxeno

Los miembros del grupo piroxeno son los minerales formadores de rocas más importantes. Los piroxenos suelen estar compuestos de silicatos de calcio, magnesio, hierro, aluminio, sodio y litio, que corresponden a la fórmula general $M''Si_2O_6$ y $M'M''Si_2O_6$. Los piroxenos incluyen minerales tanto ortorrómbicos como monoclinicos. Los orto-piroxenos consisten esencialmente en una serie química simple de minerales $(Mg,Fe)SiO_3$, en contraste con el grupo más grande de piroxenos monoclinicos que tienen un rango muy amplio de composición química, como el sistema de cuatro componentes $CaMgSi_2O_6 - CaFeSi_2O_6 - Mg_2Si_2O_6 - Fe_2Si_2O_6$ [16], [17].

Se describen los siguientes tipos de piroxenos:

- Enstatita; $Mg_2Si_2O_6$; ortorrómbico.
- Ferrosilita; $Fe_2Si_2O_6$; ortorrómbico.
- Diópsido; $CaMgSi_2O_6$; monoclinico.
- Aegirita; $NaFeSi_2O_6$; monoclinico.

Además, los siguientes minerales se clasificaron anteriormente como piroxenos (también conocidos como piroxenoides), sin embargo, se diferencian de los piroxenos en sus propiedades ópticas y cristalográficas, así como en su estructura.

- Wollastonita, $CaSiO_3$; triclinico.
- Rodonita; $MnSiO_3$; triclinico.
- Pectolita; $HNaCa_2(SiO_3)_3$; triclinico.

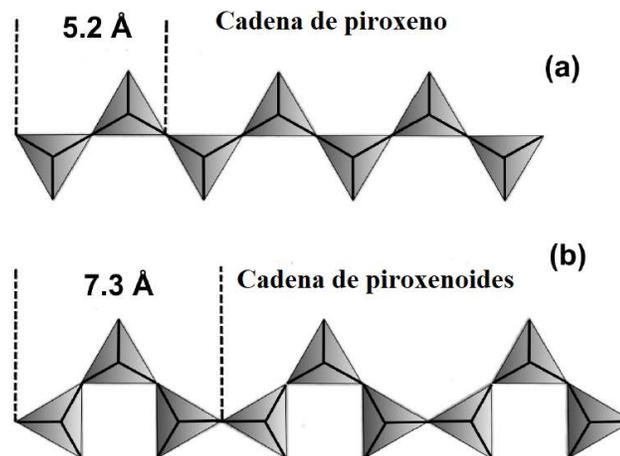


Figura 2.4: Comparación de las cadenas simples de SiO_4 en (a) piroxenos con periodicidad 2 (tetraedros) y (b) piroxenoides con periodicidad 3. Adaptado de [18].

Putnis [18] ha mostrado la periodicidad tanto en los grupos minerales piroxenos como en los piroxenoides. En los piroxenos, la periodicidad de la cadena es 2, es decir, después de cada dos tetraedros la cadena se repite. Por otro lado, en los piroxenoides se producen periodos de cadena más largos, como en la wollastonita $CaSiO_3$, donde la periodicidad es 3 (las cadenas se repiten cada tres tetraedros). La relación Si:O en estos silicatos monocatenarios es 1:3 con una carga neta de SiO_3^{2n-} . Estas cadenas están entrecruzadas por cationes, generalmente en sitios octaédricos [18]. La figura 2.4 muestra la comparación de las cadenas individuales de SiO_4 en piroxenos y piroxenoides.

2.3 El mineral de wollastonita CaSiO_3

La wollastonita es un metasilicato de calcio natural, CaSiO_3 , que lleva el nombre del químico y mineralogista inglés W. H. Wollaston [19]. Es un material interesante para el estudio en mineralogía ya sea en forma natural o sintética debido a sus diferentes politipos y polimorfos descritos en muchos estudios [17-31]. La wollastonita natural generalmente se encuentra en pequeñas cantidades en rocas ígneas alcalinas (por ejemplo, en piedra caliza granular cerca de contactos de granito) y está altamente contaminada con otros minerales como dióxido, calcita, dolomita, cuarzo, hedenbergita y granito. La wollastonita, CaSiO_3 , tiene la composición teórica 48.3% CaO y 51.7% SiO_2 pero en la naturaleza puede aparecer con alguna sustitución de calcio por hierro, manganeso o magnesio. El mineral puro de la wollastonita es blanco y acicular y en suspensión muestra una baja tasa de absorción de aceite y una alta alcalinidad [20].



Figura 2.5: Natural wollastonite, Natural Bridge, Diana Township, Lewis County, New York. Imagen obtenida de <http://www.johnbetts-fineminerals.com>.

La figura 2.5 muestra la wollastonita de Natural Bridge, Diana Township, Lewis County, New York. Este mineral se puede encontrar de forma natural en lugares donde ha habido una reacción entre la piedra caliza y la roca ígnea intrusiva. Algunas localidades son Csiklova (Rumania), Chiapas (México), California (EE.UU.), Pargas (Finlandia), Fuka (Japón) [17]. La wollastonita despertó el interés de muchas empresas productoras desde la década de 1950. Esto se debe a los muchos usos potenciales del mineral en la industria, principalmente en la industria de la cerámica, pintura, plástico, metalurgia, caucho y vidrio. En la industria cerámica, por ejemplo, se utiliza para mejorar la tenacidad y optimizar la estabilidad del color, en la industria de la pintura se utiliza ampliamente en los tipos de pintura empleados para revestimientos exteriores de casas, y en la industria metalúrgica, se utiliza para el refinamiento del acero [19, 32].

2.4. Wollastonita sintética

La producción de wollastonita sintética tiene sus inicios en la década de 1960 cuando recibió más interés por parte de las empresas de materiales. Este interés se debió a los problemas derivados de la variación en la calidad de la materia prima natural tradicional y la necesidad de mejorar los procesos tecnológicos de ahorro de energía [21]. Investigaciones anteriores de la *British Ceramic Research Association* en la década de 1960 para la producción de wollastonita sintética se realizaron a través de la reacción entre SiO_2 y CaO bastante puro con y sin un catalizador utilizado pedernal molido y carbonato de calcio. Después de eso, se utilizaron sin catalizador piedra caliza de Buxton, Derbyshire y arena de sílice de Oakamoor, Staffordshire, Inglaterra. El rendimiento de la reacción en estado sólido del metasilicato de calcio, ya sea en la forma de temperatura alta o baja, podría producirse ajustando las condiciones adecuadas para la presión y la temperatura. Las condiciones inadecuadas llevaron a la formación de ortosilicato de calcio o cristobalita. La wollastonita sintética era muy similar al mineral natural pero carecía de su forma cristalina acicular, siendo granular y friable [19].

Existen dos polimorfos de wollastonita, estos son, la forma de baja y alta temperatura. De acuerdo con la práctica mineralógica, estos se conocen como α - y β -wollastonita, respectivamente. Sin embargo, en la industria del cemento, la forma de baja temperatura se llama β -wollastonita y la forma de alta temperatura como α -wollastonita como la describe R. Andrews [19]. Magallanes-Perdomo et al. [23] han estudiado el proceso de desvitrificación y cristalización de wollastonita-fosfato tricálcico (W-TCP).

Este trabajo ha demostrado que en la fase de baja temperatura, la estructura cristalina de la wollastonita-2M comienza su formación a unos 1006 °C y desaparece totalmente a 1303 °C. Además, a aproximadamente 1185 °C se detecta la pseudowollastonita cristalina y crece continuamente hasta 1375 °C.

2.4.1 Polimorfismo y politipismo en wollastonita

El metasilicato de calcio (CaSiO_3) está representado por diferentes números de polimorfos y politipos [17, 22, 31]. Deer et al. [17], menciona tres modificaciones estructurales diferentes de wollastonita. Por un lado, el polimorfo de baja temperatura se divide en dos tipos, la wollastonita triclinica (1T) y la wollastonita monoclinica (2M), la última también conocida como parawollastonita (o α - CaSiO_3). Por otro lado, el polimorfo de alta temperatura es un ciclosilicato llamado pseudowollastonita (o β - CaSiO_3). El polimorfo de baja temperatura (estructura triclinica y monoclinica) existe por debajo de aproximadamente 1150 °C y contiene

cadena sencillas con una unidad de repetición de cadena de tres tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ como se muestra en la figura 2.6. Además, el polimorfo de pseudowollastonita es estable por encima de 1125 °C y se funde a aproximadamente 1550 °C [31] con una estructura que contiene anillos de tres silicatos $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$.

Deer et al. [17] ha clasificado los tipos de wollastonitas de acuerdo con los parámetros de red de la estructura cristalina. La tabla 2.1 muestra las constantes de célula unitaria a , b , c , α , β , γ ; grupo espacial y Z para los tres politipos de CaSiO_3 , estos son wollastonita-Tc (1T) con grupo espacial $P\bar{1}$, wollastonita-2M (2M) con grupo espacial $P2_1/a$ y pseudowollastonita (β - CaSiO_3). Además, Hesse [24] había informado de la estructura de la wollastonita-2M (parawollastonita) del Valle de la Muerte, California, como monoclinica con el grupo espacial $P2_1/a$, $a = 15.409$ (3), $b = 7.322$ (1), $c = 7.063$ (1) Å, $\beta = 95.30$ (2) ° y $Z = 4$.

Tabla 2.1: Parámetros de red del CaSiO_3 [17].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	Grupo espacial	Z
Wollastonita-Tc	7.94	7.32	7.07	90.03°	95.37°	103.43°	$P\bar{1}$	6
Wollastonita-2M	15.43	7.32	7.07	90°	95.40°	90°	$P2_1/a$	12
Pseudowollastonita	6.9	11.78	19.65	90°	90.30°	90°	$P1$ or $P\bar{1}$	24

Además de los politipos mencionados anteriormente, existen otros tipos de wollastonita clasificados según la disposición de su estructura cristalina. De esta forma, para describir la estructura de la wollastonita y su politipismo (1T, 2M, 3T, etc.), podemos seguir la notación utilizada por Henmi et al. [29, 30], que fue ampliamente utilizado por muchos autores [21-24, 31].

Como se mencionó anteriormente, el polimorfo de baja temperatura de la wollastonita está formado por un silicato de cadena única a lo largo del eje \mathbf{b} con una unidad de repetición de cadena de tres tetraedros $[\text{SiO}_4]$. Dos aristas de $[\text{CaO}_6]$ octaedros pertenecientes a la cadena de octaedros tienen la misma longitud que 3 tetraedros $[\text{SiO}_4]$ formando una cadena con una periodicidad de 3, que corre paralela a la columna octaédrica. Mazzucato et al. [22], explicó que estos silicatos monocatenarios están organizados en pares, es decir, una cadena relacionada con la inversión que representa una losa básica (100) de la estructura. Estas losas de estructura (100), una celda unitaria triclinica de espesor, son los módulos que se utilizan para construir las otras estructuras de wollastonita. Así, el politipismo en la wollastonita se produce por

diferentes secuencias de apilamiento de estas losas (100) a lo largo del eje **a**. Además, estas losas pueden apilarse en una posición continua con respecto a la anterior (T) o desplazarse por $b/2$ (G) como se muestra en la Figura 2.6.

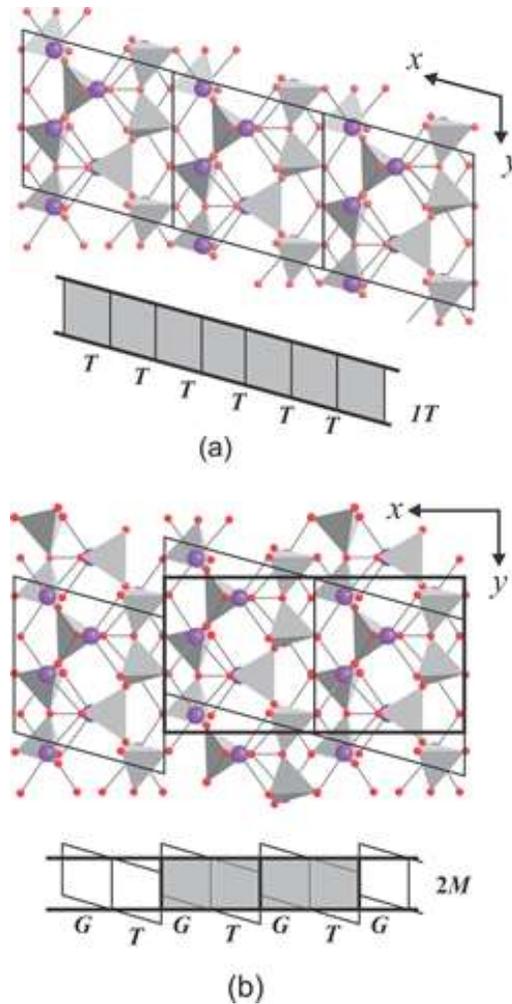


Figura 2.6: Estructura cristalina de wollastonita (a) y parawollastonita (b) a lo largo del eje **c**. Se muestran las secuencias de apilamiento de (100) losas para wollastonita y parawollastonita; las líneas gruesas indican las celdas unitarias. Adaptado de [31].

De esta forma, en la wollastonita triclinica, la disposición de las losas se repite continuamente con respecto a la celda anterior.

2.5 Pseudowollastonita (β -CaSiO₃)

Como se explicó anteriormente, la pseudowollastonita es el polimorfo de alta temperatura del CaSiO₃. Este polimorfo es estable por encima de 1125 °C y se funde a aproximadamente 1550 °C [31] con una estructura que contiene anillos de tres silicatos (Si₃O₉)₆⁻ (ciclosilicato). La

pseudowollastonita es un mineral raro en el entorno natural, a diferencia de la wollastonita 1T y 2M. Y. Seryotkin et al. [31] han mencionado la presencia de la pseudowollastonita natural de tres. Uno de ellos está ubicado en el rico campo petrolífero de Chilingar en Irán [33] y otros dos se encuentran en los llamados complejos de la Zona Moteada en Israel [34]. Actualmente, la wollastonita ha sido representada en la base de datos de minerales por sus especies sintéticas como CaSiO_3 , grupo espacial C2/c según Yang y Prewitt (1999) [27].

Yamanaka y Mori [26] han producido un cristal único de pseudowollastonita utilizando un flujo de CaCl_2 . La presencia de al menos tres politipos de estructuras de $\beta\text{-CaSiO}_3$ se encontró a partir de fotografías de precesión de rayos X. Los politipos de apilamiento desordenado de cuatro capas, y de seis capas fueron encontrados. La estructura del politipo de cuatro capas es la fase dominante con una celda unitaria triclinica y se resuelve en el grupo espacial $C\bar{1}$. La estructura del politipo de cuatro capas está formada por cuatro capas de octaedros de Ca y anillos ternarios de tres tetraedros de Si_3O_9 interpuestos entre las capas. Estos octaedros de Ca en una capa se comprimen en la dirección c, mientras que los tetraedros de los anillos se alargan en la misma dirección (dirección de apilamiento). Se ha indicado que el politipo de seis capas tiene una pseudosimetría C2/c y es probablemente isoestructural con SrGeO_3 . Finalmente, la estructura desordenada fue confirmada por rayas difusas a lo largo del eje c^* con la presencia de muchos politipos a lo largo del eje c [26].

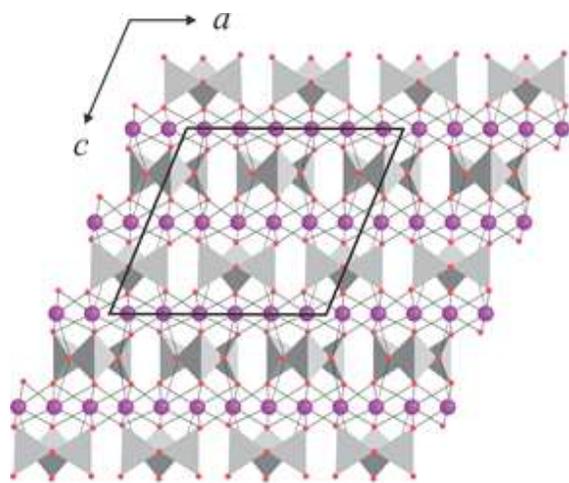
J. Ingrin (1993) [35] ha investigado el politipismo en pseudowollastonita policristalina sintética utilizando microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución (TEM y HRTEM). Ha encontrado tres politipos de 2, 4 y 6 capas que coexisten en una muestra en forma de laminillas paralelas a (001). Además, J. Ingrin ha demostrado que estas laminillas politípicas son estables incluso después de un recocido prolongado a temperaturas superiores a 1700 K (1427 °C), lo que podría estar indicando que el politipo de 4 capas reportado con mayor frecuencia no es el único politipo estable a altas temperaturas.

En 1999, Yang y Prewitt [27] produjeron un nuevo monocristal de alta calidad de pseudowollastonita. Un estudio de difracción de rayos X monocristalino reveló un cristal caracterizado por un politipo de cuatro capas con una simetría monoclinica C2/c en lugar de una simetría triclinica $C\bar{1}$ encontrada por Yamanaka y Mori [26], con parámetros de red: $a = 6.8394(5)$, $b = 11.8704(9)$, $c = 19.6313(7)$ Å, $\beta = 90.667(6)^\circ$ y $V = 1593.7(2)$ Å³. Las características básicas de la estructura de pseudowollastonita encontradas por Yang y Prewitt se caracterizaron por cuatro capas, cada una de las cuales está compuesta por una capa de anillos tetraédricos ternarios (Si_3O_9) y una capa de octaedros de Ca distorsionados como se muestra en

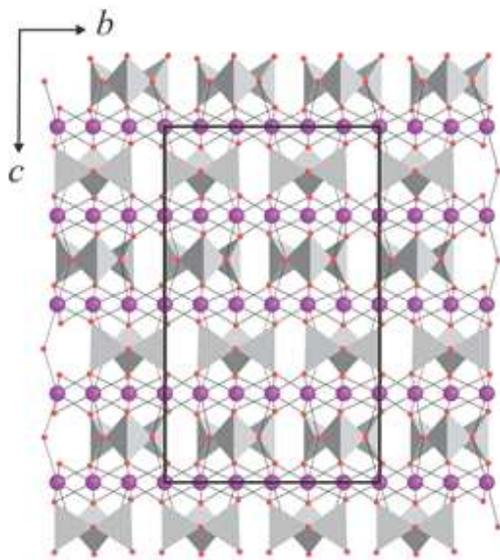
la figura 2.7 (b). Este octaedro bicapado distorsionado está formado por ocho átomos de O, seis de ellos en una disposición octaédrica y dos de átomos de O puente de los anillos de Si_3O_9 uno encima y otro debajo del octaedro. Las capas poliédricas de CaO_8 están comprimidas en la dirección (001), mientras que los anillos ternarios se alargan en la misma dirección [27].

Además, en 1999 Yang y Prewitt [28] produjeron la estructura cristalina de un politipo sintético de dos capas de pseudowollastonita CaSiO_3 determinada por datos de difracción de rayos X de cristal único. Han encontrado una estructura monoclinica con grupo espacial $C2/c$ y parámetros de celda unitaria: $a = 11.8322$ (6), $b = 6.8624$ (8), $c = 10.5297$ (5) Å, $\beta = 111.245$ (8)° y $V = 796.9$ (1) Å³. Este politipo de CaSiO_3 contiene dos capas unitarias paralelas a (001) en la celda unitaria **a**, la segunda capa de anillos ternarios se desplaza un sexto de la dimensión **a** con respecto a la primera capa de anillos ternarios como se muestra en la figura 2.7 (a).

En el caso de la estructura de cuatro capas, la primera y segunda capas de anillos ternarios se apilan directamente una encima de la otra. Se muestra un comportamiento similar con la tercera y cuarta capas donde la cuarta capa se encuentra directamente encima de la tercera capa. Además, la tercera capa de anillos ternarios está desplazada una sexta parte de la dimensión **b** con respecto a la segunda capa. En la figura 2.7 se observa que los ejes **a** y **b** en la estructura de dos capas están invertidos con respecto a los de la estructura de cuatro capas, mientras que los octaedros de CaO_6 están comprimidos en la dirección *c* en ambas estructuras, así como, el tetraedro de SiO_4 se alarga en la misma dirección [28]. Seryotkin et al. [31] han mostrado la comparación de la secuencia de apilamiento de capas de anillos (Si_3O_9) en politipos de pseudowollastonita de dos y cuatro capas, como se muestra en la figura 2.7, basándose en los estudios llevados a cabo por Yang y Prewitt.



(a)



(b)

Figura 2.7: Comparación de la secuencia de apilamiento de capas de anillos (Si_3O_9) en (a) politipos de pseudowollastonita de dos y (b) cuatro capas. Los ejes **a** y **b** en la estructura de dos capas están invertidos con respecto a los de la estructura de cuatro capas. Las esferas sólidas en violeta y rojo representan átomos de Ca y O respectivamente. Adaptado de [31].

Capítulo 3

Revisión teórica

3.1 La transición vítrea

La forma más común de producir vidrios es enfriar rápidamente un determinado compuesto en su punto de fusión. Este procedimiento permite alcanzar la estructura del vidrio antes de que tenga tiempo de ocurrir la cristalización. Para mayor precisión de este estudio, se considerará una variable termodinámica, como el volumen específico V en función de la temperatura.

J. Zarzycki [36] ha introducido la definición de la temperatura de transición vítrea T_g . Demostró que en un líquido (L) a temperatura elevada, la disminución de la temperatura provoca primero una contracción. En este enfriamiento, cuando se alcanza el punto de solidificación (o congelación) T_f , pueden ocurrir dos fenómenos. Primero, la cristalización con una discontinuidad ΔV_f (contracción) como se muestra en la curva C en el punto T_f de la figura 3.1. En segundo lugar, el líquido entra en un estado sobre-enfriado (SL) siguiendo la misma curva continua e ignorando la temperatura de T_f como se muestra en la curva (SL) de la figura 3.1. En la primera etapa, a medida que la temperatura disminuye, el sólido cristalino se contrae nuevamente y la pendiente de esta nueva curva, por debajo de T_f , es menor que la de la curva inicial L (aproximadamente $1/3$). En el segundo caso, el descenso de temperatura produce una contracción del líquido sobre-enfriado (SL) pero con la misma pendiente que la de la curva inicial (L) hacia una determinada temperatura T_g . Después de eso, la pendiente de la curva disminuye a un valor cercano al del sólido cristalino. Esta ruptura en la curva de enfriamiento a la temperatura T_g es la transición de un líquido sobre-enfriado a un vidrio. T_g se conoce como temperatura de transición. La tabla 3.1 enumera los valores experimentales de la temperatura media de transición vítrea T_g de algunos compuestos [36].

Tabla 3.1: Valores medios de la temperatura de transición vítrea T_g (K)

Materiales	T_g (K)
SiO ₂	1500 - 2000
Na ₂ O-CaO-SiO ₂ (vidrio)	800 - 820
B ₂ O ₃	470 - 530
Se	302 - 308
Glicerol	180 - 190

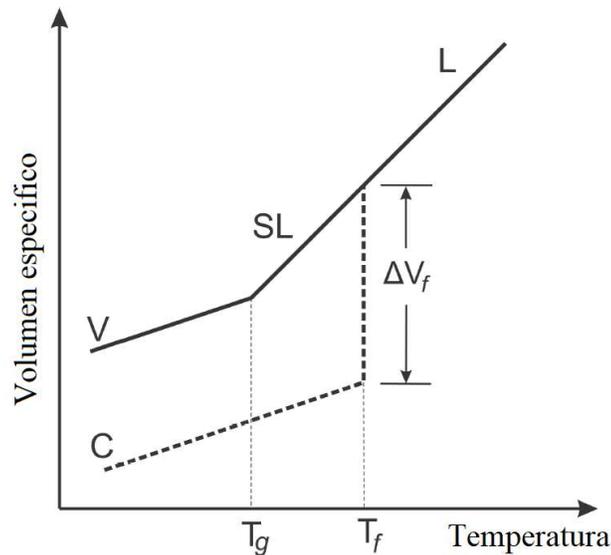


Figura 3.1. Variación del volumen específico con la temperatura. L: líquido, SL: líquido sobreenfriado, C: cristal, V: vidrio. Después de [36].

3.1.2 Proceso de desvitrificación

Como se mencionó anteriormente cuando un material, en el punto de fusión, es seguido por un enfriamiento suficientemente rápido, alcanza la temperatura $T_g < T_f$, se obtiene un vidrio. Por otro lado, si el compuesto se enfría lentamente, la cristalización tiene lugar con la formación de cristales en todo el volumen. Para entrar en más detalle, describiremos los mecanismos y condiciones de cristalización.

3.1.3. Mecanismos de cristalización

En la cristalización de una fase de compuesto homogéneo, la primera observación experimental es el hecho de que la cristalización no es una transformación que ocurre en todo el volumen al mismo tiempo. Hay centros iniciales y discretos donde la cristalización se extiende gradualmente. Este proceso pasa por las siguientes etapas:

Nucleación: el estado de nucleación se refiere a la formación de aglomeraciones (grupos o moléculas) como puntos de partida para el desarrollo de regiones ordenadas. Estas aglomeraciones se denominan embriones, que se forman y desaparecen debido a la fluctuación estructural producida por la agitación térmica.

El enfriamiento gradual: eventualmente favorece la formación y crecimiento de los embriones, dando lugar a la cristalización. Se puede demostrar que un embrión debe tener una dimensión crítica para ser considerado como un punto de partida para entrar en la fase de cristalización. En esta etapa, el embrión se convierte en el núcleo de cristalización. Además, la nucleación se considera homogénea cuando ocurre de manera completamente aleatoria y la condición para este proceso es que todos los elementos de volumen de la fase inicial deben ser estructural, química y energéticamente idénticos. Esta condición implica que todo el volumen sea químicamente homogéneo sin imperfecciones estructurales. Aunque en la práctica esto no es posible porque la superficie del líquido y las paredes del crisol que soportan este compuesto son, por razones obvias, imperfecciones. Además, incluso a partir de compuestos químicamente bastante puros, es inevitable que de hecho haya impurezas. Todas estas imperfecciones sirven como sitios de nucleación ya que la energía de activación de la formación es menor que en un medio completamente homogéneo. La nucleación de impurezas se llama nucleación heterogénea. Sin embargo, dado que la nucleación homogénea es un caso ideal, inicialmente se puede estudiar de manera teórica.

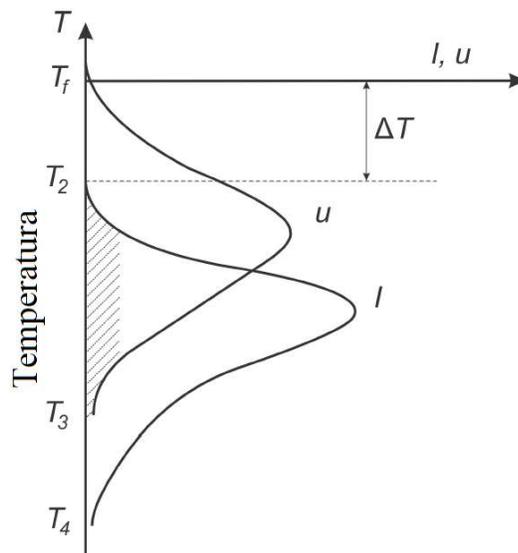


Figura. 3.2: Tasa de nucleación I y tasa de crecimiento u en función de la temperatura. Se produce una cristalización total en la región sombreada. Adaptado [36].

3.2. La estructura cristalina de los minerales

3.2.1. Unión en estructuras cristalinas

Los enlaces en las estructuras cristalinas están determinados por enlaces químicos, es decir, los mecanismos o fuerzas que mantienen unidos a los átomos en minerales y rocas. La naturaleza de estos enlaces se caracteriza por la configuración electrónica de los elementos que se unen para formar el material. Como consecuencia, estos enlaces influyen en las propiedades y el comportamiento de los materiales terrestres, como minerales y rocas.

A un nivel simple de discusión, es posible mencionar tres tipos de enlaces que ocurren en los minerales, definidos en términos de la distribución de electrones de valencia. Otros tipos de enlaces incluyen van der Waals y enlaces de hidrógeno. Vale la pena explicar algunas definiciones importantes que se mencionarán más adelante. Por ejemplo, la primera energía de ionización es la cantidad de energía necesaria para eliminar un electrón de la nube de electrones; de la misma forma, la segunda energía de ionización es la cantidad necesaria para eliminar un segundo electrón y así sucesivamente. Además, otro concepto útil es la electronegatividad (En). Esta es una medida empírica que expresa la tendencia de un elemento a atraer electrones cuando los átomos se unen. Los elementos altamente electronegativos ($En > 3.0$) tienen una fuerte tendencia a convertirse en aniones durante la unión (muchos elementos pertenecen al grupo VI-A y VII-A de la tabla periódica).

- a. Enlaces iónicos.** También se llama enlace electrostático. Este tipo de enlace ocurre cuando un átomo metálico (por ejemplo, las columnas 1 y 2 de la tabla periódica) se une con un átomo no metálico. Los átomos metálicos ceden sus electrones de valencia a los átomos no metálicos que los capturan. En este proceso de intercambio de electrones, el átomo metálico que pierde los electrones alcanza la carga positiva y se conoce como ión positivo, mientras que el átomo no metálico que gana los electrones alcanza la carga negativa y se denomina ión negativo. Ambos átomos desarrollan una configuración electrónica estable de elementos nobles. Debido a que las partículas de carga opuesta se atraen entre sí, los cationes y aniones se mantienen unidos por la energía electrostática. El ejemplo más común citado de enlace iónico es el que existe entre los iones sodio (Na^{+1}) y cloruro (Cl^{-1}) en el mineral halita ($NaCl$).
- b. Enlaces covalentes** (que comparten electrones). El enlace covalente se produce cuando los átomos no metálicos se unen con otros átomos no metálicos. Los elementos involucrados en un enlace covalente son electronegativos (a la derecha de la tabla periódica que son no

metales). Cada uno de ellos tiende a atraer electrones; ninguno los abandona fácilmente debido a sus altos potenciales de primera ionización y afinidades electrónicas [13]. En el enlace covalente, los átomos involucrados comparten electrones de valencia (por lo tanto, covalentes). En este proceso de intercambio, cada átomo gana los electrones necesarios para lograr una configuración electrónica estable en su nivel cuántico principal más alto.

c. Enlaces metálicos. Este tipo de enlace se forma cuando los átomos metálicos se unen con otro átomo metálico. Los átomos metálicos tienen bajas energías de primera ionización y bajas electronegatividades. Por estas razones, no tienden a retener fuertemente sus electrones de valencia. En consecuencia, cada átomo libera electrones de valencia para lograr una configuración electrónica estable. Estos electrones de valencia liberados pueden moverse libremente como parte de un "mar" de electrones que proporciona un "pegamento" cohesivo que mantiene unidos los iones positivos. Como resultado, las estructuras metálicas presentan una alta conductividad eléctrica [18].

3.2.2. Red cristalina

En la descripción de cualquier estructura cristalina, un concepto fundamental a considerar es la red de Bravais. En primer lugar, una red se define en general como una disposición regular discreta pero infinita de puntos (sitios de red) en un espacio vectorial. De esta manera, la red de Bravais es el tipo de red distintivo que, cuando se repite, puede llenar todo el espacio. W. Ashcroft y N. Mermin [37] dan dos definiciones equivalentes de redes de Bravais:

- (a) Una red de Bravais es una matriz infinita de puntos discretos con una disposición y orientación que parece exactamente la misma, desde cualquiera de los puntos que se vea la matriz.
- (b) Una red de Bravais tridimensional consta de todos los puntos con vectores de posición \mathbf{R} de la forma: $\mathbf{R} = n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \cdot \mathbf{a}_3$. Donde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , y \mathbf{a}_3 son tres vectores cualesquiera, no todos en el mismo plano, y n_1 , n_2 , y n_3 abarcan todos los valores integrales.

3.2.3. Cristal iónico

En los cristales iónicos, la red cristalina se forma alternando iones positivos y negativos, como resultado de la transferencia de un electrón (o más) de un tipo de átomo a otro a través de un enlace iónico, como se explicó anteriormente. La estabilidad de la red cristalina se mantiene mediante la atracción electrostática entre los iones involucrados, como los iones Na^+ y Cl^- en

la molécula de NaCl (cloruro de sodio) o en los iones Li^+ y F^- en la molécula de LiF (fluoruro de litio). La figura 3.3 muestra la estructura cristalina del cloruro de sodio. K. Hefferan y J. O'Brien [13] han mencionado las principales características de los cristales con enlaces iónicos, que se muestran a continuación:

1. Dureza variable.
2. Quebradizo a temperatura ambiente.
3. Bastante soluble en sustancias polares (como agua).
4. Temperaturas de fusión intermedias.
5. No absorben mucha luz, produciendo minerales translúcidos a transparentes con colores claros y brillo vítreo a subvítreo en cristales macroscópicos.

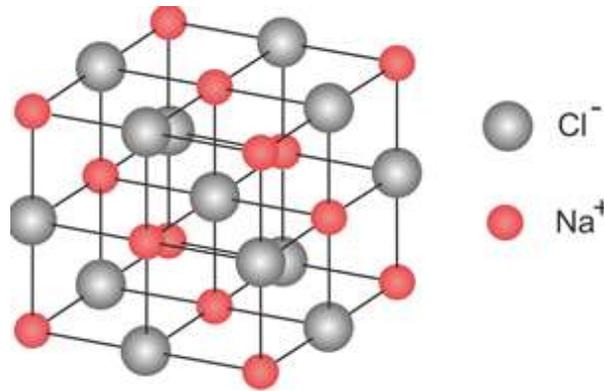


Figura 3.3: Estructura cristalina del cloruro de sodio. El ion Na^+ está representado por bolas rojas y el Cl^- por bolas negras.

3.2.4. Banda de energía

Un cristal de iones es un sólido aislante formado por iones positivos y negativos, que se derivan de las fuerzas de Coulomb. Estos iones positivos y negativos se distribuyen periódicamente en el espacio como se muestra en la figura 3.5. Una consecuencia de este hecho es la distribución de todos los electrones en el cristal. En principio, si resolvemos la ecuación de Schrödinger de este cristal ideal, deberíamos demostrar que las posibles energías de los electrones se distribuyen en bandas, pero esta es una tarea complicada. Por ello, consideramos situaciones sencillas, en las que en esta aproximación se puede observar la formación de bandas.

En el modelo de electrones libres los valores de energía permitidos se distribuyen esencialmente de forma continua desde cero hasta el infinito. Suponiendo que el electrón está confinado en un cubo de lado L , las energías permitidas son (energías permitidas según la solución de la ecuación de

Schrödinger):

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K} \quad (3.1)$$

donde m es la masa de un electrón, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h es la constante de Planck y \mathbf{K} es el vector de onda. Para las condiciones de contorno periódicas en un cubo de lado L y volumen V , los valores posibles de k_x , k_y , k_z son:

$$k_x = k_y = k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (3.2)$$

Las funciones de onda de electrones libres son de la forma

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.3)$$

donde \mathbf{r} es el vector de posición. Estas funciones de onda representan ondas en movimiento y llevan un impulso $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Esta onda, similar a la onda de rayos X que se propaga a través de una distribución periódica de átomos, sufre la llamada reflexión de Bragg, lo que conduce a una discontinuidad en energía, esto es, una banda gap. Este gap ocurre cada vez que el vector de onda \mathbf{k} experimenta la condición de Bragg:

$$(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2 \quad (3.4)$$

en una dimensión esto se convierte en:

$$k = \pm \frac{1}{2} \mathbf{G} = \pm \frac{n\pi}{a} \quad (3.5)$$

donde $\mathbf{G} = 2\pi n/a$ es el correspondiente vector de la red recíproca y n es un número entero. Las primeras reflexiones y el primer gap de energía ocurren en $k = \pm \pi/a$ y la onda reflejada en la red lineal interfiere constructivamente con la onda reflejada por el átomo vecino. La región en el espacio \mathbf{k} entre $-\pi/a$ y π/a es la denominada primera zona de Brillouin de esta red [38]. En $k = \pm \pi/a$ las funciones de onda no son ondas en movimiento, sino ondas estacionarias. Veamos cómo sucede esto. A partir de dos ondas viajeras es posible formar dos ondas estacionarias diferentes:

$$\exp(\pm i\pi x/a) = \sin(\pi x/a) \pm i \cos(\pi x/a) \quad (3.6)$$

siendo las ondas estacionarias:

$$\psi(+)= \exp(i\pi x/a) + \exp(-i\pi x/a) = 2 \cos(\pi x/a) \quad (3.7)$$

$$\psi(-) = \exp(i\pi x/a) - \exp(-i\pi x/a) = 2i \sin(\pi x/a) \quad (3.8)$$

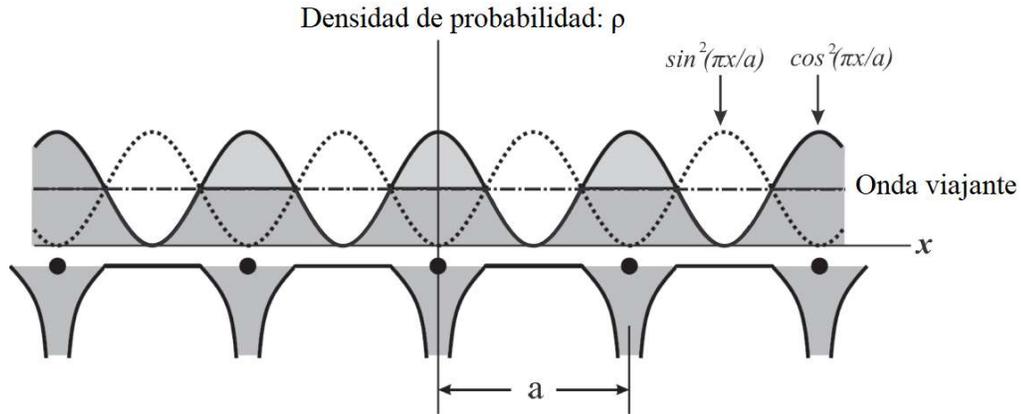


Figura 3.4: En la parte superior se muestran los componentes $\cos^2(\pi x/a)$ y $\sin^2(\pi x/a)$, para la función de onda en $k = \pm\pi/a$, que son proporcionales a la densidad de probabilidad $\psi(+)$ y $\psi(-)$ respectivamente. En la parte inferior se muestra el potencial ejercido por una disposición unidimensional de átomos con parámetro de red a . Adaptado de [38].

donde las ondas etiquetadas como (+) y (-) indican si las ondas son simétricas (+) o antisimétricas (-), y el cuadrado de la parte real se muestra en la figura 3.4. La densidad de probabilidad ρ de una partícula es $\psi * \psi = |\psi|^2$. En este caso, para la onda viajera $\exp(ikx)$, tenemos una densidad de probabilidad constante, es decir, $\rho = \exp(-ikx) \cdot \exp(+ikx) = 1$. La densidad de probabilidad no es constante en ondas estacionarias, que son combinaciones lineales de ondas planas. De hecho, en el caso de $\psi(+)$ = $2\cos(\pi x/a)$, tenemos $\rho(+)$ = $|\psi(+)|^2 \cdot a \cdot \cos^2(\pi x/a)$. De la misma manera para la otra onda estacionaria $\psi(-)$ = $2\sin(\pi x/a)$ la densidad de probabilidad es $\rho(-)$ = $|\psi(-)|^2 \cdot a \cdot \sin^2(\pi x/a)$. En la parte inferior de la figura 3.4, la energía potencial electrostática de un electrón en el campo de iones positivos de una red monoatómica lineal es representada.

La onda viajera $\exp(ikx)$ distribuye los electrones a lo largo de la línea horizontal como se muestra en la figura 3.4. La onda $\psi(-)$ distribuye los electrones en el espacio intermedio entre dos iones, elevando así la energía potencial en comparación con la vista por una onda viajera. Mientras que la onda $\psi(+)$ tiene un máximo en la posición del ion, lo que reduce la energía potencial en comparación con la energía potencial promedio vista por una onda viajera. La diferencia entre las energías de $\psi(-)$ y $\psi(+)$, E_g , es el ancho de energía de la banda prohibida (*bandgap*). Justo debajo del gap de energía en los puntos A en la figura 3.5, la función de onda es $\psi(+)$, y justo encima del gap en los puntos B, la función de onda es $\psi(-)$. La solución de la ecuación de Schrödinger del electrón libre en un potencial periódico muestra la aparición de E_g . Para ello se utilizan funciones

de Bloch, pero este procedimiento no se presentará en este trabajo. Se puede ver más información sobre esta demostración en el libro de C. Kittel [38], capítulo 7.

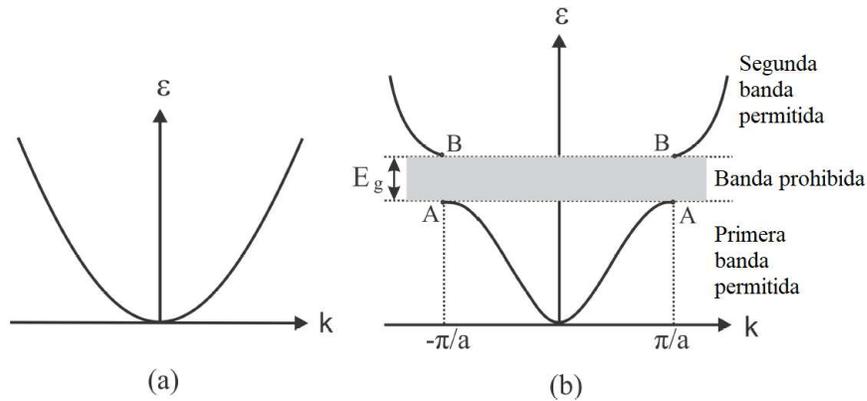


Figura 3.5: (a) Curva de energía $\epsilon(k)$ para el modelo de electrones libres. (b) Curva de energía $\epsilon(k)$ para un electrón en una red lineal monoatómica de constante de red a . El gap de energía E_g que se muestra en la figura es asociada con la primera reflexión de Bragg en $k = \pm \pi/a$. Otros gaps se encuentran a energías más altas a $\pm n\pi/a$. Adaptado de [38].

3.2.5. Cristales reales

Casi todos los cristales reales contienen impurezas o imperfecciones, en su estructura, también conocidas como defectos cristalinos. Estos defectos cristalinos son responsables de la variación en la composición y estructura mineral del cristal ideal, así como de causar efectos profundos sobre las propiedades del material cristalino. Por lo general, los defectos de los cristales se clasifican según sus dimensiones como defectos puntuales y lineales. En este trabajo, solo nos interesan los defectos puntuales. Los defectos puntuales no tienen una extensión de largo alcance porque involucran átomos individuales. Cuando estos defectos puntuales provienen de la propia red cristalina, se denominan intrínsecos; y cuando son causados por átomos extraños al cristal, estos defectos se consideran extrínsecos y se denominan impurezas.

Por otro lado, en estructuras minerales complejas, la naturaleza de los defectos puntuales no se comprende bien. De esta manera, Putnis [18] ha explicado la naturaleza de dos principales defectos puntuales presentes en compuestos simples como los haluros, por ejemplo, NaCl y AgCl. El primer caso es aquel en el que un sitio catiónico vacante en una estructura se equilibra con un sitio aniónico vacante para mantener la neutralidad eléctrica. Es decir, las vacantes pueden aparecer en pares en la estructura cristalina, manteniendo así la neutralidad eléctrica del cristal. Este par de vacantes se denomina defecto de Schottky. La figura 3.6 (a) muestra un diagrama esquemático,

para el caso del NaCl. El otro posible tipo de defecto puntual ocurre cuando un átomo se mueve de su sitio original, dejando un espacio vacío, ocupando un sitio intersticial alternativo (los espacios entre los sitios estructurales) que generalmente está vacío. Esto se conoce como un defecto de Frenkel que no afecta el equilibrio de carga general ni la estequiometría, de la misma manera que el defecto de Schottky. La figura 3.6 (b) muestra una representación esquemática de un defecto de Frenkel en AgCl (estructura similar al NaCl). Estos tipos de defectos puntuales, Schottky y Frenkel, se denominan defectos intrínsecos ya que su número está controlado por propiedades intrínsecas de la estructura, relacionadas con el tamaño de las fuerzas interatómicas [18].

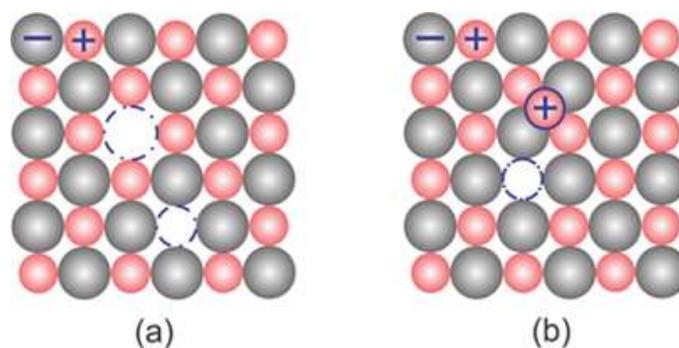


Figura 3.6: Diagrama esquemático de los defectos (a) Schottky y (b) Frenkel en las estructuras cristalinas. Adaptado de [18].

3.2.6. Niveles de energía en la banda prohibida

En este punto, es importante describir la definición vacancia o hueco (*hole* en inglés), teniendo en cuenta las estructuras de la banda de electrones en un sólido y considerando un electrón de la banda de valencia que se excita hacia la banda de conducción dejando una deficiencia de electrones en la banda de valencia. Esta deficiencia de electrones se llama “vacancia” o “hueco”. El electrón en la banda de conducción puede moverse libremente bajo la acción de un campo aplicado hacia la dirección del ánodo debido a su carga negativa. De la misma manera, la vacancia en la banda de valencia puede moverse libremente bajo la acción de un campo, pero se mueve hacia el cátodo debido al comportamiento de carga positiva de la vacancia. Esta carga positiva es igual en magnitud a la carga negativa del electrón. En realidad, la vacancias en sí no hace el movimiento, son los electrones que se mueven hacia el ánodo en la banda de valencia los que producen este efecto de mover los agujeros hacia el cátodo [39].

Los niveles de energía, en la banda prohibida, creados por los defectos se denominan trampas de

electrones y vacancias, ya que pueden capturar electrones o vacancias. Por lo general, las trampas cargadas (electrón o vacancia) se denominan centros. A temperatura de cero absoluto, la banda prohibida se divide a la mitad por el nivel de energía de Fermi (EF). El nivel de energía de Fermi es el término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de los electrones a la temperatura del cero absoluto. Las trampas de electrones están ubicadas entre EF y la banda de conducción, y las trampas de vacancias entre EF y la banda de valencia. Aquí, el término "trampa" se adopta como el nivel de energía en la banda prohibida capaz de capturar una carga positiva o negativa. Los electrones y vacancias en esta representación de banda de energía pueden realizar transiciones entre la banda de valencia, la banda de conducción, trampas de electrones y vacancias. Mckeever [8] ha descrito las transiciones electrónicas comunes en los aislantes cristalinos. La figura 3.7 muestra estas transiciones.

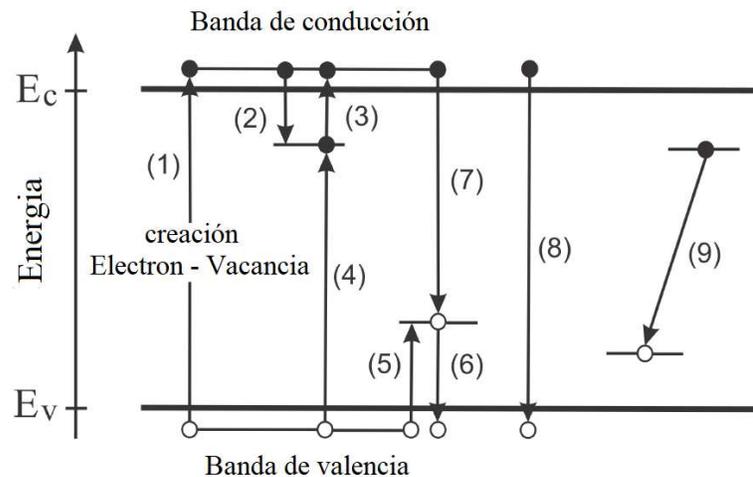


Figura 3.7: Representación de las transiciones de electrones (●) y vacancias (○) entre los niveles de energía permitidos en un cristal aislante. Después de [8].

- (a) Proceso de ionización: cuando un electrón de la banda de valencia recibe suficiente energía de una fuente externa para que pueda ser liberado en la banda de conducción (1). Esta ionización crea pares libres de electrón-vacancia, es decir, por cada electrón libre en la banda de conducción, queda una vacancia libre en la banda de valencia.
- (b) El electrón en la banda de conducción y/o la vacancia en la banda de valencia se mueven libremente hasta que lo atrapa una trampa de electrones y/o una trampa de vacancias. (2) y (5).
- (c) Estos electrones y/o vacancias atrapadas pueden liberarse de sus trampas hacia la banda de conducción y/o la banda de valencia mediante calentamiento o excitación óptica. (3) y (6). Después de eso, una vez más son libres de moverse a través del cristal.

(d) Además, los electrones libres en la banda de conducción y las vacancias en la banda de valencia pueden realizar una transición de recombinación. Es decir, pueden recombinarse con una carga de signo opuesto, ya sea directa (8) o indirectamente (4 y 7), cuando se emite un fotón. La trampa de agujeros, en este caso, se llama centro de recombinación.

(e) Un tipo de transición (9) sin pasar por la banda de conducción (o banda de valencia) es un tipo de transición de centro a centro. Este tipo de transición es normalmente radiactiva, es decir, se produce la emisión de fotones. Los materiales dopados con tierras raras exhiben este tipo de recombinación.

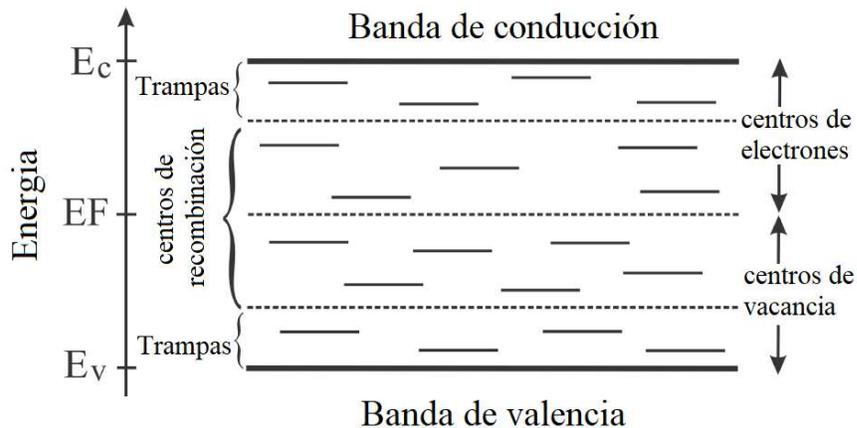


Figura 3.8: Niveles de energía en un aislante en cero absoluto. Los niveles por debajo de E_F están llenos de electrones, mientras que los de arriba están vacíos. Después de [14].

El esquema, que se muestra en la figura 3.8 muestra los centros de recombinación, que son las trampas más cercanas a E_F . Mientras que las trampas en sí son las más cercanas a los bordes de las bandas de conducción y valencia [8].

3.2.7 Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno que se manifiesta en algunos materiales que tienen la capacidad de emitir luz después de una irradiación previa. Es decir, parte de esta energía, procedente de la irradiación, puede ser absorbida por el material y reemitida en forma de luz. La longitud de onda de la luz emitida es característica del material luminiscente y no de la radiación incidente. Los estudios del fenómeno luminiscente están relacionados con la emisión de luz en la región visible, pero pueden estar presentes otras longitudes de onda en el espectro de emisión del material, como el ultravioleta y el infrarrojo. Se han nombrado diferentes tipos de fenómenos de luminiscencia según el tipo de radiación utilizada. Por

ejemplo, fotoluminiscencia (excitación por luz óptica o ultravioleta), catodoluminiscencia (haz de electrones) y radioluminiscencia (radiación γ , partículas β , rayos X, etc.). El fenómeno de luminiscencia se puede caracterizar por el intervalo de tiempo entre la excitación (absorción de energía) y la emisión de luz: τ .

Para $\tau < 10^{-8}$ s, el fenómeno se clasifica como fluorescencia y para $\tau > 10^{-8}$ s se clasifica como fosforescencia. La termoluminiscencia se caracteriza entre minutos $< \tau < 4.6 \times 10^9$ años [8]. Sin embargo, existe una mejor manera de distinguir los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia, que es mediante el estudio del efecto de la temperatura sobre la disminución de la luminiscencia [8]. Por esta razón, consideramos un nivel de energía que se refiere al estado fundamental de un electrón (g) y un nivel de energía que se refiere al estado excitado (e), como se muestra en la figura 3.9 a. En la fluorescencia, la emisión de luz se produce cuando el electrón se excita desde el estado fundamental (g) al estado excitado (e) (transición i) y, posteriormente, este electrón vuelve al nivel de energía fundamental g (transición ii). Por otro lado, la transición del estado excitado (e) al estado fundamental (g) (transición ii) puede no ocurrir directamente, es decir, el electrón queda atrapado en un estado intermedio metaestable (m) (en la brecha de energía prohibida entre (e) y (g)) como se muestra en la figura 3.9 b.

El electrón permanecerá en este estado (m) hasta que reciba suficiente energía E para regresar al estado excitado (e) y luego al estado fundamental (g) emitiendo luz (Figura 3.9 b). Este proceso se llama fosforescencia y el retraso observado está representado por el tiempo que el electrón pasa en la trampa de electrones m. El tiempo medio de permanencia en la trampa a la temperatura T viene dado por (ecuación de Arrhenius) [14]:

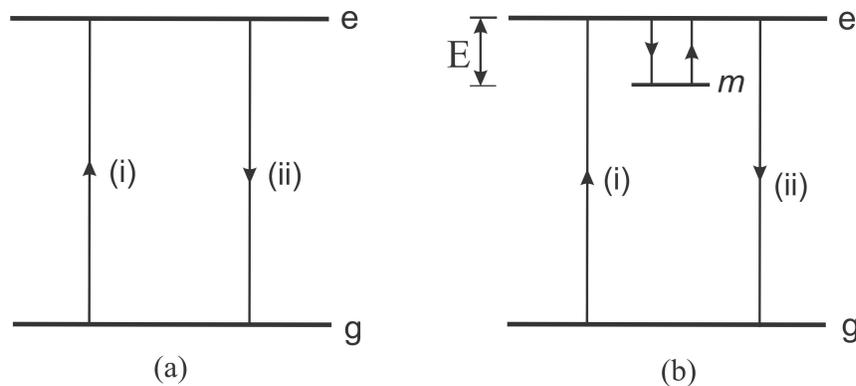


Figura 3.9: Transición energética involucrada en los procesos (a) fluorescencia y (b) fosforescencia. Después de [8].

$$\tau = s^{-1} \exp(E/kT) \quad (3.9)$$

donde s es una constante (s^{-1}), k es la constante de Boltzmann ($eV \cdot K^{-1}$) y E (eV) es la separación de energía entre los niveles (m) y (e).

Además, si consideramos una distribución de energías de Boltzmann, la probabilidad p por unidad de tiempo de que un electrón escapa del nivel metaestable m (trampa) a una temperatura dada T viene dada por:

$$p = s \cdot \exp(-E/kT) \quad (3.10)$$

3.3 Termoluminiscencia (TL)

El fenómeno de termoluminiscencia (TL) o, más detalladamente, luminiscencia estimulada térmicamente, es la emisión de luz por estimulación térmica. La TL se caracteriza por la emisión de luz por calentamiento de aislantes o semiconductores. Previamente el material debe ser sometido a radiación ionizante almacenando energía. Para explicar este fenómeno usaremos la representación de transición de electrones que se muestra en la figura 3.7. Cuando la radiación ionizante incide en el material, transfiere suficiente energía a los electrones para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción por efecto fotoeléctrico o efecto Compton, donde se mueven libremente. Finalmente, los electrones quedan atrapados en la banda prohibida (en trampas). Estas trampas se caracterizan por la energía E , medida desde la parte inferior de la banda de conducción hasta la trampa. La estabilidad de la carga atrapada depende de la profundidad E de la trampa. Después del salto del electrón a la banda de conducción, se produce una *vacancia* en la banda de valencia. Esta *vacancia* se mueve libremente en la banda de valencia, pero si no se recombina casi inmediatamente con un electrón, puede ser capturado por una trampa de *vacancias* cuya profundidad se mide desde la parte superior de la banda de valencia hasta la trampa. Si las profundidades de las trampas de electrones o *vacancias* son pequeñas, es probable que el electrón o la *vacancia* atrapada se escape a temperatura ambiente. Pero si la profundidad es relativamente grande, el tiempo en el que la carga permanecerá en la trampa aumenta. A través de la excitación térmica externa, el electrón recibe suficiente energía para regresar a la banda de conducción, donde se mueve libremente, luego de eso, puede recombinarse con una *vacancia* atrapada, emitiendo luz TL.

Un fenómeno similar puede ocurrir para el *agujero* (vacancia) pero en este caso, la banda de valencia es la que recibe la *vacancia* desde la trampa. La *vacancia* se mueve libremente en la banda de valencia hasta encontrar un electrón atrapado y luego recombinarse emitiendo luz. La figura

brillo TL compuesta por 7 picos. Cada material termoluminiscente tiene una curva de brillo característica. La formación de un pico de emisión de TL está relacionada con la probabilidad de escape del electrón atrapado, que a su vez depende de la temperatura, como se muestra en la ecuación 3.10. La forma de un pico TL viene definida por el llamado orden cinético, como se verá en la sección 3.3.2. Un dato destacable es la dependencia de la curva de emisión de los tipos de trampas y centros de recombinación presentes en el cristal, como ya se mencionó. La presencia de más de un pico revela que el cristal tiene más de un tipo de trampa, por lo tanto, varias energías de activación.

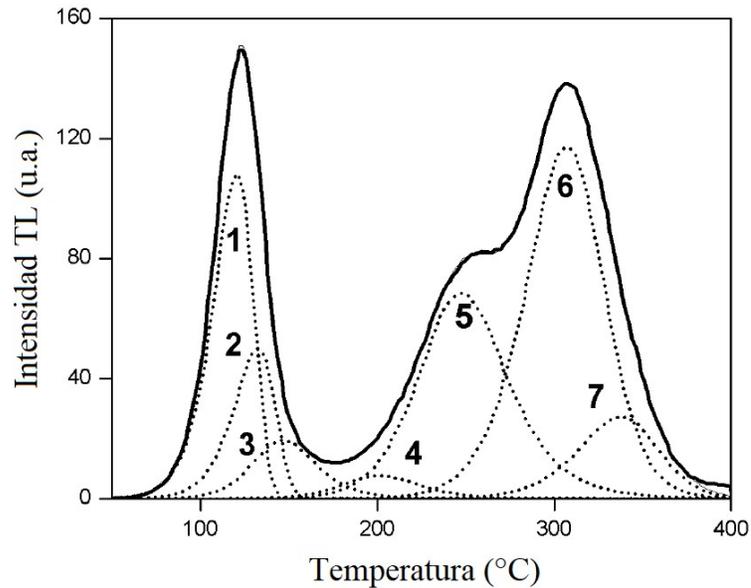


Figura 3.11: Curva de TL (*Glow Curve*) compuesta por 7 picos. Adaptado de [40].

3.3.2 Modelo teórico para el fenómeno de termoluminiscencia

En este trabajo mostraremos el modelo más simple formulado para describir TL [8, 41]. Para ello, consideramos dos tipos de niveles ubicados en la banda prohibida: una trampa de electrones $n(t)$ y un centro de recombinación $m(t)$ como se muestra en la figura 3.12. La intensidad TL observada se puede escribir como una función de la tasa de variación de la concentración de vacancias (dm/dt) en los centros de recombinación y la eficiencia de luminiscencia $\eta(T)$.

$$I(t) = \eta(T) \left(-\frac{dm}{dt} \right) \quad (3.11)$$

Consideramos $\eta(T) \approx 1$, lo que significa que cuando todos los eventos de recombinación producen fotones, todos estos fotones son detectados. n es la concentración de electrones en las trampas y $n_c(t)$ es la concentración de electrones libres en la banda de conducción. $m(t)$ es la

concentración de vacancias disponibles, para la recombinación, en los centros de recombinación en el tiempo t , y N es la concentración total de trampas de electrones disponibles (de profundidad E por debajo de la banda de conducción). Además, por la conservación de la carga tenemos:

$$n_c + n = m \quad (3.12)$$

Además, la expresión $(N - n)\sigma_n v_e$ es la probabilidad de recaptura de electrones por la trampa, y $m\sigma_m v_e$ es la probabilidad de recaptura de electrones por el centro de recombinación, donde σ_n y σ_m son las secciones transversales de choque de captura de electrones por la trampa y el centro de recombinación, respectivamente. v_e es la velocidad térmica de los electrones en la banda de conducción. Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas anteriormente, es posible formular las siguientes ecuaciones: la tasa de variación de n tiene la contribución de electrones separados ($-np$) y electrones recapturados $n_c(N - n)\sigma_n v_e$:

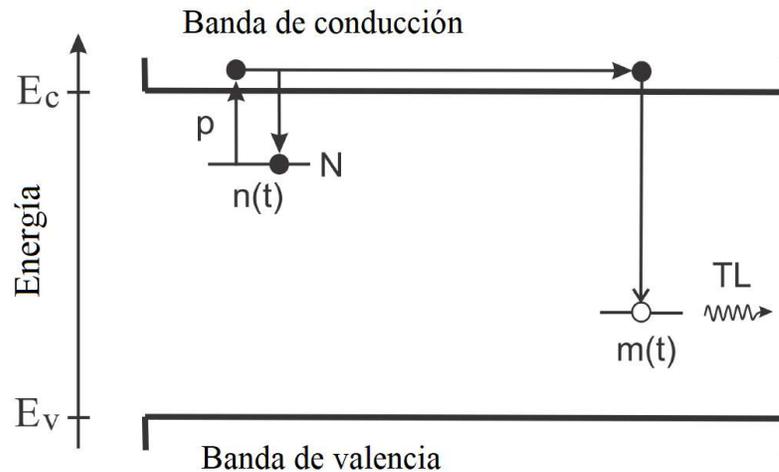


Figura 3.12: Modelo de dos niveles ubicado en el bandgap (banda prohibida): una trampa y un centro de recombinación.

$$\frac{dn}{dt} = -np + n_c(N - n)\sigma_n v_e \quad (3.13)$$

donde p viene dada por la ecuación 5.10. Por otro lado, el número de vacancias m disminuye con las transiciones de electrones desde la banda de conducción a los centros de recombinación.

$$\frac{dm}{dt} = -n_c m \sigma_m v_e \quad (3.14)$$

De la derivación de la ecuación 3.12 de conservación de carga, podemos obtener:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (3.15)$$

Las ecuaciones 3.13, 3.14, 3.15 establecen el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas para un modelo simple de dos niveles ubicado en la banda prohibida para termoluminiscencia.

Otra importante condición introducido en las ecuaciones es la condición de cuasi-equilibrio (QE). La concentración de electrones en la banda de conducción, inicialmente cero, no varía significativamente en el proceso de lectura de TL, es decir, los electrones que se desligan de la trampa y pasan por la banda de conducción son rápidamente captados por los centros de recombinación o recapturados por las trampas. De esta forma, no hay acumulación de electrones en la banda de conducción. Esta condición se denomina condición QE y se puede representar matemáticamente mediante la siguiente desigualdad:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right| \quad (3.16)$$

La ecuación 3.15 bajo la condición de QE conduce a:

$$\frac{dm}{dt} \simeq \frac{dn}{dt} \quad (3.17)$$

Además, usando la condición QE en la ecuación 3.11:

$$-\frac{dm}{dt} \simeq -\frac{dn}{dt} = I(t) \quad (3.18)$$

podemos cambiar las tasas de variación que se muestran en la ecuación 3.18 por las expresiones dadas en las ecuaciones 3.13 y 3.14. Así obtenemos:

$$n_c = \frac{np}{(N-n)\sigma_n v_e + m\sigma_m v_e} \quad (3.19)$$

Además, reemplazando el resultado anterior en la ecuación 3.13.

$$\frac{dn}{dt} = -np \frac{m\sigma_m}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_m} \quad (3.20)$$

Aplicando la aproximación QE para conservación de carga en la ecuación 3.20: $m(t) \simeq n(t)$, y considerando el valor de R como σ_n/σ_m podemos obtener:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n^2 p}{n(1-R) + NR} \quad (3.21)$$

Las ecuaciones 3.18 y 3.21 representan la solución general para el modelo de dos niveles ubicado en la condición QE. Además, de la ecuación 3.18 obtenemos:

$$I(t) = \frac{npm\sigma_m}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_m} \quad (3.22)$$

o (usando la ecuación 3.10 para p),

$$I(t) = n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_m}\right] \quad (3.23)$$

3.3.3 Modelo cinético de primer orden

También conocido como modelo de Randall-Wilkins. En este caso, la probabilidad de que la trampa recupere electrones se considera insignificante, es decir, $m\sigma_m \gg (N-n)\sigma_n$. Entonces, considerando esta condición de recuperación lenta en la ecuación 3.20 se obtiene:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (3.24)$$

Considerando un calentamiento lineal: $T(t) = T_0 + \beta \cdot t$, tenemos $\beta = dT/dt$, reemplazando la expresión para p de la ecuación 3.10 en la ecuación 3.24, obtenemos una expresión para la concentración de electrones en las trampas en función de temperatura, $n(T)$:

$$n(T) = n_0 \cdot \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (3.25)$$

Finalmente, reemplazando la ecuación anterior en la ecuación 3.23 obtenemos la conocida expresión de primer orden de Randall-Wilkins para $I_{TL}(T)$ [42, 43].

$$I_{TL}(T) = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (3.26)$$

3.3.4 Modelo cinético de segundo orden

También conocido como modelo Garlick-Gibson. En este caso, la probabilidad de recombinación se considera mucho más baja que la probabilidad de recaptura, que se expresa por $m\sigma_m \ll (N-n)\sigma_n$. Además, suponiendo que las secciones transversales de recaptura y recombinación son iguales ($\sigma_m = \sigma_n$). Mas aún, que la ocupación de la trampa se considera lejos de la saturación ($N \gg n$), y con la conservación de la carga bajo la condición QE, la ecuación 5.20 se reduce a:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n^2 p}{N} \quad (3.27)$$

Finalmente, reemplazando la ecuación anterior en la ecuación 3.23 y considerando una tasa de calentamiento lineal, obtenemos la conocida expresión de segundo orden de Garlick-Gibson para $I_{TL}(T)$ [44]:

$$I_{TL}(T) = \frac{n_0^2 s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{\beta N} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (3.28)$$

3.3.5 Modelo cinético de orden general

Experimentalmente, se ha encontrado que los picos de TL no se ajustan a la cinética de primer o segundo orden. Por lo tanto, May y Partridge [45] propusieron una expresión empírica para una cinética de TL de orden general, que viene dada por la siguiente relación:

$$\frac{dn}{dt} = -n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.29)$$

donde s' tiene las dimensiones de $m^{3(b-1)}s^{-1}$, b se define como un parámetro de orden general y no es necesariamente 1 o 2. La solución de esta ecuación para $b \neq 1$ da:

$$I_{TL}(T) = s'' n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + (b-1) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.30)$$

donde $s'' = s' n_0^{b-1}$. La dificultad con el desarrollo empírico de la ecuación general radica en el significado del parámetro s' , cuyas dimensiones cambian según el orden de la cinética involucrada. Para superar este problema, Rasheedy [46] propuso una nueva forma para el modelo, a partir de la ecuación 3.29:

$$I_{TL}(T) = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^b}{N^{b-1}}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.31)$$

el cual resuelve el problema con las dimensiones. La integración de la ecuación 3.31 da:

$$I_{TL}(T) = n_0^b \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT} N^{1-b}\right) \left[1 + \frac{s(b-1)(n_0/N)^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.32)$$

Esta expresión elimina la dificultad de interpretar el significado de s' . De la ecuación anterior, se puede reducir a la expresión de Randall-Wilkins para $b \rightarrow 1$ y la expresión de Garlick y Gibson a $b = 2$.

3.3.6 Métodos para estimar los parámetros TL

En los modelos matemáticos basados en la teoría de la banda de energía, que predice la intensidad de TL en función de la temperatura (*glow curves*), cada pico de TL puede estar asociado con una trampa de energía E y un factor de frecuencia s . Esto significa que estos parámetros E y s pueden determinarse a partir de la *glow curve* experimental a través de un método adecuado.

Existen varios métodos analíticos para determinar los parámetros de los modelos TL, los cuales son descritos por algunos autores [8, 41]. En este trabajo mostraremos algunos de ellos.

(a) Método de subida inicial

En las ecuaciones 3.26, 3.28 y 3.32 correspondientes a las cinéticas de primer, segundo y orden general respectivamente, se observa que a baja temperatura para $T \rightarrow T_0$ (el comienzo del pico de TL),

$$I(T) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.33)$$

En este límite, las ocupaciones relevantes del estado, es decir, la trampa y el centro de recombinación, pueden considerarse aproximadamente constantes, por lo que la ecuación 5.33 no depende del orden de la cinética. Así, a partir de la ecuación 3.33 podemos escribir [44]:

$$\ln(I) = C - E/kT \quad (3.34)$$

donde C es una constante. La regresión lineal desde los puntos $\ln(I) \times 1/T$ para la región inicial de la curva termoluminiscente proporciona el coeficiente angular de la curva $-E/k$, a partir del cual se determina fácilmente la energía de activación. En las ecuaciones de Randall & Wilkins y Garlick & Gibson se puede observar que el método de subida inicial es adecuado en el rango de temperatura (T_0, T_c), donde T_c no debe superar una temperatura correspondiente a un 10-15% de la intensidad máxima de TL [47].

(b) Método E - Tstop

Nahum y Halperin [48] desarrollaron un método en el que se realizan varios ciclos de limpieza térmica, cada vez utilizando una temperatura más alta. Aplicando el método de subida inicial a las curvas TL residuales, se calcula el valor E para cada calentamiento. Esta temperatura de calentamiento en cada ciclo se denomina Tstop. La curva resultante de energía de activación E en función de Tstop generalmente tiene forma de escalera, aunque los escalones no aparecen muy claramente. La figura 3.13 muestra un ejemplo de esta curva E vs. Tstop para termoluminiscencia en diamante [48]. Sin embargo, el método E-Tstop enfrenta dificultades cuando las energías de activación son muy cercanas o casi continuas, en este caso, la curva E-Tstop no parece una escalera.

Además, el aumento gradual de E con la temperatura se produce cuando la curva TL característica tiene energías de activación crecientes para los picos, lo que no siempre es cierto [8].

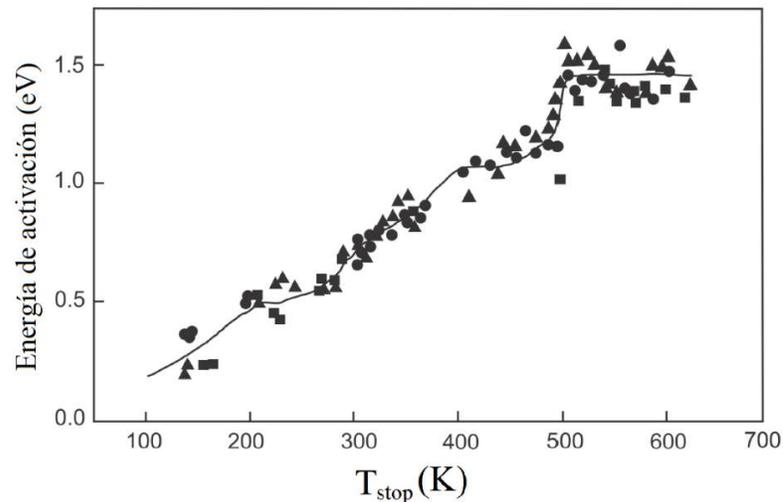


Figura 3.13: Energía de activación en función de la temperatura T_{stop} . Los círculos, cuadrados y triángulos representan diferentes muestras. Adaptado de [48].

(c) Método T_m - T_{stop}

McKeever [49] introdujo otro método interesante en el que, a diferencia de E en el método E - T_{stop} , la temperatura T_m del pico TL se da como una función de T_{stop} . El método T_m - T_{stop} proporciona una estimación inicial del número de picos y sus posiciones.

Similar al caso anterior, la muestra se precalienta linealmente a una temperatura T_{stop} . Una vez que se alcanza la temperatura T_{stop} , se deja enfriar la muestra y se lee la curva TL completa a la misma velocidad de calentamiento y se anota la primera emisión máxima T_m que se produce durante el calentamiento. La secuencia se repite varias veces con muestras en las mismas condiciones iniciales que las de la muestra anterior, aumentando la temperatura T_{stop} con cada repetición. Por último, los valores de T_m y T_{stop} obtenidos se representan en una curva de $T_m \times T_{stop}$.

En este método, el precalentamiento se emplea para disminuir parcialmente la concentración de carga atrapada. Un pico de primer orden permanece en la misma posición independientemente de la población de trampas correspondiente, la curva T_m - T_{stop} con varios picos de primer orden superpuestos, pero para no convertirse en una distribución continua de picos, debe tener la forma de una escalera donde cada umbral corresponde a un pico TL como se muestra en la figura 3.14. Para cinéticas que no son de primer orden, los picos se mueven a temperaturas más altas a medida que la población de trampas disminuye debido al precalentamiento. En este caso, T_m aumenta con T_{stop} y el perfil T_m - T_{stop} no tendrá forma de escalera sino de curva suavizada creciente. El desplazamiento de los picos a temperaturas más altas también puede ocurrir debido a la existencia

de picos asociados a distribuciones de energía.

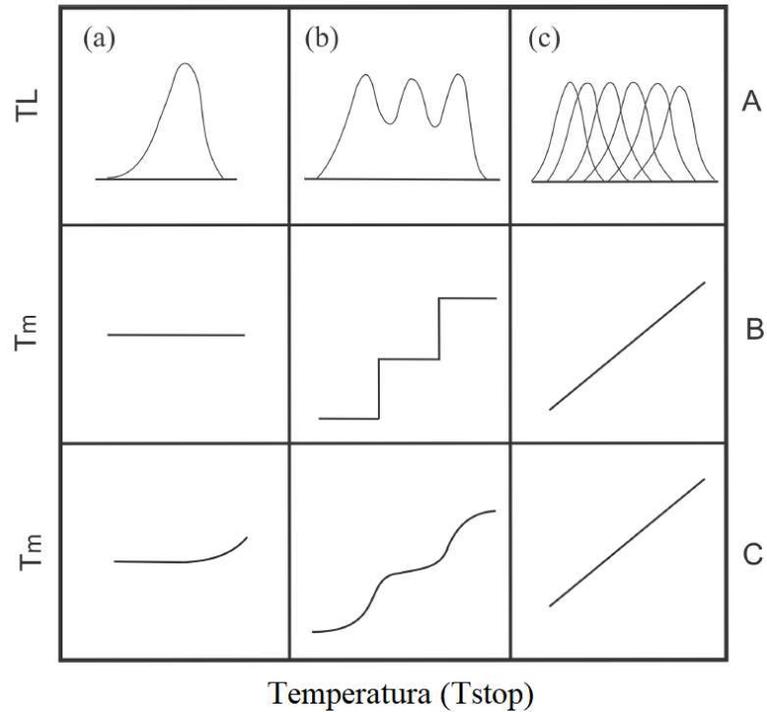


Figura 3.14: Curvas TL (fila A). Curvas T_m - T_{stop} para cinéticas de primer orden (fila B) y de segundo orden (fila C). Curvas T_m - T_{stop} para un solo pico (Columna a), picos superpuestos (Columna b) y distribución casi continua de picos (columna c). Adaptado de [49].

3.4. Absorción óptica

Como fue explicado anteriormente, la presencia de defectos en un cristal, ya sean intrínsecos o extrínsecos, inducen la creación de niveles de energía dentro de la banda prohibida (bandgap). Es así como se produce uno de los procesos de absorción o emisión de radiación electromagnética a través de transiciones de los centros entre su estado fundamental y uno de sus estados excitados de menor energía. En este proceso, solo están involucrados los electrones de las capas más externas de los iones llamados electrones *ópticamente activos*. Pero ni siempre el fotón absorbido se emite con la misma longitud de onda λ . En la mayoría de los casos hay una pérdida de energía en el proceso.

Cuando la luz monocromática pasa a través de un cristal, la energía de los fotones corresponde a la diferencia de energía entre los estados fundamental y excitado de algún ion en el cristal. Si esto sucede, entonces hay absorción de energía, tal que:

$$h\nu = E_{exc.} - E_{fund.} \quad (3.35)$$

Esta absorción determinará el color del mineral. Esta es precisamente la razón por la cual los defectos puntuales en un cristal también se denominan *centros de color*. La aparición o no de este tipo de centro en el mineral se debe principalmente a las radiaciones que sufre el cristal en condiciones naturales o artificiales. Un ejemplo mencionado también por Javier [50] es el cristal de cuarzo incoloro, que debe su transparencia a que no absorbe luz en la región visible del espectro (380 - 740) nm. En cambio, en la tanzanita azul que no absorbe luz con longitudes de onda relativas al color azul (625 - 740 nm).

3.4.1 Medida de absorción óptica

Una medida de absorción óptica (AO) es simplemente una medida de la cantidad de luz absorbida por un material determinado. Convencionalmente, este tipo de medición solo se puede realizar en materiales transparentes y semitransparentes muy finos y con caras muy lisas; esto para evitar la dispersión. Sin embargo, para materiales opacos con alto grado de dispersión, una esfera integradora en el equipo de medición es usada [51].

En la adquisición del espectro de absorción óptica (AO), un cierto haz monocromático emergente incide sobre la muestra, atravesándola y llegando al detector. Este haz de luz se atenúa después de atravesar el material como mostrado en la figura 3.15. Los experimentos muestran que la atenuación de la intensidad del haz dI después de atravesar un espesor diferencial dx se puede escribir como,

$$dI = -\alpha I dx \quad (3.36)$$

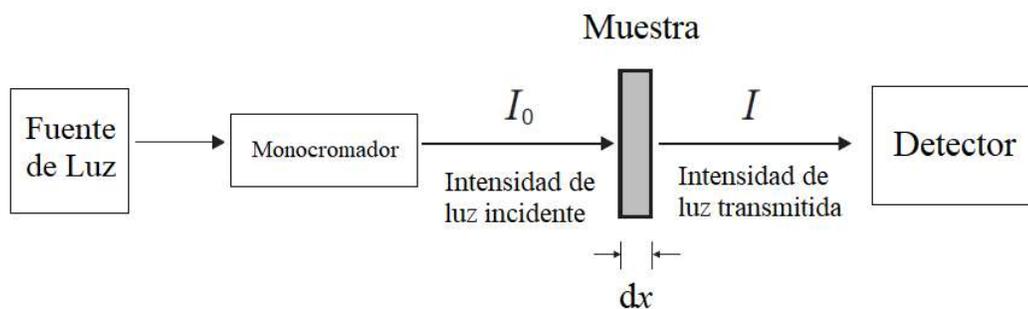


Figura 3.15: Esquema de funcionamiento del espectrofotómetro de absorción óptica.

donde dI es la variación de la intensidad I , dx es un elemento infinitesimal del espesor de muestra d y α es el *coeficiente de absorción*. Integrando la ecuación anterior obtenemos:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.37)$$

lo que da una ley de atenuación exponencial que relaciona la intensidad de la luz entrante I_0 (la intensidad incidente menos las pérdidas por reflexión en la superficie) con el espesor x . Esta ley es conocida como la ley de *Lambert-Beer* [52]. Javier [50] ha mostrado un interesante espectro de AO como se muestra:

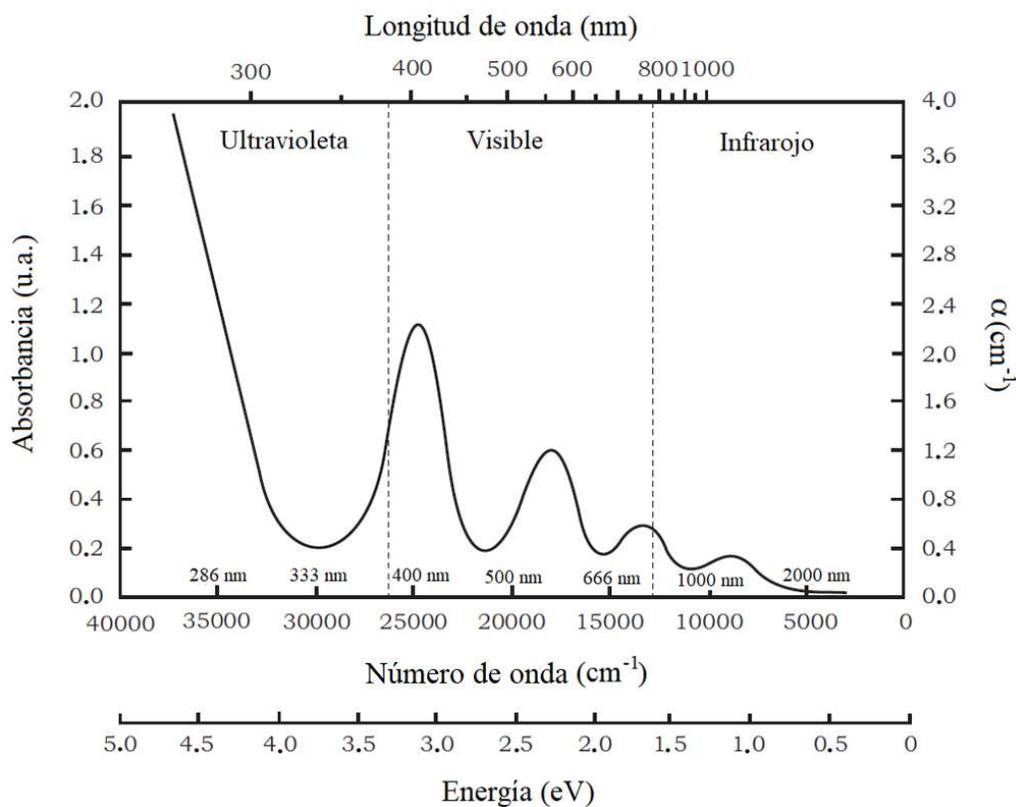


Figura 3.16. Espectro de absorción óptica. Longitud de onda (λ) en nm, número de onda (k) en cm^{-1} , energía de transición (E) en eV, absorbancia (A) en unidades arbitrarias y coeficiente de absorción (α) en cm^{-1} .

En la figura 3.16 se distingue tres regiones espectrales las cuales son importantes ser mencionados: ultravioleta (UV), visible (Vis) e infrarrojo (IR).

En la región UV y Vis se pueden observar las excitaciones electrónicas tanto de los átomos constituyentes como defectos puntuales en el cristal. En ese sentido, para el grupo de elementos de transición, los orbitales desocupados tienen energías similares a las de un ion aislado, sin embargo, estos niveles de energía se pueden separar cuando el ion está bajo la acción de un fuerte campo cristalino. La estructura de este campo cristalino y, por lo tanto, la separación de los niveles de energía, depende en gran medida del entorno en el que se inserta el ion en el cristal. Estos niveles, sin embargo, están determinados por el estado de valencia del ion, el número de

coordinación, la simetría del lugar que ocupa, el tipo de ligandos, la distancia interatómica metal-ligando y la extensión de la distorsión de lugar.

En la región IR, los grupos moleculares se pueden identificar en el cristal. Si consideramos los enlaces en el cristal como resortes que unen átomos o moléculas, entonces todo este sistema puede vibrar [50].

Capítulo 4

Materiales y Métodos

4.1 Equipos de medición

4.1.1 Termoluminiscencia TL

Para realizar las mediciones de termoluminiscencia se utilizó el equipo Harshaw TLD Modelo 3500 del ubicado en el laboratorio de Nuevos materiales y dataciones LaNMyD de la escuela profesional de Física de la Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Perú. La figura 4.1 muestra el equipo Harshaw-3500. El calentamiento de las muestras y el registro de las curvas de TL se realizaron en el lector Harshaw manteniendo una velocidad de calentamiento de $4\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ hasta un máximo de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. La luz emitida se convierte en señales a través de un tubo fotomultiplicador y mediante una interfaz computacional controlada por un software llamado WINREMS (Sistema de gestión y evaluación de radiación basado en Windows).



Figura 4.1: Equipo Thermo Scientific, Harshaw-3500 utilizado en el Laboratorio LaNMyD.

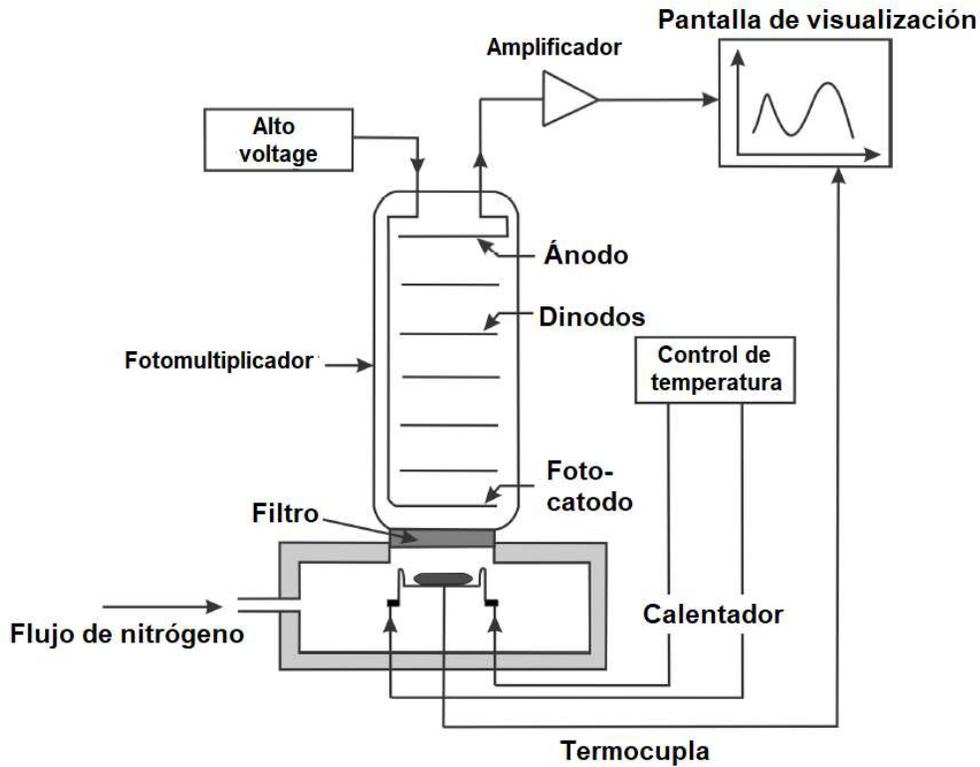


Figura 4.2: Diagrama esquemático de Harshaw-4500 para medir la termoluminiscencia.

El tubo fotomultiplicador es un cátodo fotoemisor o también conocido como fotocátodo seguido de electrodos de enfoque, los dínodos (multiplicador de electrones) y un colector de electrones (ánodo) en un tubo de vacío. La luz proveniente de la emisión TL de la muestra cae sobre el fotocátodo y el fotocátodo emite un fotoelectrón al vacío. A través de los voltajes de los electrodos de enfoque, estos fotoelectrones se dirigen hacia el multiplicador de electrones. En este punto, los electrones se multiplican por un proceso de emisión secundaria. Los electrones multiplicados luego son recolectados por el ánodo como una señal de salida como se muestra en la figura 4.2.

4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para realizar las mediciones de XRD, se utilizó un difractómetro de rayos X comercial (Rigaku Miniflex 600) equipado con radiación $\text{CuK}\alpha$ para evaluar la estructura cristalina. Datos de difracción de rayos X (XRD) en el rango de $5^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$, con pasos de $0,02^\circ$, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ velocidad, 40 kV, 15 mA. Este equipo MiniFlex-600 se encuentra en el laboratorio de Nuevos Materiales y Dataciones de la Universidad Nacional de San Agustín (UNSA), Arequipa, Perú, como se muestra en la figura 4.3. El principio básico de la difracción de rayos X se puede explicar mediante la irradiación con rayos X que tienen una longitud de onda específica (por ejemplo, rayos $\text{CuK}\alpha$) de un cuerpo policristalino que es un agregado

de cristales diminutos. Cuando el ángulo de incidencia de los rayos X va cambiando con respecto a la muestra, se detectarán secuencialmente los rayos X difractados y aquellos ángulos donde cada plano de red del cristal satisface la condición de Bragg: $2 \cdot d \cdot \sin \theta = \lambda_0$. Donde d : espaciamiento interplanar de la red cristalina (muestra). θ : ángulo de incidencia de rayos X (ángulo de Bragg); λ_0 : longitud de onda de los rayos X característicos debidos al tubo de rayos X. Este espaciado interplanar de la red cristalina d se puede calcular midiendo el ángulo de Bragg θ y a través de los datos estándar ICDD (*International Center for Diffraction Data*), es posible identificar estos pequeños cristales.



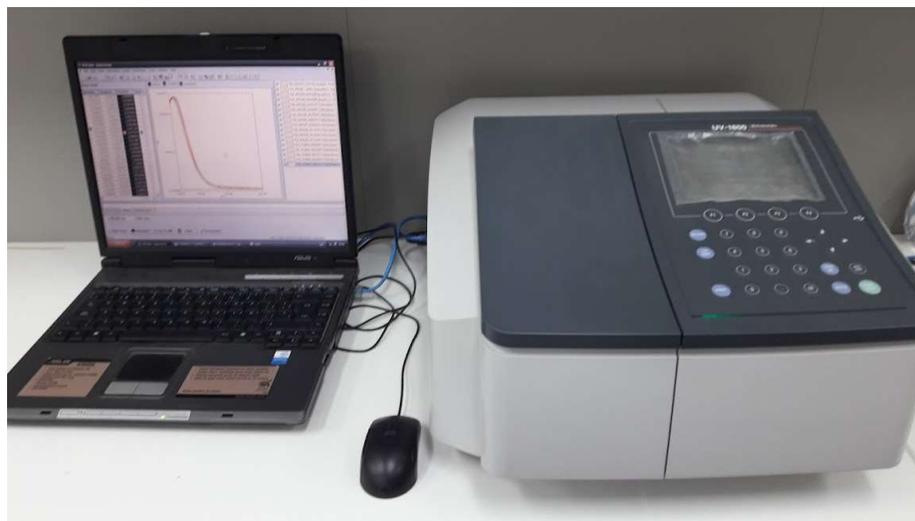
Figura 4.3: difractor de rayos X comercial Rigaku Miniflex 600.

4.1.3 Absorción óptica

Para las medidas de absorción óptica realizadas en este trabajo fue utilizado el espectrofotómetro Shimadzu modelo 2600 UV-Vis ubicado en el laboratorio de materia condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú. Así como también el espectrofotómetro Shimadzu modelo 1800 UV-Vis ubicado en el laboratorio de Películas delgadas de la escuela profesional de Física de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú. Figura 4.4 (a) muestra el equipo Shimadzu UV-2600 y 4.4 (b) el equipo Shimadzu UV-1800.



(a)



(b)

Figura 4.4: Espectrofotómetro Shimadzu (a) UV-Vis 2600 y (b) UV-1800.

Como fue mencionado anteriormente convencionalmente es realizado en materiales transparentes y semitransparentes muy finos y con caras muy lisas; esto para evitar la dispersión. Sin embargo, para materiales especulares o con alto grado de dispersión el accesorio adicional como la esfera integradora es usada. En particular, para muestras especulares, la transmitancia absoluta y la reflectancia se puede medir directamente con gran precisión y la absorbancia se puede obtener a partir de estos mediante un cálculo simple [51]. Un sistema de esfera integradora se utiliza para la medición de múltiples propiedades ópticas. En este caso, para las medidas de absorción óptica de las muestras dopadas y no dopada de CaSiO_3 en pastillas fue utilizado una esfera integradora Shimadzu modelo ISR-2600 plus.

a. Características del instrumento ISR-2600

- El accesorio ISR-2600/2600Plus está diseñado para montarse en el compartimento de muestras de un espectrofotómetro (ver figura 4.5) para medir la reflectancia difusa y especular de muestras sólidas y la transmitancia de muestras líquidas y películas (información obtenida del ISR-2600, Manual De Instrucciones).
- El ISR-2600 es una unidad de esfera integradora equipada con un fotomultiplicador. El rango de longitud de onda medible es de 220 nm a 850 nm.

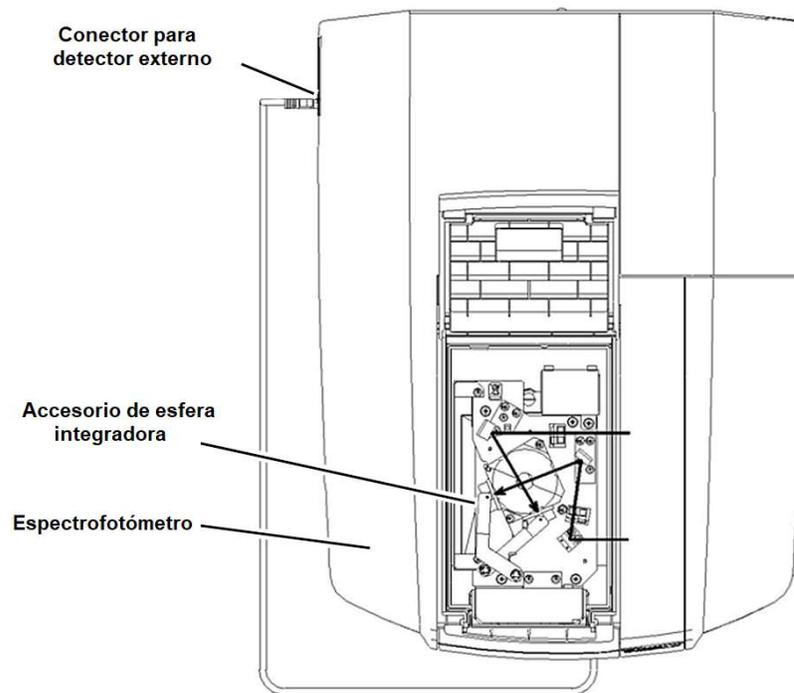


Figura 4.5: dibujo del montaje para espectrofotómetro UV-2600.

- El ISR-2600Plus es una unidad de esfera integradora equipada con dos detectores: un fotomultiplicador y un detector de InGaAs. El rango de longitud de onda medible es de 220 nm a 1400 nm.
- Utiliza una unidad de esfera integradora de incidencia de 0 grados/8 grados. La reflectancia difusa y especular se puede medir utilizando la función de intercambio S/R de la configuración de condiciones de medición para UVProbe, que es un software de control para espectrofotómetros.
- La medición se puede realizar en muestras líquidas contenidas en una celda y muestras sólidas.

- El ISR-2600 se puede montar en el UV-2600/2700 y el ISR-2600Plus en el UV-2600.

b. Diagrama del sistema óptico

La figura 4.6 muestra un diagrama esquemático del sistema óptico de este instrumento. La luz de muestra tiene una incidencia de 0 grados (incidencia normal) y la luz de referencia tiene una incidencia de 8 grados en la esfera integradora.

Mediante el uso de la función de intercambio S/R de los parámetros del método de espectro del software UV Probe, puede medir la reflectancia difusa en la posición de medición de reflectancia en el lado de la muestra o medir una reflectancia especular de 8 grados en la posición de medición de reflectancia en el lado de referencia.

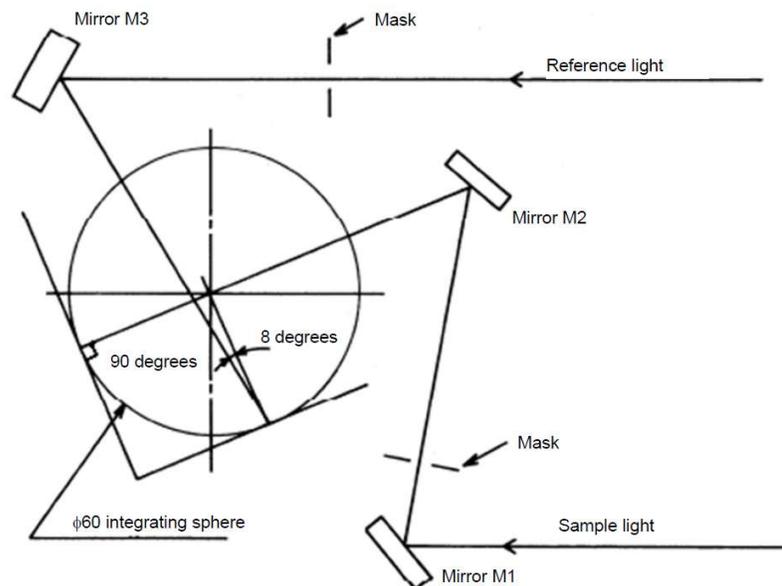


Figura 4.6. Diagrama del sistema óptico

4.1.4 Fuente gamma Co-60

Para las irradiaciones de las muestras producidas en este trabajo fue realizada usando una fuente de radiación gamma, Co-60 Marca Picker, tipo Gammatron como se muestra en la figura 4.7. Esta fuente se encuentra en el laboratorio de Nuevos Materiales y Dataciones (LaNMyD) de la de la Universidad Nacional de San Agustín (UNSA), Arequipa, Perú.

El tiempo necesario para un cierto valor de la dosis requerida en Gy se calcular a través de nuestra hoja de cálculo en Excel de acuerdo a la distancia desde el borde de la fuente. Además, un sistema electrónico tipo Arduino fue implementado a la parte electrónica del equipo para el control del

tiempo de exposición de la muestra estudiada.



Figura 4.7. Fuente Co-60 Marca Picker, tipo Gammatron del laboratorio LaNMyD.



Figura 4.8. Horno alta temperatura marca Nabertherm, laboratorio LaNMyD.

4.1.5 Horno de alta temperatura

Para la producción de los materiales por el método de desvitrificación fue usado un horno de alta temperatura, marca Nabertherm hasta 1600 °C como mostrado en la figura 4.8. Este horno cuenta

con un controlador digital automático de la temperatura y estabilizador de temperatura.

4.1.6 Prensa hidráulica

Para la producción de pastillas de CaSiO_3 no dopado y dopado con Eu, una prensa hidráulica fue utilizada, tipo *Desktop Pellets press- Across International*, como se muestra en la figura 4.9. Cuenta con un manómetro de medición de 0 hasta 8000 psi y una palanca para aumentar la presión.



Figura 4.9. Prensa hidráulica, laboratorio LaNMyD.

Se han producido pastillas de 6mm y 15 mm de dimensiones y de 1 mm de espesor. Para tal motivo masas de 50 y 250 mg fueron usadas respectivamente y colocadas en un pastillador por un tiempo de 3 minutos. La figura 4.10 muestra uno de los pastilladores usados en este trabajo.

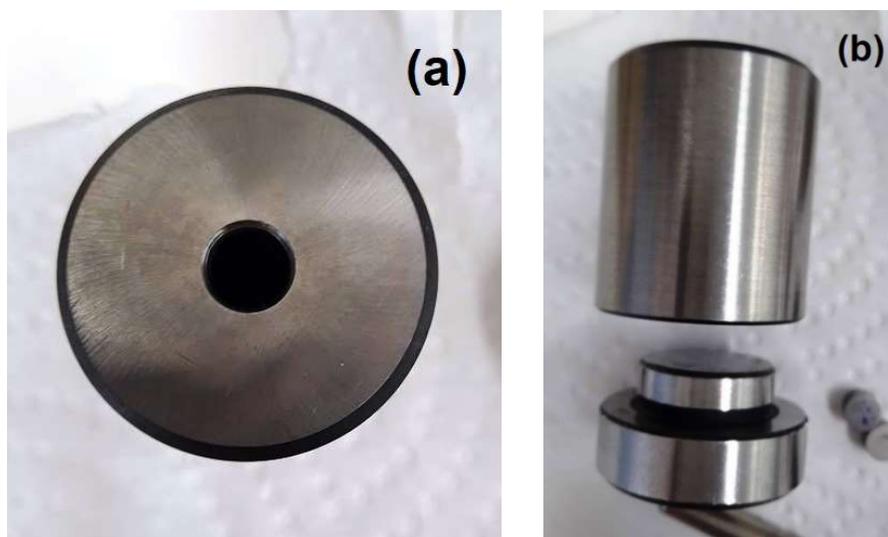


Figura 4.10. Vista (a) vertical y (b) horizontal del pastillador para producción de pastillas de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor, laboratorio LaNMyD.

Para el pesaje de los reactivos utilizados en este trabajo se ha utilizado una balanza digital marca Mettler Toledo como mostrado en la figura 4.11, con un máximo de 220 g, con un mínimo de medida de hasta 0.0001 g.



Figura 4.11. balanza digital marca Mettler Toledo, laboratorio LaNMyD.

4.2 Detalles experimentales

4.2.1 Producción de policristales de CaSiO_3

Para la producción de silicato de calcio policristalino, CaSiO_3 , se utilizó el método de desvitrificación [23].

a) Entre los materiales de partida está el carbonato de calcio CaCO_3 (Biolab Reagent) fue utilizado para la obtención de CaO (ver figura 4.12 a). Por tal motivo aproximadamente 5 g de CaCO_3 fue colocado en un plato de crisol y colocado en el horno de alta temperatura a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.

Se hizo un estudio de DRX de la muestra resultante para el estudio de la estructura cristalina obtenida. La estructura de CaO fue confirmada con el uso del programa Xpert High Score [53].

b) EL otro componente utilizado para la obtención del CaSiO_3 fue el del SiO_2 (Movilab, PM: 60.08) como se muestra en la figura 4.12 (b).

c) Se utilizaron valores estequiométricos de CaO y SiO_2 para la obtención del CaSiO_3 [21]. En ese sentido cantidades de 2.41 g (48.3 % en peso) de CaO y 2.59 g (51.7 % en peso) de SiO_2 fueron utilizadas.

La reacción química seguida durante el proceso es la siguiente:



Figura 4.12. Reactivos utilizados. (a) Carbonato de Calcio CaCO_3 , (b) dióxido de silicio SiO_2 .

d) Los materiales de partida, CaO y SiO_2 se colocaron en un pote de plástico con dos bolas de alúmina y selladas. Luego el pote con los reactivos se colocó en un molino para obtener una mejor

homogenización de la mezcla por 8 horas.

e) Luego, la mezcla se colocó en un crisol de platina (figura 4.13a) y llevado a un horno de alta temperatura (figura 4.13b). La muestra se llevó hasta una temperatura de 1500 °C durante 150 minutos.



(a)

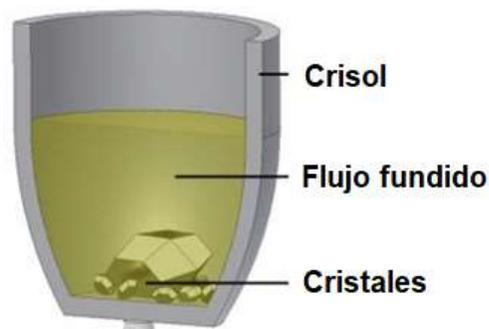


(b)

Figura 4.13. (a) Crisol de platina con los reactivos utilizados y (b) crisol de platina colocado en el horno Nabertherm, laboratorio LaNMyD.

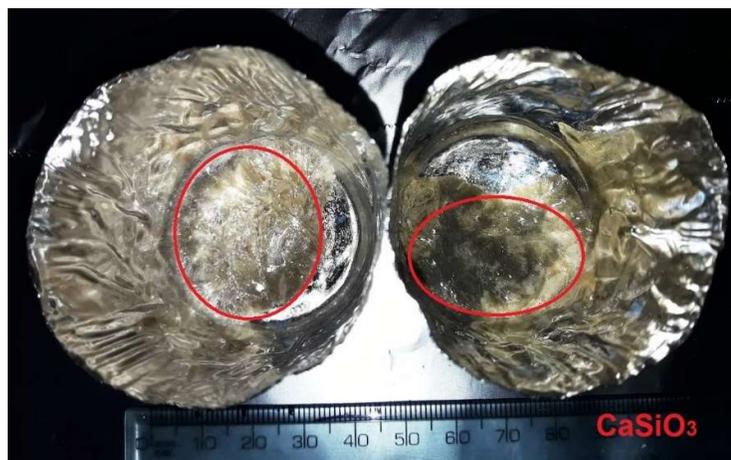
Esta temperatura está por encima de la temperatura de fusión de la mezcla. A continuación, la masa fundida en el horno se enfría lentamente de manera que después de 24 horas alcanza la

temperatura ambiente (método de desvitrificación). En el proceso de enfriamiento lento se va formando policristales de CaSiO_3 . La temperatura máxima a alcanzar ($1500\text{ }^\circ\text{C}$), en este trabajo, se encontró a través del diagrama de fase binario CaO-SiO_2 ([54], [55]). La figura 4.14 muestra un esquema del proceso de desvitrificación.



4.14. Proceso de desvitrificación.

Los policristales de CaSiO_3 obtenidos se muestran en la figura 4.15 adheridos a los crisoles de platina. La muestra se muestra en el fondo del crisol.



4.15. Policristales de CaSiO_3 .

4.2.2 Producción de CaSiO_3 dopado con Eu.

a) Para producir CaSiO_3 dopado con Eu, se usó el óxido de europio (III) Eu_2O_3 , P.M. (peso molecular) = 351.93, del laboratorio Sigma-Aldrich con un grado de pureza del 99.9 % como mostrado en la figura 4.16.



4.16. Reactivo de Eu_2O_3 . Sigma Aldrich.

b) A la mezcla de CaO-SiO_2 se añadieron cantidades adecuadas de Eu para obtener porcentajes de 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, y 4.0 % mol de Eu. El cálculo de la masa del Eu_2O_3 para cada porcentaje en mol en para la obtención de 5 g de CaSiO_3 es calculado a través de la siguiente tabla 4.1:

Tabla 4.1: Calculo estequiométrico del CaSiO_3 .

	CaO	SiO ₂	CaSiO ₃
m (g)	2.414	2.586	5.000
M(peso molecular)(g/mol)	56.077	60.084	116.161
n(número de moles)	0.043	0.043	0.043

Soluto: Eu_2O_3

Solvente: CaSiO_3

X = porcentaje en mol del soluto (Eu_2O_3)

$$X\% = \frac{\text{masa de soluto(g)} / \text{P.M. soluto}}{(\text{masa de soluto(g)} / \text{P.M. soluto}) + (\text{masa solvente} / \text{P.M. solvente})} \quad (4.2)$$

$$\text{masa soluto } (\text{Eu}_2\text{O}_3) = \frac{n (\text{Solvente } \text{CaSiO}_3) * X\% * \text{P.M. soluto } (\text{Eu}_2\text{O}_3)}{(1 - X\%)} \quad (4.3)$$

c) Luego de la obtención de los policristales de silicato de calcio no dopado y dopado con Eu, fueron triturados usando un mortero y pistilo. Luego fueron tamizados para obtener granos con diámetro menores de 75 μm . Las muestras pulverizadas fueron colocadas en tubos tipo Eppendorf como se muestra en la figura 4.17.



4.17. Muestras pulverizadas de CaSiO_3 no dopados y dopado con Eu (%mol) .

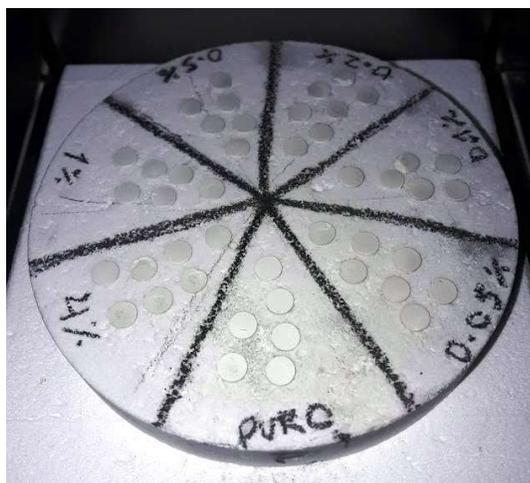
d) Las muestras pulverizadas fueron preparadas en forma de pastillas para su mejor manipulación y posterior irradiación y análisis termoluminiscentes y de absorción óptica.

Para tal fin fue usada una prensa hidráulica y un pastillador, equipos que fueron mostrados en la sección 4.1. La presión utilizada fue de aproximadamente 250 PSI (17.2 bar) por un tiempo de 3 minutos.

e) Fueron obtenidos pastillas de dos dimensiones diferentes.

- Para una masa de 50 mg, se produjeron pastillas de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor (Fig. 4.18 a)
- Para una masa de 250 mg, se produjeron pastillas de 12 mm de diámetro y 1 mm de espesor Fig. 4.18 b)

Las pastillas luego de prensadas fueron llevadas cuidadosamente al horno de alta temperatura y sinterizadas a una temperatura de 1200 $^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. Las pastillas, luego de este proceso, adquieren estabilidad y rigidez mecánica la cual hace posible su manipulación.



(a)



(b)

4.18. Pastillas de CaSiO_3 no dopados y dopado con Eu (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, y 4.0 %mol). (a) 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor y (b) 12 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

4.3. Difracción de rayos X

Los datos XRD se obtuvieron de las muestras en polvo ($\leq 75 \mu\text{m}$) a temperatura ambiente usando un Difractómetro Rigaku Miniflex 600 con radiación $\text{Cu } \alpha_1$ ($1,5405980 \text{ \AA}$) entre 15 y 85° en un paso de escaneo de 0.02° (en 2θ), a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$.

4.4 Irradiación gamma

La irradiación gamma se realizó a temperatura ambiente y en condiciones de equilibrio electrónico utilizando una placa de PMMA (polimetilmetacrilato) de capas acrílicas de 3 mm de espesor

colocadas a cada lado de las pastillas de CaSiO_3 , cubriéndolo por completo como mostrado en la figura 4.19. La tasa dosis de la fuente es de 88.6 mGy/min (enero 2022) y la distancia de irradiación fue de 10 cm del punto de referencia del equipo Gammatron (borde del equipo).



4.19. Pastillas de CaSiO_3 dentro de capas acrílicas de 3 mm de espesor.

4.5 Mediciones de TL

Las mediciones de TL se llevaron a cabo utilizando un lector Harshaw TL modelo 3500 en una atmósfera de nitrógeno. Las medidas de TL se realizaron en el rango de 50 a 400 °C con una tasa de calentamiento se mantuvo a 4 °C/s. Se llevaron a cabo cinco mediciones de lectura de TL para obtener una curva de TL promedio. Las muestras utilizadas para estas medidas fueron las pastillas de CaSiO_3 dopadas y no dopadas con dimensiones de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

4.6 Absorción óptica

Para las medidas de absorción óptica realizadas en este trabajo fue utilizado el espectrofotómetro Shimadzu modelo 2600 UV-Vis con una esfera integradora integrada en el equipo como mencionado en la sección 4.1.3. Las muestras utilizadas para estas medidas fueron las pastillas de CaSiO_3 dopadas y no dopadas con dimensiones de 12 mm de diámetro y 1 mm de espesor. El rango de análisis es de 220 – 1000 nm, intervalo de 0.1 nm, velocidad de escaneo media, tiempo de acumulación 2.0 s, y ancho de hendidura 5.0.

Capítulo 5

Resultados Experimentales y Discusión

5.1. Patrones de difracción de rayos X (DRX)

5.1.1 Obtención de CaO

Como fue explicado en la sección 4.2.1 a partir del CaCO_3 fue obtenido el CaO previo tratamiento térmico. El difractograma del CaO se muestra en Fig. 5.1, todos los picos de difracción del espectro coinciden con el patrón cristalino de la cal, CaO, identificado como (*) y del portlandita CaOH_2 , identificado como (°). Ambas fases se identifican con los archivos 01-077-2010 y 00-004-0733 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus ([53]) para CaO y CaOH_2 , respectivamente. Este software se utilizó para el refinamiento y para determinar el porcentaje de cada fase cristalina en la muestra.

Los resultados han mostrado que el 99 % de la muestra pertenece a CaO y el 1 % a CaOH_2 . De esta forma, la estructura del CaO domina esta muestra.

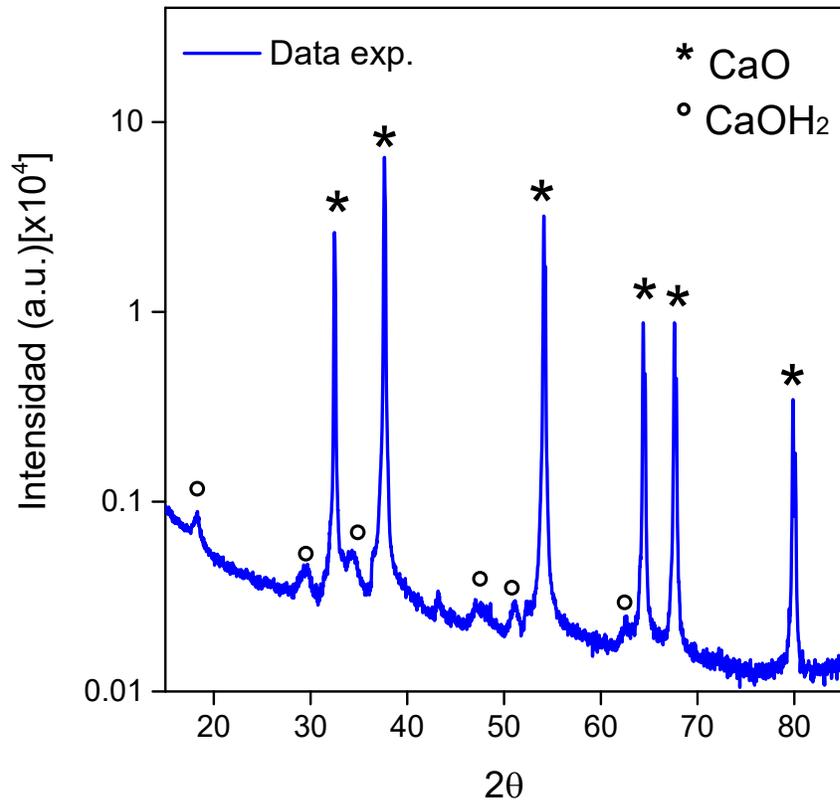


Figura 5.1. Patrón DRX de CaCO_3 después de un tratamiento térmico de $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. Se muestran dos fases identificadas con los archivos 01-077-2010 (CaO) y 00-004-0733 (CaOH_2) PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus ([53]).

5.1.2 Patrones de difracción de CaSiO_3 dopado y no dopado

a) El difractograma del policristal sintético de CaSiO_3 se muestra en figura 5.2, todos los picos de difracción del espectro coinciden con el patrón cristalino de la Pseudowollastonita, CaSiO_3 , identificado como (*). Esta fase cristalina se identifican con el archivo 01-074-0874 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus ([53]). Este software se utilizó para el refinamiento y para determinar el porcentaje de cada fase cristalina en la muestra.

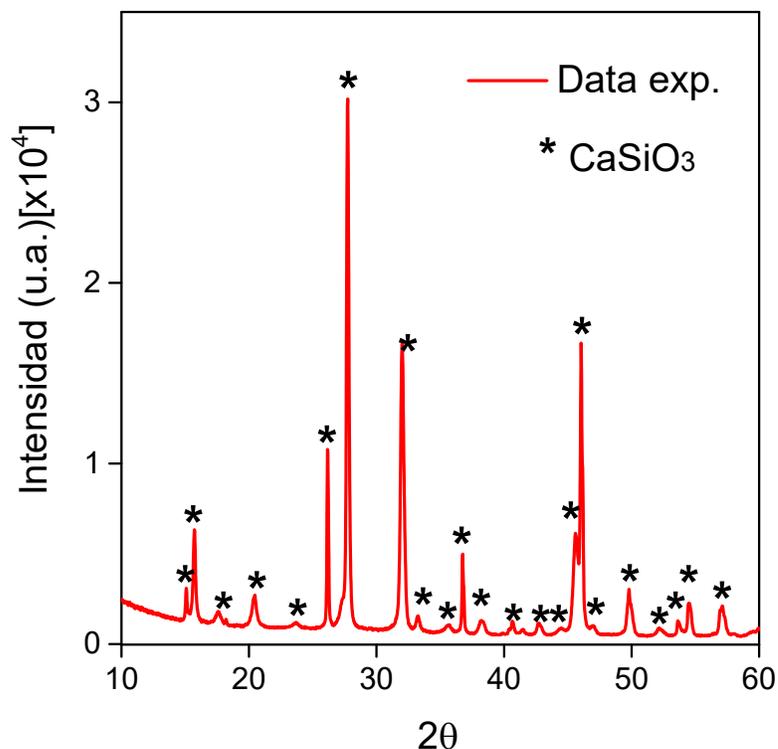


Figura 5.2. Patrón DRX de CaSiO₃. Se muestran dos fases identificadas con el archivo 01-074-0874 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus ([53]).

b) El difractograma para la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.05 % mol de Eu se muestra en figura 5.3, todos los picos de difracción del espectro coinciden con el patrón cristalino de la pseudowollastonita CaSiO₃, identificado como (*) y de la lamita identificado como Lamita, Ca₂SiO₄, identificado como (°). Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus para CaSiO₃ y Ca₂SiO₄, respectivamente. Los resultados han mostrado que el 86 % de la muestra pertenece a CaSiO₃ y el 14 % a Ca₂SiO₄. De esta forma, la estructura del CaSiO₃ domina esta muestra.

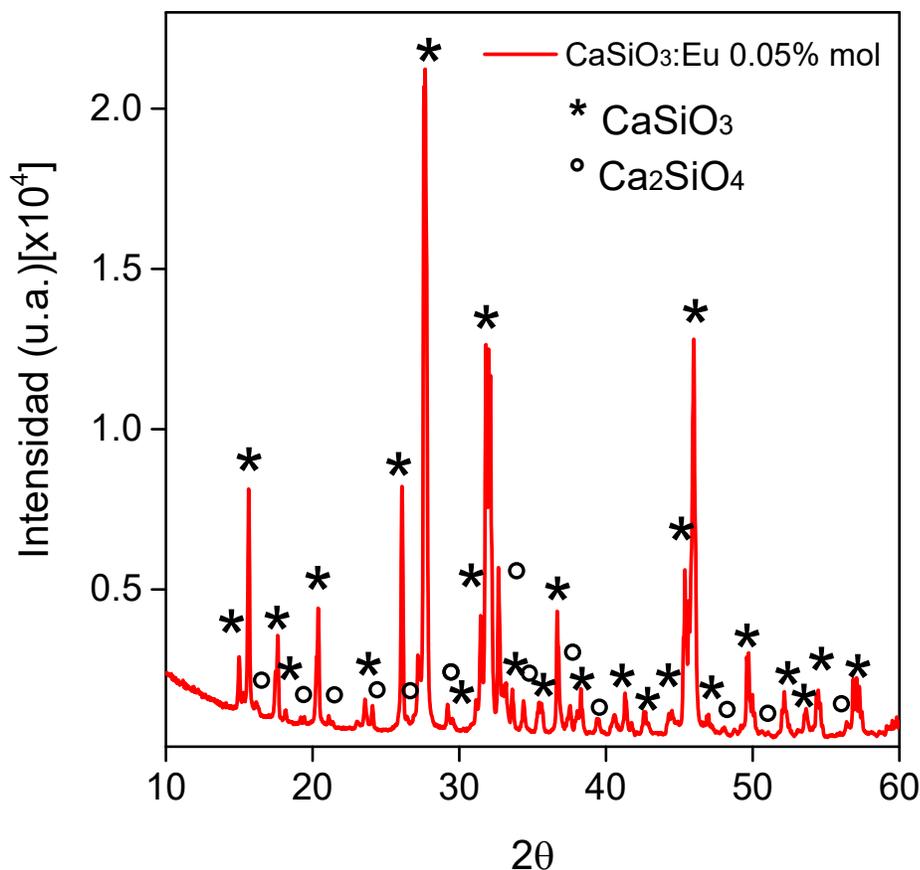


Figura 5.3. Patrón DRX de la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.05 % Eu. Se muestran dos fases cristalinas CaSiO₃ y Ca₂SiO₄ identificadas con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus, respectivamente.

c) El difractograma para la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.1 % mol de Eu se muestra en Fig. 5.4, todos los picos de difracción del espectro coinciden con el patrón cristalino de la pseudowollastonita CaSiO₃, identificado como (*), y de la lamita identificado como Lamita, Ca₂SiO₄, identificado como (°). Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus para CaSiO₃ y Ca₂SiO₄, respectivamente. Los resultados han mostrado que el 84 % de la muestra pertenece a CaSiO₃ y el 16 % a Ca₂SiO₄. De esta forma, la estructura del CaSiO₃ domina esta muestra.

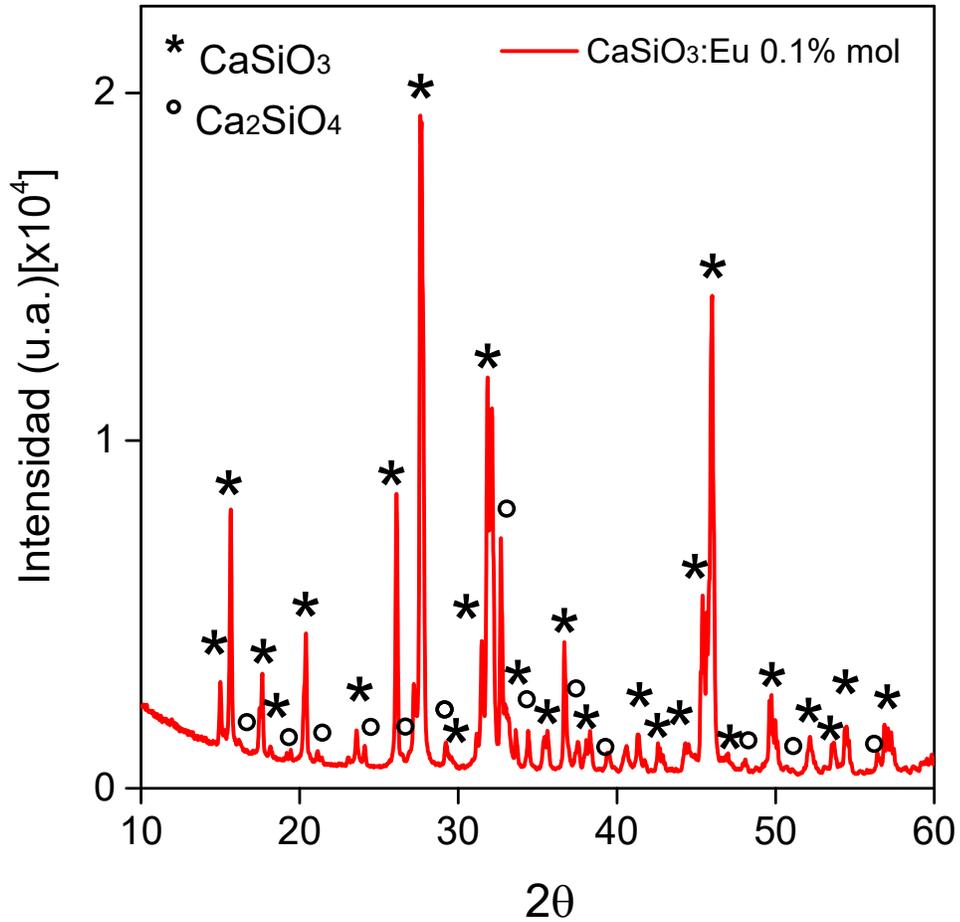


Figura 5.4. Patrón DRX de la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.1 % Eu. Se muestran dos fases cristalinas CaSiO₃ y Ca₂SiO₄ identificadas con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus, respectivamente.

d) El difractograma para la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.2 % mol de Eu se muestra en figura 5.5, todos los picos de difracción del espectro coinciden con el patrón cristalino de la pseudowollastonita CaSiO₃, identificado como (*) y de la lamita identificado como Lamita, Ca₂SiO₄, identificado como (°). Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus para CaSiO₃ y Ca₂SiO₄, respectivamente. Los resultados han mostrado que el 75 % de la muestra pertenece a CaSiO₃ y el 25 % a Ca₂SiO₄. De esta forma, la estructura del CaSiO₃ domina esta muestra.

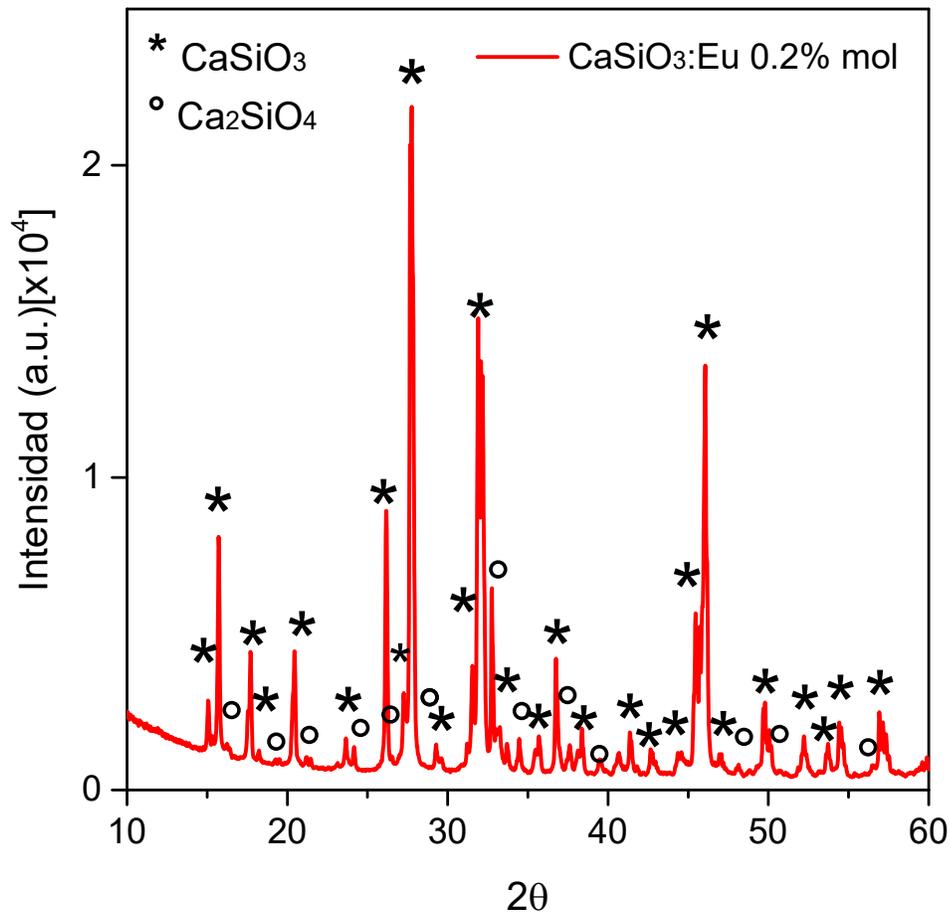


Figura 5.5. Patrón DRX de la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.2 % Eu. Se muestran dos fases cristalinas CaSiO₃ y Ca₂SiO₄ identificadas con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus, respectivamente.

e) El difractograma para la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.5 % mol de Eu se muestra en figura 5.6, todos los picos de difracción del espectro coinciden con el patrón cristalino de la pseudowollastonita CaSiO₃, identificado como (*) y de la lamita identificado como Lamita, Ca₂SiO₄, identificado como (°). Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus para CaSiO₃ y Ca₂SiO₄, respectivamente. Los resultados han mostrado que el 84 % de la muestra pertenece a CaSiO₃ y el 16 % a Ca₂SiO₄. De esta forma, la estructura del CaSiO₃ domina esta muestra.

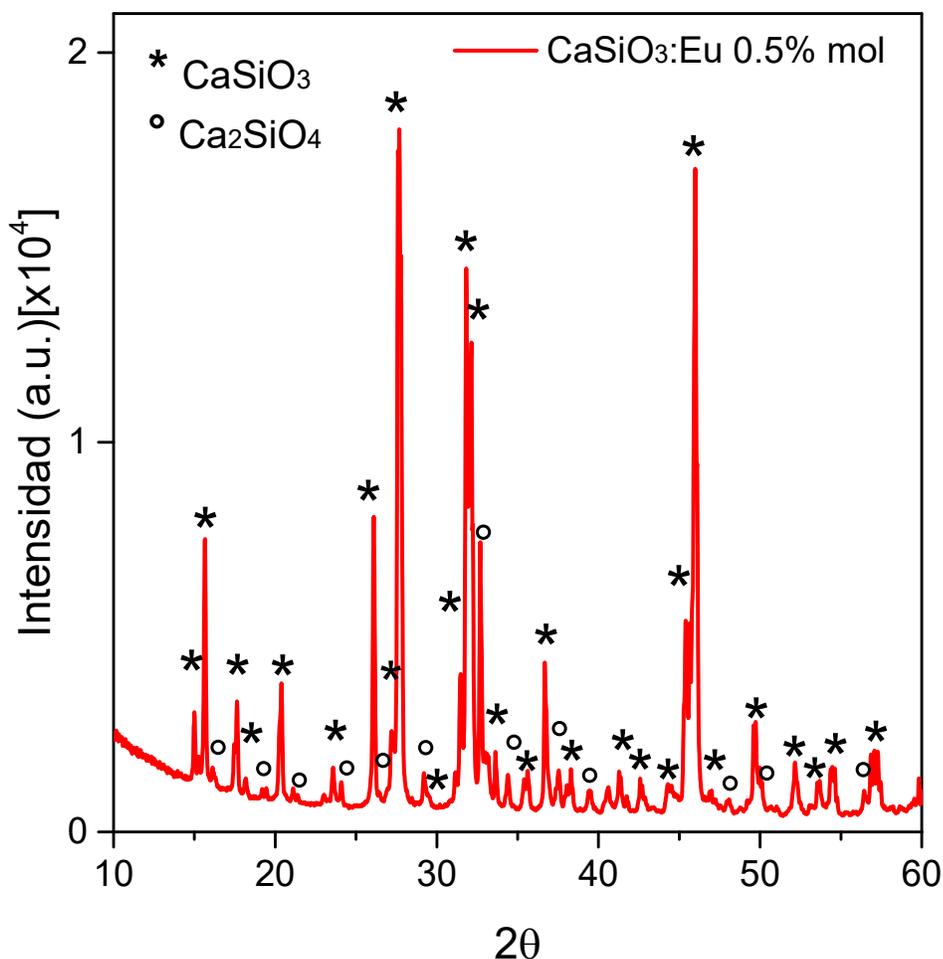


Figura 5.6. Patrón DRX de la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.5 % Eu. Se muestran dos fases cristalinas CaSiO₃ y Ca₂SiO₄ identificadas con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus, respectivamente.

f) El difractograma para la muestra de CaSiO₃ dopado con 1.0 % mol de Eu se muestra en figura 5.7, todos los picos de difracción del espectro coinciden con el patrón cristalino de la pseudowollastonita CaSiO₃, identificado como (*) y de la lamita identificado como Lamita, Ca₂SiO₄, identificado como (o). Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus para CaSiO₃ y Ca₂SiO₄, respectivamente. Los resultados han mostrado que el 75 % de la muestra pertenece a CaSiO₃ y el 25 % a Ca₂SiO₄. De esta forma, la estructura del CaSiO₃ domina esta muestra.

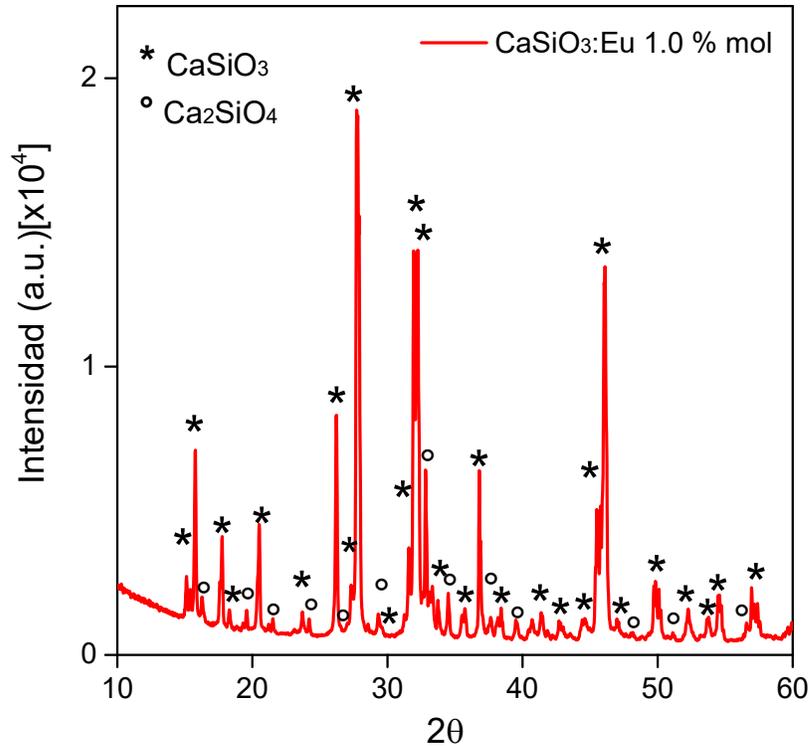


Figura 5.7. Patrón DRX de la muestra de CaSiO₃ dopado con 1.0 % Eu. Se muestran dos fases cristalinas CaSiO₃ y Ca₂SiO₄ identificadas con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus, respectivamente.

g) El difractograma para la muestra de CaSiO₃ dopado con 4.0 % mol de Eu se muestra en figura 5.8, todos los picos de difracción del espectro coinciden con el patrón cristalino de la pseudowollastonita CaSiO₃, identificado como (*) y de la lamita identificado como Lamita, Ca₂SiO₄, identificado como (°). Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus para CaSiO₃ y Ca₂SiO₄, respectivamente. Los resultados han mostrado que el 82 % de la muestra pertenece a CaSiO₃ y el 18 % a Ca₂SiO₄. De esta forma, la estructura del CaSiO₃ domina esta muestra.

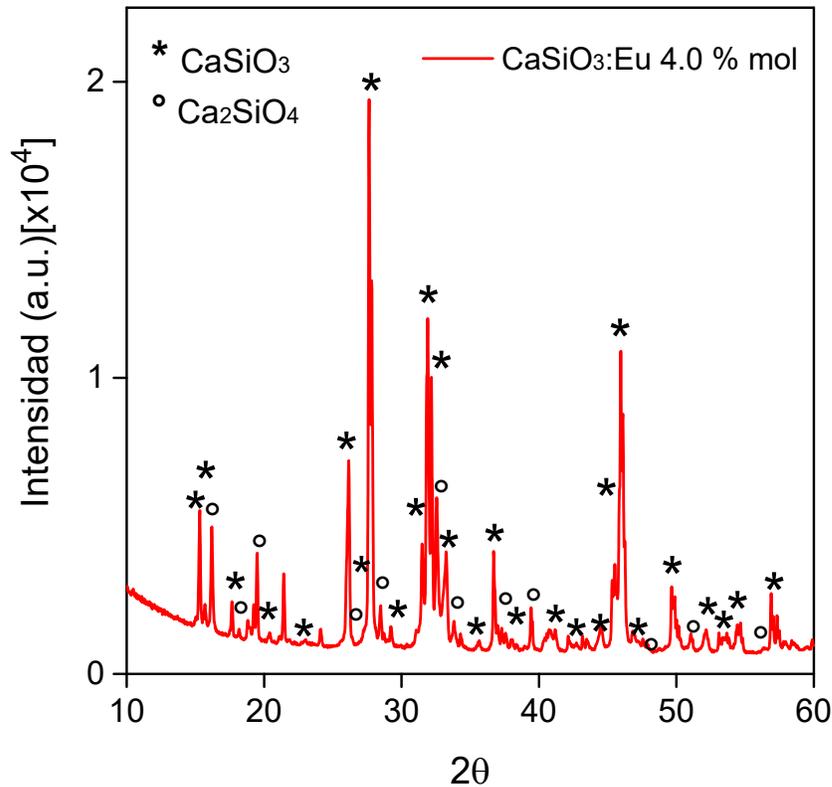


Figura 5.8. Patrón DRX de la muestra de CaSiO_3 dopado con 4.0 % Eu. Se muestran dos fases cristalinas CaSiO_3 y Ca_2SiO_4 identificadas con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus, respectivamente.

5.2 Termoluminiscencia

Las pastillas de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor de CaSiO_3 no dopado y dopado a 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 y 4.0 % mol de Eu fueron irradiadas a una dosis gamma de 0.65 kGy. Cabe señalar que como se indicó en el capítulo 5, la masa usada para esta pastilla fue de aproximadamente 50 mg. Figura 5.9 muestra las curvas de TL de las muestras mencionadas. Como puede ser visto en esta figura, la muestra no dopada muestra un pico TL de baja temperatura alrededor de 138 °C y otros dos picos de alta temperatura superpuestos alrededor de 272 y 333 °C. Cabe señalar que cuando CaSiO_3 es dopado con 0.05 % mol de Eu, su pico prominente de la curva TL alrededor de 272 °C pierde alrededor de 90 % de la intensidad TL con respecto a la muestra de CaSiO_3 no dopada como se muestra en figura 5.9. Esto indica que el dopante Eu dentro de la estructura cristalina del silicato de calcio destruye las trampas termoluminiscentes que son responsables de la intensidad TL.

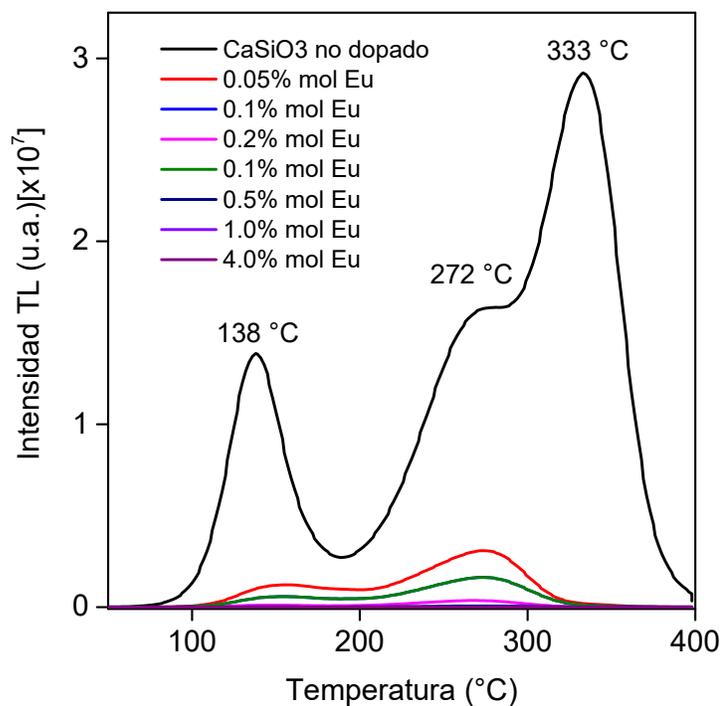


Figura 5.9. curvas de TL de pastillas de CaSiO₃ no dopado y dopado con Eu a diferentes cantidades en mol de Eu desde 0.05 hasta 4.0 % mol.

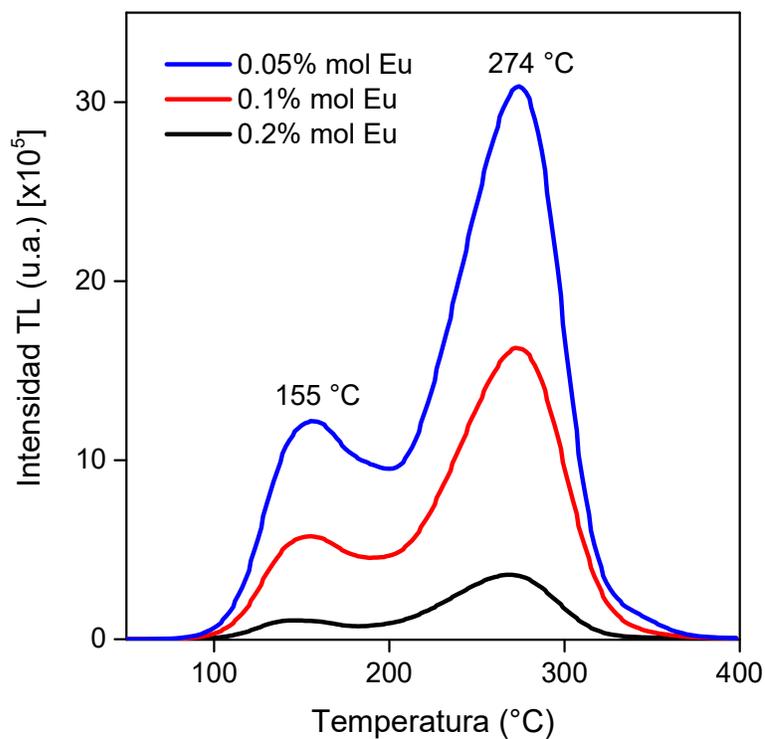


Figura 5.10. curvas de TL de pastillas de CaSiO₃ no dopado y dopado con Eu a diferentes cantidades en mol de Eu desde 0.05, 0.1, y 0.2 % mol.

Puede haber varias otras razones para la disminución de la intensidad TL relativa en la muestra dopada con Eu de CaSiO_3 :

(a) La muestra es silicato de calcio producido por el método de desvitrificación. Es decir, durante la desvitrificación, por regla general, se forman micro y nanocristales defectuosos. Así que los defectos en las unidades estructurales de los nanocristales (octaedros o tetraedros de oxígenos), incluida la impureza Eu^{3+} distorsionan los iones. En este caso, hay un cambio en la relación de las probabilidades de transiciones radiactivas y no radiactivas. (b) Durante la desvitrificación, se retiene una pequeña proporción de la fase de vidrio residual. Por lo tanto, la naturaleza no monofásica de las muestras en estudio también puede ser la razón de la redistribución de la intensidad de la señal termoluminiscente antes y después de la exposición a la radiación gamma [56].

La figura 5.10 y 5.11 muestran las curvas TL de las muestras de CaSiO_3 dopadas con diferentes cantidades en % de mol de Eu. En la figura 5.10 se puede observar dos picos TL principales alrededor de 155°C y 274°C para las muestras con 0.05, 0.1, y 0.2 % mol de Eu.

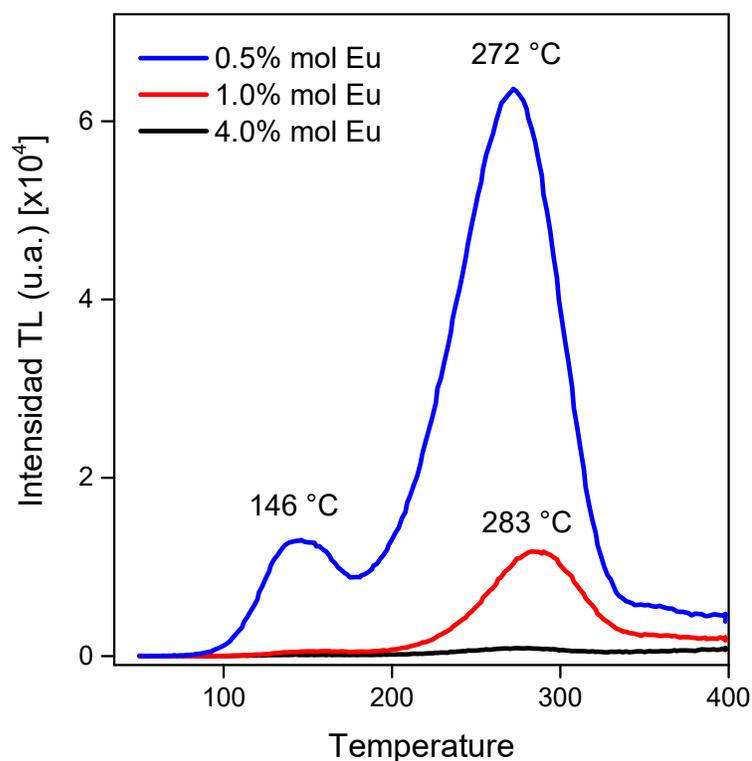


Figura 5.11. curvas de TL de pastillas de CaSiO_3 no dopado y dopado con Eu a diferentes cantidades en mol de Eu desde 0.5, 1.0, y 4.0 % mol.

Mientras que en la figura 5.11 se puede observar que la curva TL para la muestra con 0.5%mol de Eu muestra dos picos prominentes alrededor de 146 y 272 °C. Para la muestra con 1% mol de Eu muestra un pico prominente alrededor de 283 °C y para la muestra de CaSiO₃ con un dopaje de 4% mol de Eu no muestra una intensidad significativa comparada con las demás curvas TL.

Es posible notar que, aunque las muestras dopadas con Eu muestran una menor intensidad TL, para el caso de CaSiO₃ dopado con 0.05 % mol de Eu, no muestra picos superpuestos como se muestra para el caso de la muestra de CaSiO₃ no dopada. Es decir, para la muestra dopada con 0.05 % mol muestra un pico prominente de alta temperatura alrededor de 274 °C. Este hecho puede ser aprovechado si se tiene interés en aplicaciones dosimétricas.

Para tal fin, se ha realizado un estudio del desvanecimiento con el tiempo del pico TL alrededor de 274 °C para la muestra dopada con 0.05 % mol de Eu. Esta característica del material también es conocido en inglés como *Fading* [8]. Este estudio es realizado con el fin de conocer su comportamiento de este pico TL con el tiempo y si mantiene una misma intensidad con el tiempo, haría que este pico TL tendría un potencial uso en dosimetría de radiación gamma.

La figura 5.12 muestra las curvas de TL de las pastillas de CaSiO₃ dopado con 0.05 % mol de Eu medido a diferentes tiempos después de una irradiación de dosis gamma de 2 Gy. En este caso analizaremos el *Fading* del pico TL a 270 °C.

La figura 5.13 muestra el *Fading* del pico TL a 270 °C, para las muestras en pastillas de CaSiO₃ dopado con 0.05 % mol de Eu. El tiempo de medida fue desde el momento de irradiación hasta aproximadamente 18 días después de la irradiación con una dosis gamma de 2 Gy de radiación. Como puede ser visto en esta figura, la intensidad del pico de TL alrededor de 270 °C muestra un comportamiento aproximadamente constante con una intensidad media de 7905 (u.a.). Esto quiere decir hasta los primeros 18 días después de una irradiación gamma de la muestra de CaSiO₃:Eu (0.05% mol) la intensidad TL se mantiene constante. Todas las medidas se realizaron bajo una luz roja tenue con el fin de evitar el efecto de la luz visible sobre la señal TL y por tanto sobre la dosis absorbida en el material estudiado.

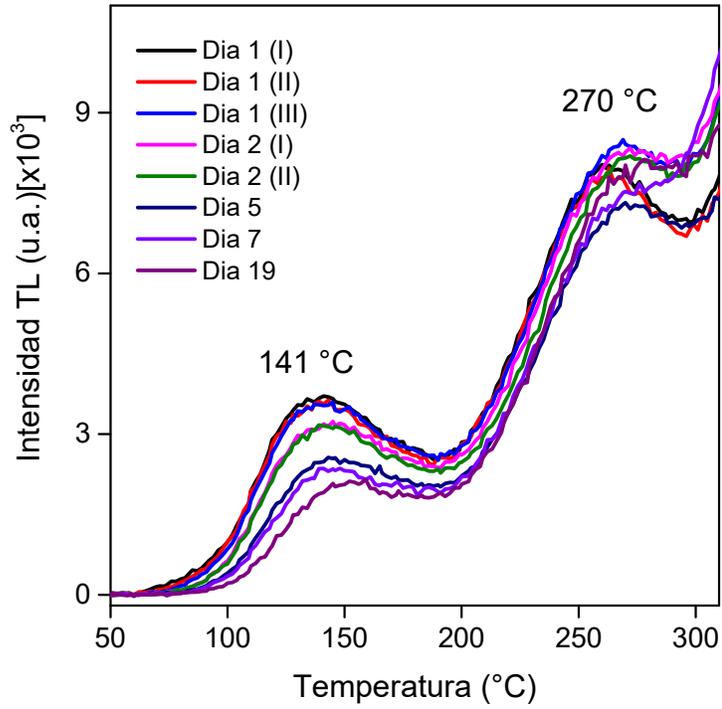


Figura 5.12. curvas de TL de pastillas de CaSiO₃ dopado con 0.05 % mol de Eu irradiado a 2Gy de dosis gamma y a diferentes tiempos de medida.

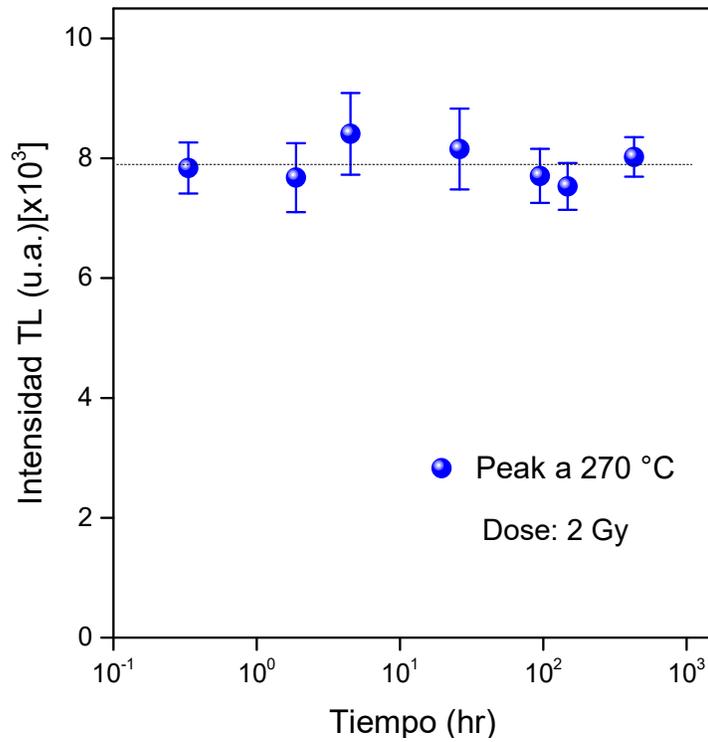


Figura 5.13. Fading de la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.05 % mol de Eu irradiado a 2Gy de dosis gamma.

Por otro lado, es posible estimar el número de curvas TL individuales en las que se compone una curva TL experimental. Por esta razón, se utilizó el método de deconvolución de la curva de TL (GCD por sus siglas en inglés *Glow Curve Deconvolution*) para calcular parámetros característicos como E (activación de energía) y el orden de la cinética (b) de los picos de TL individuales en la curva de TL experimental [57]. Por tanto, aplicando la ecuación propuesta por Kitis et al. [57] obtenemos la deconvolución de la curva TL de la muestra de CaSiO₃ dopada con 0.05% mol de Eu e irradiada con 650 Gy. Estas ecuaciones propuestas por Kitis et al. para las expresiones de primer y segundo orden se muestran en las ecuaciones (5.1) y (5.2), respectivamente.

$$I(T) = I_m \exp \left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \cdot \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} \right) (1 - \Delta) - \Delta_m \right] \quad (5.1)$$

$$I(T) = 4I_m \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} \right) \left[\frac{T^2}{T_m^2} (1 - \Delta) \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} \right) + 1 + \Delta_m \right]^{-2} \quad (5.2)$$

Donde $I(T)$ es la intensidad del pico TL a la temperatura T , T_m e I_m son la temperatura y la intensidad del pico máximo. E es la energía de activación en eV, k es la constante de Boltzmann en eV·K⁻¹, $\Delta = 2kT/E$, and $\Delta_m = 2kT_m/E$.

La figura 5.14 muestra que esta curva TL experimental está compuesta por siete picos de TL computados usando diferentes órdenes de cinética centrados en aproximadamente 141, 157, 185, 242, 276.5, 298, 330 °C. La calidad del ajuste se encontró a través de la figura de Mérito (FOM = $\sum(TL_{exp} - TL_{comp})/TL_{comp}$) [58]. Este valor fue encontrado con FOM = 1.80 % el cual muestra que el ajuste de los datos es satisfactorio. La posición, el orden cinético y las energías de activación (E) de los picos de TL se muestran en la Tabla 5.1.

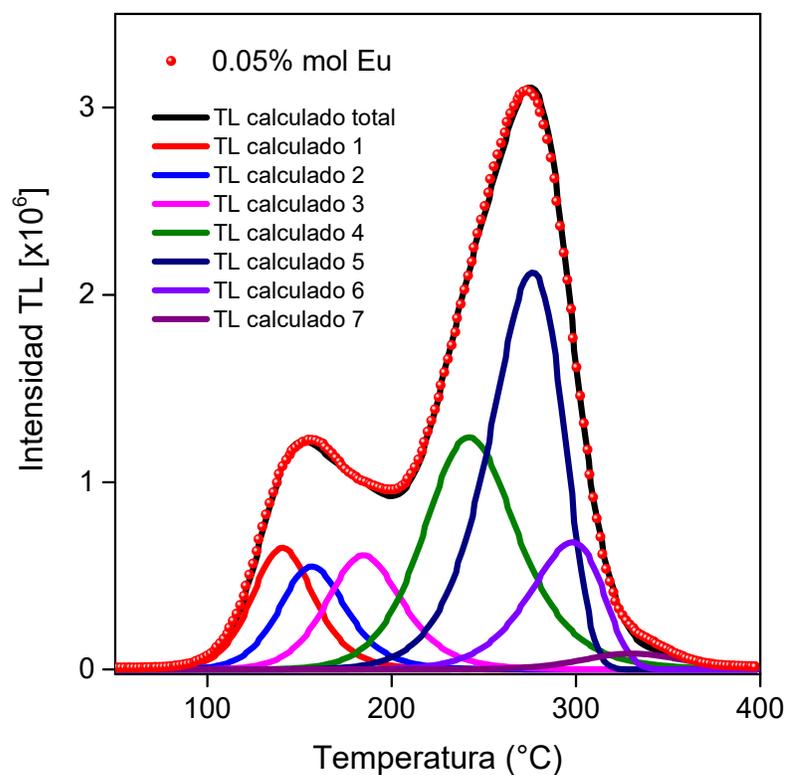


Figura 5.14. Picos de TL calculados para la muestra de CaSiO_3 dopada con 0.05% mol de Eu. Se puede lograr un buen ajuste entre la curva de brillo experimental (círculos rojos) y la curva de TL simulada (línea negra) asumiendo la presencia de siete picos.

Tabla 5.1: La posición, el orden cinético y las energías de activación (E) de los picos de TL de la muestra de CaSiO_3 dopada con 0.05% mol de Eu.

Pico TL	Orden de la cinética	Pico TL ($^{\circ}\text{C}$)	E (eV)
1	2 nd	141	1.248
2	2 nd	157	1.255
3	2 nd	185	1.260
4	2 nd	242	1.280
5	1 st	276.5	1.300
6	1 st	298	1.400
7	2 nd	330	1.600

5.3. Absorción óptica

La figura 5.15 muestra los espectros de absorción óptica del policristal sintético del CaSiO_3 no dopado y dopado con Eu (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, y 4 % mol).

Este espectro muestra una banda de absorción intensa entre 220 y 350 nm correspondiente a la transferencia de carga de ligando-metal (LMCT por sus siglas en inglés *ligand to metal charge-transfer*) de oxígeno a silicio (O-Si) en el grupo SiO_4^{2-} . La formación de la amplia banda visible inducida podría atribuirse a la formación de un centro de vacancia de oxígeno-silicio (SiOHC) o un centro de vacancia de oxígeno sin puente (NBOHC), como sugerido por ElBatal et al. [59].

Mientras que para las muestras dopadas con Eu la banda ancha entre 350 y 500 se atribuye a las transiciones intra-configuracionales $4f \rightarrow 4f$ desde el nivel fundamental 7F_0 que corresponden a los espectros de excitación (líneas electrónicas de iones Eu^{3+}) [56], [60], [61].

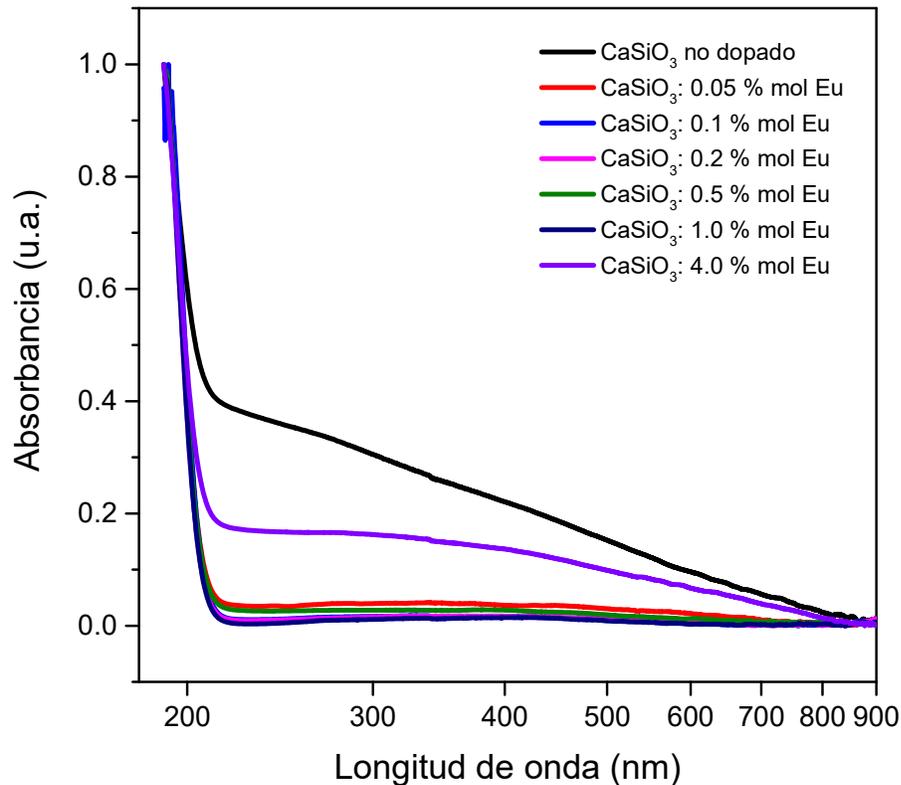


Figura 5.15. Espectros de absorción UV-Vis del CaSiO_3 no dopada y dopada con 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, y 4.0% mol de Eu.

La energía de banda prohibida óptica (E_g) de las muestras de silicato de calcio no dopado y dopado con Eu se calculó utilizando la relación Tauc [62], que se muestra en la ecuación. (8.1).

$$(\alpha h\nu)^n \sim (h\nu - E_g) \quad (8.1)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción óptica y $n = 2$ para una transición directa y $n = 1/2$ para una transición indirecta [62].

Los valores de los bandgap ópticos del CaSiO_3 no dopado y dopado con Eu a diferentes cantidades en % mol se obtienen representando $(\alpha E)^n$ frente a E en el rango de alta absorción seguido de la extrapolación de la región lineal de los gráficos a $(\alpha E)^n = 0$ como se muestra en las figuras 5.16 – 5.22. El análisis de los datos actuales mostró que las gráficas de $(\alpha E)^n$ vs. $h\nu$ muestra relaciones lineales que son mejor ajustadas para $n = 2$ para las muestras no dopadas y dopadas con Eu, como encontrado también por Nagabushana y colaboradores [61] en sus estudios del CaSiO_3 dopado con Eu. Esto indica que las transiciones directas son responsables de las transiciones entre las bandas para las muestras estudiadas.

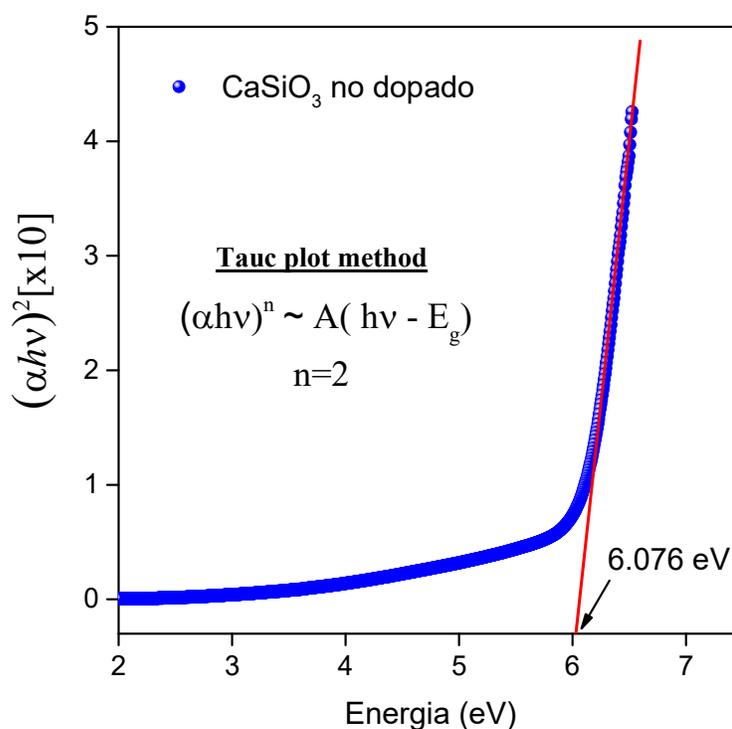


Figura 5.16. Bandgap óptico para el policristal de CaSiO_3 no dopado.

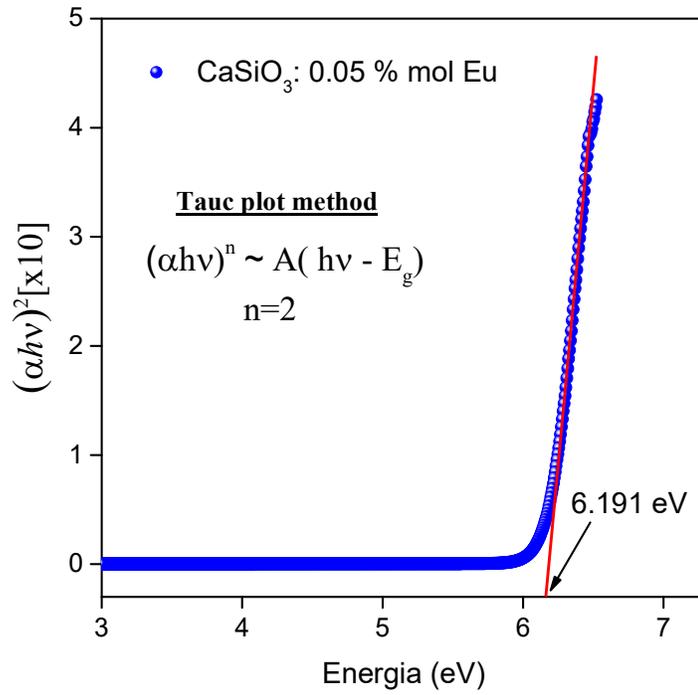


Figura 5.17. Bandgap óptico de CaSiO₃ dopado con 0.05% mol de Eu.

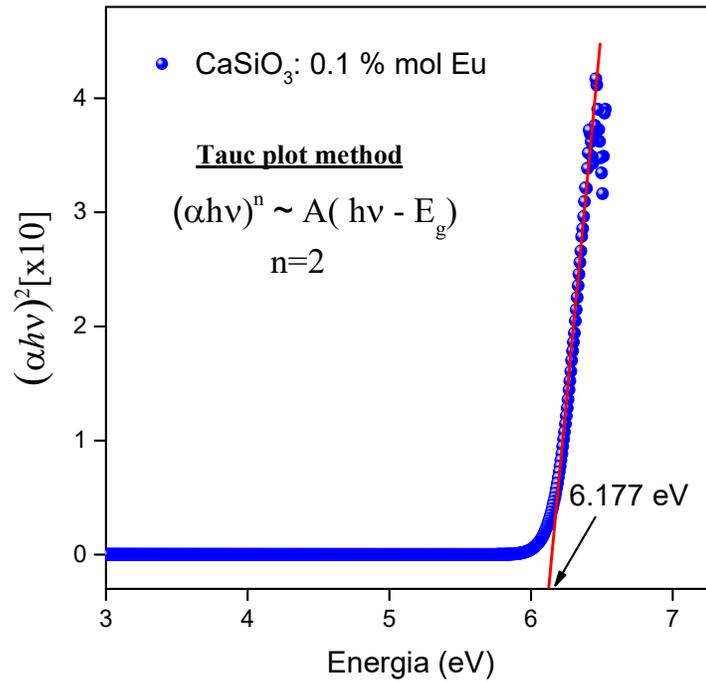


Figura 5.18. Bandgap óptico de CaSiO₃ dopado con 0.1% mol de Eu.

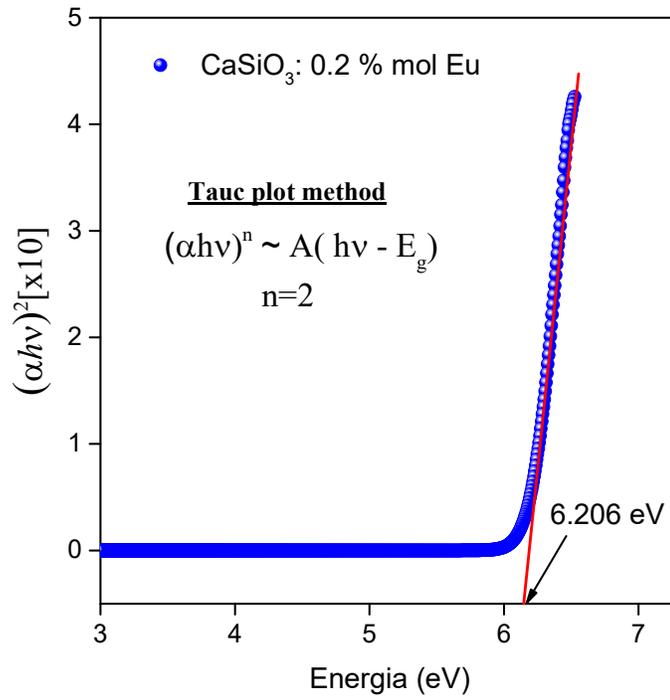


Figura 5.19. Band óptico de CaSiO₃ dopado con 0.2 % mol de Eu.

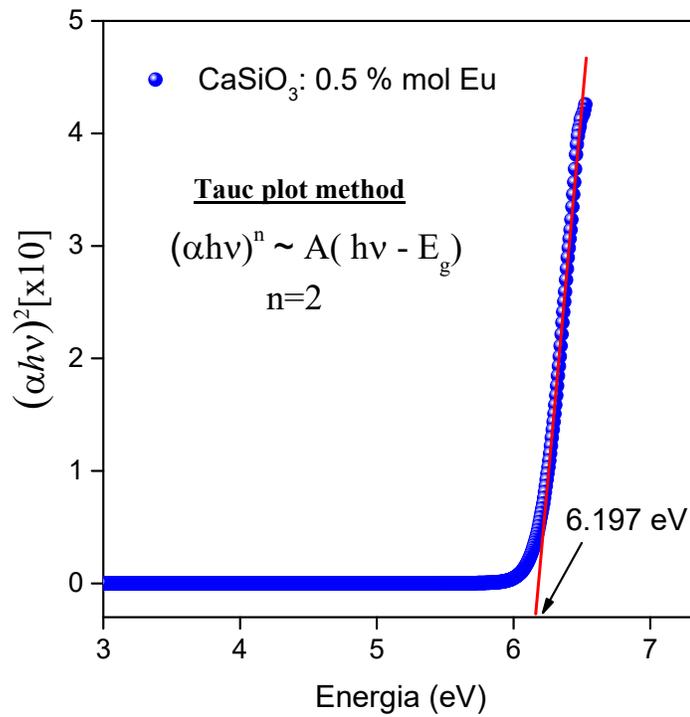


Figura 5.20. Bandgap óptico de CaSiO₃ dopado con 0.5% mol de Eu.

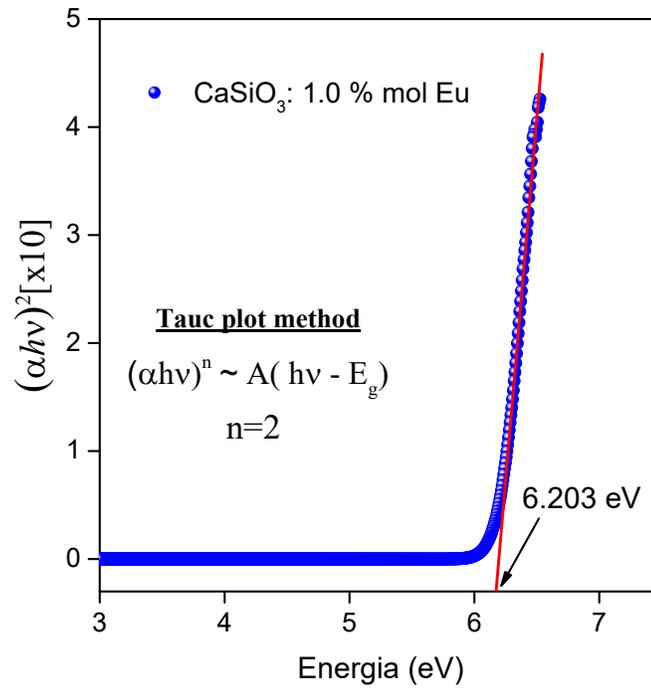


Figura 5.21. Bandgap óptico de CaSiO₃ dopado con 1.0 % mol de Eu.

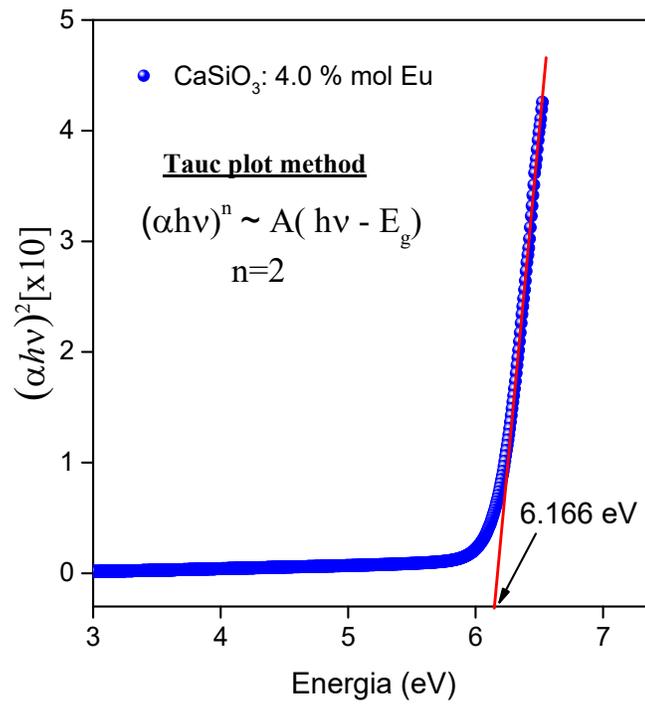


Figura 5.22. Bangap óptico de CaSiO₃ dopado con 4.0 % mol de Eu.

Como mostrado en las figuras 5.16 hasta 5.22, se muestran los valores de los bandgap ópticos de las muestras de CaSiO₃ no dopado y dopado Eu, respectivamente, utilizando el método del Tauc. La figura 5.23 muestra la relación entre los valores del bandgap óptico y el % en mol del dopante Eu para la muestra de CaSiO₃. Como puede observarse en esta figura el bandgap óptico para la muestra no dopada en CaSiO₃ tiene un valor de 6.076 eV.

Para las muestras dopado con 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 4.0 % mol de Eu se encontró que el bandgap óptico calculado tienen un valor de 6.191, 6.177, 6.206, 6.199, 6.203, 6.166 eV, respectivamente. Se observa un aumento del valor de E_g con respecto a la muestra no dopada, con un valor máximo de 6.206 eV para la muestra dopada con 0.2% mol de Eu. Estos valores concuerdan con los informados en la literatura [61].

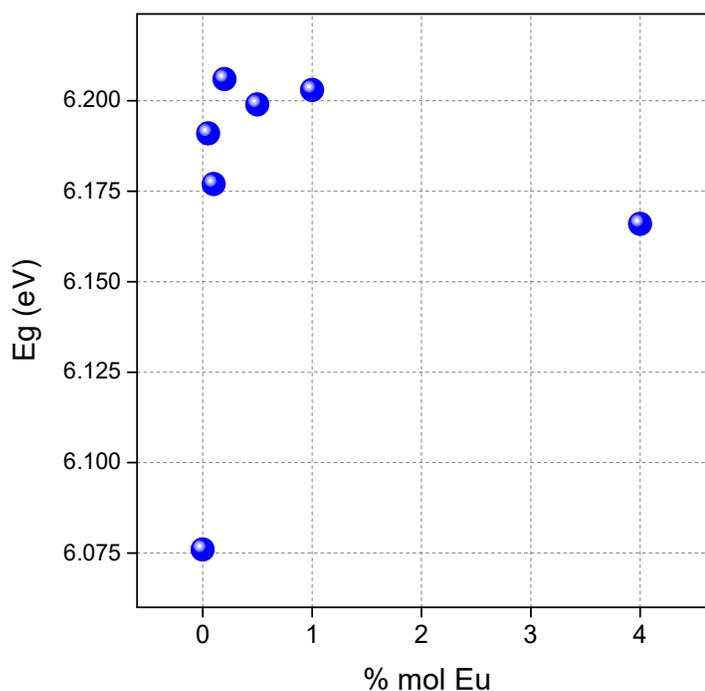


Figura 5.23. Bandgap óptico vs. % mol de Eu.

Capítulo 6

Conclusiones

- En este trabajo se produjeron policristales de CaSiO_3 y aquellos dopados al 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 5.0 % mol de Eu por el método de desvitrificación.

Patrones de difracción de los materiales producidos

- El difractograma de la muestra resultante previo tratamiento térmico del CaCO_3 corresponde al del óxido de calcio CaO y del portlandita CaOH_2 . Ambas fases se identifican con los archivos 01-077-2010 y 00-004-0733 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus, respectivamente. Además, se han encontrado que el 99 % de la fase cristalina encontrada pertenece a CaO y el 1 % a CaOH_2 .
- El difractograma del policristal sintético de CaSiO_3 corresponde al 100% a la pseudowollastonita, CaSiO_3 , identificado con el archivo 01-074-0874 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus.
- El difractograma para la muestra de CaSiO_3 dopado con 0.05 % mol de Eu corresponde a la de pseudowollastonita CaSiO_3 y de la lamita. Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus con un porcentaje de 86 % de la fase cristalina pertenece a CaSiO_3 y el 14 % a Ca_2SiO_4 .
- El difractograma para la muestra de CaSiO_3 dopado con 0.1 % mol de Eu corresponde a la de pseudowollastonita CaSiO_3 y de la lamita. Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus con un porcentaje de 84 % de la fase cristalina pertenece a CaSiO_3 y el 16 % a Ca_2SiO_4 .
- El difractograma para la muestra de CaSiO_3 dopado con 0.2 % mol de Eu corresponde a la de pseudowollastonita CaSiO_3 y de la lamita. Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus con

un porcentaje de 75 % de la fase cristalina pertenece a CaSiO_3 y el 25 % a Ca_2SiO_4 .

- El difractograma para la muestra de CaSiO_3 dopado con 0.5 % mol de Eu corresponde a la de pseudowollastonita CaSiO_3 y de la lamita. Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus con un porcentaje de 84 % de la fase cristalina pertenece a CaSiO_3 y el 16 % a Ca_2SiO_4 .
- El difractograma para la muestra de CaSiO_3 dopado con 1.0 % mol de Eu corresponde a la de pseudowollastonita CaSiO_3 y de la lamita. Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus con un porcentaje de 75 % de la fase cristalina pertenece a CaSiO_3 y el 25 % a Ca_2SiO_4 .
- El difractograma para la muestra de CaSiO_3 dopado con 4.0 % mol de Eu corresponde a la de pseudowollastonita CaSiO_3 y de la lamita. Ambas fases se identifican con los archivos 01-074-0874 y 01-083-0461 PDF-2 del software X'Pert HighScore Plus con un porcentaje de 82 % de la fase cristalina pertenece a CaSiO_3 y el 18 % a Ca_2SiO_4 .

Termoluminiscencia

- La curva TL de la muestra de CaSiO_3 no dopado e irradiado a 650 Gy de radiación gamma muestra un pico TL de baja temperatura alrededor de 138 °C y otros dos picos de alta temperatura superpuestos alrededor de 272 y 333 °C.
- La curva TL de la muestra de CaSiO_3 dopado con 0.05, 0.1, e 0.2% en mol de Eu e irradiado a 650 Gy de radiación gamma muestra un pico TL de baja temperatura alrededor de 155 °C y otro pico de alta temperatura alrededor de 274 °C.
- Para la muestra con 1% mol de Eu muestra un pico TL prominente alrededor de 283 °C y para la muestra de CaSiO_3 con un dopaje de 4% mol de Eu no muestra una intensidad significativa comparada con las demás curvas TL.
- El pico prominente de la curva TL alrededor de 272 °C para la muestra CaSiO_3 dopado con 0.05 % mol de Eu, pierde alrededor de 90 % de la intensidad TL con respecto a la muestra de CaSiO_3 no dopada. Esto puede ser debido a que durante la producción de del material de CaSiO_3 , los defectos presentes en la estructura cristalina y el dopante Eu^{3+} distorsionan los iones y por tanto un cambio en la relación de probabilidades de transiciones radiactivas y no radiactivas.

- El pico de TL alrededor de 274 °C para la muestra de CaSiO₃ dopado con 0.05 % en mol de Eu se muestra aislado a diferencia de la muestra de CaSiO₃ no dopada. Esta característica hace que la muestra dopada con 0.05% mol de Eu sea de interés y pueda ser una posible muestra para aplicaciones en dosimetría gamma.
- El *fading* para la muestra de CaSiO₃:Eu (0.05% mol) irradiado a 2 Gy de dosis gamma indica que dentro de los primeros 18 días después de una irradiación la intensidad del pico de TL alrededor de 270 °C muestra un comportamiento aproximadamente constante con una intensidad media de 7905 (u.a.).
- El método de deconvolución indica que la curva TL de la muestra de CaSiO₃ dopada con 0.05% mol de Eu e irradiada con 650 Gy está compuesta por siete picos de TL computados usando diferentes órdenes de cinética centrados en aproximadamente 141, 157, 185, 242, 276.5, 298, 330 °C.
- La calidad del ajuste se encontró a través de la figura de Mérito FOM = 1.80 %.

Absorción óptica

- Se han obtenido los espectros de absorción óptica de los policristales sintético del CaSiO₃ no dopado y dopado con Eu (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, y 4% mol).
- Los espectros de absorción óptica muestran una banda de absorción intensa entre 220 y 350 nm correspondiente a la transferencia de carga de ligando-metal (LMCT) de oxígeno a silicio (O-Si) en el grupo SiO₄²⁻.
- La formación de la amplia banda visible inducida podría atribuirse a la formación de un centro de vacancia de oxígeno-silicio (SiOHC) o un centro de vacancia de oxígeno sin puente (NBOHC).
- Para las muestras dopadas con Eu la banda ancha entre 350 y 500 nm se les atribuye a las transiciones intra-configuracionales 4f → 4f desde el nivel fundamental ⁷F₀ que corresponden a los espectros de excitación (líneas electrónicas de iones Eu³⁺).
- La energía de la banda prohibida óptica (E_g) de las muestras de CaSiO₃ no dopado y dopado con Eu se calculó utilizando la relación Tauc: $(\alpha h\nu)^n \sim (h\nu - E_g)$.
- Las gráficas de $(\alpha E)^n$ vs. $h\nu$ muestra relaciones lineales que son mejor ajustadas para

$n = 2$ para las muestras no dopadas y dopadas con Eu, es decir para una transición directa.

- El bandgap óptico para la muestra no dopada de CaSiO_3 tiene un valor de 6.076 eV.
- Para las muestras dopado con 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 4.0 % mol de Eu se encontró que el bandgap óptico calculado tienen un valor mayor al de la muestra no dopada de 6.191, 6.177, 6.206, 6.199, 6.203, 6.166 eV, respectivamente.

Capítulo 7

Recomendaciones

- Mayores estudios de la muestra de CaSiO_3 dopado con 0.05% mol de Eu para su uso o no como dosímetro de radiación gamma.
- Medida de la respuesta TL para diferentes dosis de radiación gama para encontrar una curva de calibración dosis – respuesta.
- Estudio de reproducibilidad de la muestra CaSiO_3 dopado con 0.05% mol de Eu en forma de pastillas viendo su uso como dosímetro de radiación.
- Estudios de los análisis de resonancia paramagnética electrónica de la muestra CaSiO_3 dopado con 0.05% mol de Eu para encontrar los defectos presentes y su relación con la respuesta termoluminiscente. Así como también encontrar la o las posibles razones por el cual el valor del bandgap óptico para las muestras dopadas es mayor comparada con la muestra no dopada.

Bibliografía

- [1] D.A.E. Ehlermann, The early history of food irradiation, *Radiation Physics and Chemistry* 129 (2016) 10-12.
- [2] E.S.P. Josephson, M.S. , *Preservation of Food by Ionizing Radiation*, 1st Ed. ed., CRC Press 1982.
- [3] S.I. Borrely, A.C. Cruz, N.L. Del Mastro, M.H.O. Sampa, E.S. Somessari, Radiation processing of sewage and sludge. A review, *Progress in Nuclear Energy* 33 (1998) 3-21.
- [4] Y. Amano, *Atoms for Peace and Development: working towards the Sustainable Development Goals*, IAEA, 2018.
- [5] Preface, Executive Summary and Glossary, *Annals of the ICRP* 37 (2007) 9-34.
- [6] A. Viamonte, L.A.R. da Rosa, L.A. Buckley, A. Cherpak, J.E. Cygler, Radiotherapy dosimetry using a commercial OSL system, *Medical Physics* 35 (2008) 1261-1266.
- [7] K. Kainz, *Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students*, *Medical Physics* 33 (2006) 1920-1920.
- [8] S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [9] V. Kortov, Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends, *Radiation Measurements* 42 (2007) 576-581.
- [10] J.R. Cameron, N. Suntharalingam, G.N. Kenney, *Thermoluminescent Dosimetry*, University of Wisconsin Press 1968.
- [11] W.M. Burch, Thermoluminescence, low radiation dosage and black-body radiation, *Physics in Medicine & Biology* 12 (1967) 523.
- [12] P. Bilski, Lithium Fluoride: From LiF:Mg,Ti to LiF:Mg,Cu,P, *Radiation Protection Dosimetry* 100 (2002) 199-205.
- [13] K. Hefferan, J. O'Brien, *Earth Materials*, Wiley 2010.
- [14] C. Klein, A.R. Philpotts, *Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology*, Cambridge University Press 2012.
- [15] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*, Springer Berlin Heidelberg 2012.
- [16] E.H. Kraus, W.F. Hunt, *Mineralogy: An Introduction to the Study of Minerals and Crystals*, McGraw-Hill Book Company, Incorporated 1928.
- [17] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to the Rock-forming Minerals*, Mineralogical Society 2013.

- [18] A. Putnis, *An Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press 1992.
- [19] R.W. Andrews, D. Institute of Geological Sciences . *Mineral Resources, Wollastonite*, H.M. Stationery Office 1970.
- [20] H.R. Wenk, W.F. Müller, N.A. Liddell, P.P. Phakey, Polytypism in Wollastonite, in: H.R. Wenk (Ed.), *Electron Microscopy in Mineralogy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1976, pp. 324-331.
- [21] I. Kotsis, A. Balogh, Synthesis of wollastonite, *Ceramics International* 15 (1989) 79-85.
- [22] E. Mazzucato, A.F. Gualtieri, Wollastonite polytypes in the CaO-SiO₂ system, *Physics and Chemistry of Minerals* 27 (2000) 565-574.
- [23] M. Magallanes-Perdomo, P. Pena, P.N. De Aza, R.G. Carrodegua, M.A. Rodríguez, X. Turrillas, S. De Aza, A.H. De Aza, Devitrification studies of wollastonite–tricalcium phosphate eutectic glass, *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 3057-3066.
- [24] K.F. Hesse, Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite), *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 168 (1984) 93-98.
- [25] The crystal structure of parawollastonite, *Zeitschrift für Kristallographie* 127 (1968) 291-308.
- [26] T. Yamanaka, H. Mori, The structure and polytypes of α -CaSiO₃ (pseudowollastonite), *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 37 (1981) 1010-1017.
- [27] H. Yang, C.T. Prewitt, On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO₃), *American Mineralogist* 84 (1999) 929-932.
- [28] H. Yang, C.T. Prewitt, Crystal structure and compressibility of a two-layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO₃), *American Mineralogist* 84 (1999) 1902-1905.
- [29] C. Henmi, I. Kusachi, A. Kawahara, K. Henmi, 7T wollastonite from Fuka, Okayama Prefecture, *Mineralogical Journal* 9 (1978) 169-181.
- [30] C. Henmi, A. Kawahara, K. Henmi, I. Kusachi, Y. Takeuchi, The 3T, 4T and 5T polytypes of wollastonite from Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan, *American Mineralogist* 68 (1983) 156-163.
- [31] Y.V. Seryotkin, E.V. Sokol, S.N. Kokh, Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context, *Lithos* 134 (2012) 75-90.
- [32] D.N. Souza, A.P. Melo, V.S. Gazano, L.V. Caldas, Characterization of Brazilian Wollastonite for radiation dosimetry, (2006).
- [33] W.F.P. McLintock, On the metamorphism produced by the combustion of hydrocarbons in the Tertiary sediments of south-west Persia, *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society* 23 (1932) 207-226.
- [34] E.V. Sokol, I.S. Novikov, S.N. Zateeva, V.V. Sharygin, Y. Vapnik, Pyrometamorphic rocks of the spurrite-merwinite facies as indicators of hydrocarbon discharge zones (the Hatrurim Formation, Israel), Springer Nature BV, pp. 608.

- [35] J. Ingrin, TEM imaging of polytypism in pseudowollastonite, *Physics and Chemistry of Minerals* 20 (1993) 56-62.
- [36] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge university press 1991.
- [37] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics*, holt, rinehart and winston, new york London, 1976.
- [38] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, *American Journal of Physics* 35 (1967) 547-548.
- [39] R.H. Bube, *Photoconductivity of solids*, RE Krieger Pub. Co. 1978.
- [40] C.D. Gonzales-Lorenzo, T.K.G. Rao, N.F. Cano, B.N. Silva-Carrera, R.R. Rocca, E.E. Cuevas-Arizaca, J.S. Ayala-Arenas, S. Watanabe, Thermoluminescence and defect centers in β -CaSiO₃ polycrystal, *Journal of Luminescence* 217 (2020) 116783.
- [41] R. Chen, S.W.S. McKeever, *Theory of thermoluminescence and related phenomena*, World Scientific 1997.
- [42] J.T. Randall, M.H.F. Wilkins, Phosphorescence and electron traps-1. The study of trap distributions, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 184 (1945) 365-389.
- [43] J.T. Randall, M.H.F. Wilkins, Phosphorescence and electron traps II. The interpretation of long-period phosphorescence, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 184 (1945) 390-407.
- [44] G.F.J. Garlick, A.F. Gibson, The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors, *Proceedings of the Physical Society* (1926-1948) 60 (1948) 574.
- [45] C.E. May, J.A. Partridge, Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides, *The Journal of Chemical Physics* 40 (1964) 1401-1409.
- [46] M.S. Rasheedy, On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak, *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (1993) 633.
- [47] P. Kivits, H.J.L. Hagebeuk, Evaluation of the model for thermally stimulated luminescence and conductivity; reliability of trap depth determinations, *Journal of Luminescence* 15 (1977) 1-27.
- [48] J. Nahum, A. Halperin, Thermoluminescence and the relation between thermal and optical activation energies in diamond, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24 (1963) 823-834.
- [49] S.W.S. McKeever, On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curves: Resolution into individual peaks, *physica status solidi (a)* 62 (1980) 331-340.
- [50] H.S.J. Ccallata, *Propriedades de ressonância paramagnética eletrônica, de absorção óptica e termoluminescência do cristal de zoisita natural*, *Physics*, University of Sao Paulo, 2010.
- [51] L. Hanssen, Integrating-sphere system and method for absolute measurement of transmittance, reflectance, and absorptance of specular samples, *Appl. Opt.* 40 (2001) 3196-3204.
- [52] *Fundamentals, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* 2005, pp. 1-

38.

[53] S.A. Speakman, Introduction to PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0, MIT Center for Materials Science and Engineering, 2012.

[54] M. Hillert, B. Sundman, X. Wang, An assessment of the CaO-SiO₂ system, Metallurgical Transactions B 21 (1990) 303-312.

[55] R.M. Weston, P.S. Rogers, The growth of calcium metasilicate polymorphs from supercooled melts and glasses, Mineralogical Magazine 42 (1978) 325-335.

[56] C.D. Gonzales-Lorenzo, D.V. Ananchenko, S.V. Nikiforov, A.N. Kiryakov, A.F. Zatsepin, J.F.D. Chubaci, N.F. Cano, J.S. Ayala-Arenas, S. Watanabe, Effect of 130 keV pulsed electron irradiation on the efficiency of radiative transitions in Eu-doped glass-ceramics CaSiO₃, Optical Materials 119 (2021) 111304.

[57] G. Kitis, J.M. Gomez-Ros, J.W.N. Tuyn, Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics, Journal of Physics D: Applied Physics 31 (1998) 2636.

[58] H.G. Balian, N.W. Eddy, Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks, Nuclear Instruments and Methods 145 (1977) 389-395.

[59] H.A. ElBatal, M.Y. Hassaan, M.A. Fanny, M.M. Ibrahim, 'Optical and FT Infrared Absorption Spectra of Soda Lime Silicate Glasses Containing nano Fe₂O₃ and Effects of Gamma Irradiation, Silicon 9 (2017) 511-517.

[60] L. Zhou, B. Yan, Sol-gel synthesis and photoluminescence of CaSiO₃:Eu³⁺ nanophosphors using novel silicate sources, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 2877-2882.

[61] H. Nagabhushana, B.M. Nagabhushana, M. Madesh Kumar, Chikkahanumantharayappa, K.V.R. Murthy, C. Shivakumara, R.P.S. Chakradhar, Synthesis, characterization and photoluminescence properties of CaSiO₃:Eu³⁺ red phosphor, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 78 (2011) 64-69.

[62] F. Abeles, Optical properties of solids. Ed. by F. Abeles, North-Holland Pub. Co.; American Elsevier, Amsterdam, New York, 1972.