



Universidad de Guanajuato
División de Ciencias e Ingenierías
Campus León

**Estudio de las propiedades termoluminiscentes del
titanato de magnesio dopado con *Carbon Dots***

Tesis que presenta:

Luis Salvador Valle García

Para obtener el grado de:

Ingeniero Físico

Director de Tesis:

Dr. Miguel Ángel Vallejo Hernández

Codirector:

Dr. Christian Gómez Solís

Esta tesis fue revisada por:

Dr. Héctor René Vega Carrillo

Dr. Eduardo Montes Ramírez

Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino

Dr. Jorge Roberto Oliva Uc

León, Guanajuato, México



Asunto: Aval de sinodal

León, Guanajuato, a 03 de febrero de 2021

Dr. David Yves Ghislain Delepine

Director

División de Ciencias e Ingenierías

PRESENTE:

Por medio de la presente hago constar que he revisado la tesis titulada: “**Estudio de las Propiedades Termoluminiscentes del Titanato de Magnesio Dopado con Carbon Dots**”, que presenta el C. Luis Salvador Valle García, para obtener el grado de Ingeniero Físico.

Le comunico que he discutido cuidadosamente dicha tesis con el sustentante, a quien le he hecho llegar mis comentarios y correcciones. Le expreso además que en lo general me parece un buen trabajo por lo que avalo su presentación.

Sin otro particular por el momento, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

Una firma manuscrita en tinta que parece decir "Modesto Sosa".

Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino
Sinodal

Asunto: Carta
León, GTO, 03 de febrero de 2021

DR. David Yves Ghislain Delepine
Director
División de Ciencias e Ingenierías,
Universidad de Guanajuato campus León

Estimado Dr. David

Por este medio le notifico que he leído y dado mis comentarios a la **C. Luis Salvador Valle Garcia** (NUA 434210) sobre su trabajo de tesis titulado **“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMOLUMINISCENTES DEL TITANATO DE MAGNESIO DOPADO CON CARBON DOTS”**. El C. Valle realizó los cambios sugeridos y tomando en cuenta cada detalle sobre su trabajo de tesis.

Por lo tanto, confirmo que el C. Luis Salvador Valle Garcia puede realizar los trámites para presentar su trabajo de tesis en las fechas que se establezcan.

Sin más por el momento me despido de usted agradeciendo su atención y quedo a sus órdenes.

ATENTAMENTE



DR. EDUARDO MONTES RAMÍREZ

Profesor a tiempo parcial DCI
Sinodal



Universidad Autónoma de Zacatecas

Unidad Académica de Estudios Nucleares

Dr. Héctor René Vega Carrillo

C. Ciprés 10, Fracc. La Peñuela, 98060 Zacatecas, Zac., México

Teléfono: 49292 27043 Ext 118 o 119; Fax: 49292 27043 Ext 120

Portal: <http://smid.org.mx/HRVC/start.html>

Buzón-e: fermineutron@yahoo.com

Oficio No. C019/07/01_21
Zacatecas, Zac., 29 de enero del 2021

Dr. David Yves Ghislain Delepine
Director de la División de Ciencias e Ingenierías

Presente

Hago constar que he revisado el manuscrito “ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMOLUMINISCENTES DEL TITANATO DE MAGNESIO DOPADO CON CARBON DOTS” que redactó el C Luis Salvador Valle García para obtener el grado de Ingeniero Físico.

En constante comunicación con el C Valle García y con su asesor, he hecho mis observaciones, cuestionamientos, comentarios y sugerencias, que en documento final fueron atendidas.

Con base en lo anterior considero que es un buen trabajo de tesis por lo que avalo su presentación.

Sin otro particular, quedo a la orden para cualquier asunto relacionado con este trabajo.

A t e n t a m e n t e

Dr. Héctor René VEGA CARRILLO
Profesor-Investigador

Asunto: Carta
León Gto., 17 febrero del 2021

Dr. David Yves Ghislain Delepine
Director de la división de Ciencias e Ingenierías:
Presente

Estimado Dr. David

Por este medio le notifico que he leído y dado mis comentarios del C. Luis Salvador Valle García, sobre su trabajo de tesis. EIC. Luis Salvador Valle García realizo los cambios sugeridos y tomando en cuenta cada detalle sobre su trabajo de tesis.

Por lo tanto, confirmo que el C. Luis Salvador Valle García puede realizar los trámites para presentar su trabajo de la tesis en las fechas que se establezcan.

Sin más por el momento me despido de usted agradeciendo su atención y quedo a sus órdenes.

ATENTAMENTE

“LA VERDAD OS HARÁ LIBRES”



Dr. JORGE OLIVA UC

CATEDRA CONACYT, IPICYT

Agradecimientos

A mis papás por siempre apoyarme en las buenas y en las malas, por enseñarme que por más difíciles que sean las cosas siempre se puede salir adelante si uno lo quiere, no estaría aquí de no ser por ellos.

A mi hermana y mi hermano, a Jessica por ser mi ejemplo a seguir y demostrarme que no importa lo que pase, siempre se puede ser el mejor si te esfuerzas y a Omar por levantarme el ánimo y por tenerme la confianza para ser uno de sus modelos a seguir.

Al Dr. Miguel y al Dr. Christian por dejarme ser parte del grupo de investigación, por toda la ayuda y confianza que me han proporcionado a lo largo de mi estancia en la universidad. Son unas excelentes personas que siempre procuran el bien de sus alumnos y nos ayudan a explotar nuestras capacidades al máximo no solo en el ámbito académico.

A todos mis amigos y compañeros con los que tuve el gusto de compartir esta etapa en la universidad, algunos me han acompañado desde el momento en el que entré a la carrera y a otros los conocí a lo largo de mi estancia, a todos les quiero decir gracias por todas esas veces en las que fuimos más café y nervios que persona, por todas esas noches de desvelo haciendo tareas, trabajos y proyectos, por esas fiestas y reuniones en las que sacábamos estrés sin importar que se tuviera que hacer al día siguiente, por esas pláticas en cafetería y en los laboratorios que me ayudaban a subir el ánimo cuando no me sentía bien. Gracias a quienes me ayudaron a salir adelante cuando pasé por situaciones complicadas en mi vida, gracias por escucharme y hacerme ver el lado bueno de las cosas. Saben que cuentan mi amistad más sincera y espero que todos sean exitosos en lo que sea que decidan hacer, tienen la capacidad para eso y más, no importa que a veces la situación no sea favorable, recuerden que se hace lo que se puede con lo que se tiene.

A mis amigos que me han acompañado en la mayor parte de mi vida, con los que pasé prácticamente toda mi adolescencia. A pesar de que no nos vemos tan seguido como nos gustaría debido a que cada quien tomó diferentes caminos, unos estudiamos, otros trabajan, pero todos hemos crecido como personas en todo este tiempo. Gracias por siempre estar ahí para mí, para escucharme y aconsejarme, por apoyarme en situaciones complicadas durante todo este tiempo. Son personas exitosas y sé que siempre será así. Para mí, la familia no solo es un derecho de sangre, sino que es algo que se gana con confianza, cariño y estima, y a todos ustedes los considero parte de mi familia, espero poder compartir más experiencias con todos ustedes.

Le agradezco al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) por permitirme hacer uso de sus equipos de caracterización para poder terminar mi trabajo de investigación.

A la Unidad Académica de Estudios Nucleares de la Universidad Autónoma de Zacatecas por apoyarme con la irradiación y caracterización termoluminiscente de mi material.

Resumen.

En el presente trabajo se sintetizó titanato de magnesio puro (MT) y dopado con *carbon dots* (MT:CD) mediante la técnica sol-gel, se caracterizaron las propiedades estructurales, espectroscópicas y termoluminiscentes de ambos materiales para conocer si el dopaje de *carbon dots* (CD) cambiaba alguna de ellas. Se encontró que el tamaño de cristal del MT es de 88 nm mientras que para el MT:CD es de 78 nm, ambos materiales con una alta cristalinidad. Mediante espectroscopía IR se identificaron grupos funcionales pertenecientes a los CDs en el MT:CD, comprobando así la presencia de estos en el material, con la espectroscopía UV-Vis se evaluaron las propiedades ópticas de ambos materiales y se encontró el ancho de banda o band gap de ellos, donde se obtuvieron valores de 4.09, 4.14 y 4.71 eV para el MT, el MT:CD y los CDs, respectivamente. La respuesta termoluminiscente de los materiales se evaluó a 4 diferentes dosis (15.57, 62.21, 217.95 y 390.79 mGy) encontrando el rango en el que tienen una respuesta lineal, así también se vio el efecto de los CDs en la respuesta termoluminiscente, encontrando un aumento en esta y la aparición de un pico que se atribuye a los CDs en el material.

Índice

1	Introducción	1
2	Objetivos	2
3	Estado del arte	3
4	Propiedades luminiscentes de los materiales	9
5	Difracción de Rayos X (DRX)	12
6	Espectroscopía	16
6.1	Espectroscopía UV-Vis.....	17
6.2	Espectroscopía IR.....	23
7	Termoluminiscencia	27
7.1	Irradiación.....	28
7.2	Calentamiento.....	29
7.3	Determinación de trampas usando la curva de brillo.....	31
8	Síntesis solvotermal	34
9	Síntesis por sol-gel	36
10	Desarrollo experimental	39
10.1	Preparación de Carbon Dots.....	39
10.2	Síntesis de titanato de magnesio.....	41
10.3	Caracterizaciones.....	43
11	Resultados y discusión	45
11.1	Difracción de rayos X (DRX).....	45
11.2	Espectroscopía UV-Vis.....	50
11.3	Espectroscopía IR.....	53
11.4	Termoluminiscencia.....	56
12	Conclusiones	64
13	Bibliografía	65

Tabla de tablas

Tabla I .- <i>Distancias</i> interplanares correspondientes al MT.....	48
Tabla II .- <i>Distancias</i> interplanares correspondientes al MT:CD.....	49

Tabla de figuras.

Figura 1 .-Estructura tipo perovskita para los titanatos de la forma MTiO_3	3
Figura 2 .-Sistemas cristalinos que se presentan dentro un material con sus respectivas celdas, se dividen en cúbica a) simple, b) centrada en las caras y c) centrada en el cuerpo, tetragonal a) simple y b) centrada en el cuerpo, ortorrómbica a) simple, b) centrada en las caras, c) centrada en el cuerpo y d) centrada en las bases, hexagonal, trigonal, monoclinica a) simple y b) centrada en el cuerpo y triclínica.	10
Figura 3 .-Formulación gráfica de la ley de Bragg para la difracción de rayos X.	14
Figura 4 .-Clasificación del espectro electromagnético, el tipo de transición que provoca y el rango de longitudes de onda que contiene [38].	17
Figura 5 .-Transiciones provocadas por la radiación dentro de un material o sustancia.	18
Figura 6 .-Forma típica de un espectro de absorción en el rango UV-Vis con las transiciones involucradas en él.	19
Figura 7 .-Ejemplo del gráfico que se obtiene utilizando el método Tauc.....	22
Figura 8 .-Vibraciones y rotaciones que se pueden dar en una molécula de agua, la esfera azul representa un átomo de oxígeno y las esferas naranjas a los átomos de hidrógeno [41].	24
Figura 9 .-Ejemplo de cómo se presenta un espectro IR y las regiones en las que se divide para su análisis.....	26
Figura 10 .-Proceso de excitación de un electrón que queda atrapado en un nivel metaestable [33].	27
Figura 11 .-Procesos producidos en la estructura cristalina después de la irradiación [33].	29
Figura 12 .-Procesos producidos por calentamiento en un material irradiado [33].	30
Figura 13 .-Parámetros geométricos de una curva de brillo [33].	31
Figura 14 .-Parámetros geométricos para determinar la energía de liberación de electrones de las trampas [33].	33
Figura 15 .-a) Esquema de un reactor utilizado en reacciones solvotermales y b) reactor utilizado para la síntesis. ..	35
Figura 16 .-Montaje experimental para la obtención de carbon dots partiendo de la fuente de carbón. (Imagen creada con Biorender.com)	40
Figura 17 .-Desarrollo experimental para la obtención del titanato de magnesio mediante la técnica sol-gel. (Imagen creada con Biorender.com).....	42
Figura 18 .-Patrón de difracción del titanato de magnesio puro, se compara con las cartas de difracción del MgTiO_3 y del TiO_2	45
Figura 19 .-Patrón de difracción del titanato de magnesio dopado con carbon dots, se compara con las cartas de difracción del MgTiO_3 y del TiO_2	46
Figura 20 .-Planos de difracción en el MT y MT:CD, comparación de ambos difractogramas.....	47
Figura 21 .-Pico de difracción correspondiente al plano 104 del MT y del MT:CD.	49
Figura 22 .-Espectro de absorbancia de los carbon dots, del MT y del MT:CD.....	51
Figura 23 .-Band gap del MT, MT:CD y de los CDs utilizando el método Tauc.	52
Figura 24 .-Espectro IR de los titanatos de magnesio puro (gráfica en negro) y titanato de magnesio dopado con carbon dots (gráfico en rojo).	54
Figura 25 .-Espectro IR de los carbon dots.....	55
Figura 26 .-Respuesta termoluminiscente del MT a exposiciones de 15.57, 62.21, 217.95 y 390.79 mGy.	56
Figura 27 .-Respuesta termoluminiscente del MT:CD a exposiciones de 15.57, 62.21, 217.95 y 390.79 mGy.....	57
Figura 28 .-Respuesta termoluminiscente contra dosis recibida del MT y MT:CD.....	58
Figura 29 .-Ajuste lineal a la respuesta termoluminiscente del MT	59
Figura 30 .-Ajuste lineal a la respuesta termoluminiscente del MT:CD.....	60

Tabla de acrónimos

CD	Carbon Dots
DRX	Difracción de Rayos X
IR	Infrarrojo
MT	Titanato de magnesio
MT:CD	Titanato de magnesio dopado con carbon dots
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visible

1. Introducción

La tecnología en los últimos años ha estado avanzando a pasos agigantados dando espacio a una nueva era en el uso de materiales y nanomateriales, estos son utilizados de diversas formas en diferentes áreas, algunos ejemplos de uso cotidiano son los componentes electrónicos de los dispositivos tales como celulares inteligentes, tabletas, computadoras, relojes inteligentes y prácticamente cualquier aparato electrónico hoy en día [1, 2].

Además de los ejemplos antes mencionados, los materiales y nanomateriales se han usado recientemente para obtención y almacenamiento de energía, para tratamientos de aguas residuales, cómo auxiliar en terapias para liberación de fármacos, en diferentes tipos de sensores, entre otras aplicaciones [3–8].

Hoy en día los conceptos como nanotecnología y nanomaterial no tienen una definición exacta, hay organizaciones como el consejo nacional estadounidense de ciencia y tecnología (U. S. National Science and Technology Council) y la comisión europea (European Comission) que proponen definiciones para la nanotecnología. El consejo estadounidense lo define como la capacidad de controlar y reestructurar la materia a nivel atómico y molecular en un rango aproximado de 100 nm, y de explotar propiedades y fenómenos a nanoescala que sean diferentes a aquellas propiedades que tenga el mismo material en macroescala o de sus átomos por separado [9].

Por otra parte, la comisión europea define a la nanotecnología como la ciencia que, mediante la manipulación de átomos y moléculas en nanoescala, ayudará a resolver problemáticas sociales actuales, tales como reducción de contaminantes, desarrollo de energías renovables y últimamente las necesidades médicas del sector de la población vulnerable [10].

Dado lo anterior se pueden dar dos vertientes, una en cuanto a propiedades físicas como es el tamaño y la otra en cuanto a aplicaciones para resolución de problemáticas, sin importar si el tamaño es menor o mayor a 100 nm.

Aunque la mayoría de los investigadores describen a los nanomateriales como aquellos materiales que tienen al menos una de sus dimensiones menor a 100 nm, en los años recientes se han encontrado algunos materiales de más de 100 nm que presentan propiedades físicas y químicas similares a los de menor tamaño, así que otra definición de nanomateriales concierne en cuanto a sus propiedades y su estructura cristalina.

Con base en esto, se puede dar un concepto sobre a qué se refiere la palabra nanomaterial, pero no existe como tal una definición exacta [11].

Dentro de los materiales y nanomateriales existen diferentes clasificaciones en cuanto a su composición, hay materiales cerámicos, metálicos, poliméricos y compositos, estos a su vez pueden ser cristalinos o amorfos. Un material cristalino es aquel que posee una estructura cristalina de largo alcance, un ejemplo de este es la sal común (cloruro de sodio), mientras que un material amorfo no tiene dicha estructura cristalina a largo alcance, puede llegar a tener una combinación de celdas cristalinas, pero ninguna de ellas se repetiría periódicamente [12].

2. Objetivos

Sintetizar titanato de magnesio (MgTiO_3) puro y dopado con carbon dots (CD) mediante la técnica sol-gel, y caracterizarlos mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía UV y FTIR, además de evaluar su respuesta termoluminiscente. Encontrar el efecto que tienen los CDs en el MgTiO_3 en cuanto a sus propiedades termoluminiscentes.

3. Estado del arte.

Los titanatos pertenecen al grupo de los materiales tipo perovskita (ABX_3) en dónde A y B representan cationes y X un anión, el enlace que se forma entre B y X suele ser de carácter covalente mientras que la unión entre A y BX_3 forma un enlace iónico. La carga total debe ser neutra y los cationes que se usan en el sitio A suelen tener carga +1, +2 o +3 mientras que los que ocupan el sitio B por lo general tienen una carga +3, +4 o +5, el anión más usado para el sitio X suele ser el oxígeno (O^{2-}) aunque se puede usar cualquier anión con carga -2 o -1, siempre y cuando se cumpla que la carga total sea neutra [2], [13].

Los titanatos tienen la fórmula química $MTiO_3$, dónde idealmente los oxígenos se posicionan en las caras de la celda cristalina, el catión M en las esquinas y el titanio en el centro, así como se muestra en la Figura 1.

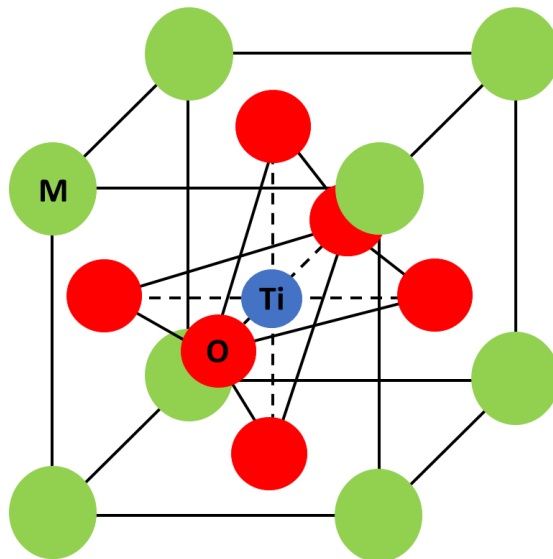


Figura 1 .-Estructura tipo perovskita para los titanatos de la forma $MTiO_3$.

Una de las formas en las que este material (MTiO_3) tenga una carga total neutra es cuando el catión en las esquinas tiene una carga de +2, los elementos del grupo II-A de la tabla periódica cumplen con estos requisitos, la celda cristalina para una perovskita ideal es cúbica, pero se puede modificar el tipo de celda al variar el radio iónico de los cationes [13].

Los titanatos son materiales que se han estudiado ampliamente para aplicaciones en dispositivos electrónicos y en años recientes se han investigado sus propiedades como material fotocatalítico [14–16], aunque sus propiedades termoluminiscentes no han sido ampliamente estudiadas.

Otros nanomateriales que han sido de mucha importancia en los últimos años son los puntos cuánticos (quantum dots), los cuales son materiales de entre 2 y 10 nm y los átomos en su superficie corresponden al 40% de sus átomos totales, sus propiedades difieren de las propiedades del mismo material a escala macroscópica, la principal característica de estos materiales es que su emisión está cuantizada y depende de su tamaño y funcionalización de la superficie [17].

A los puntos cuánticos hechos de carbono se les conoce como puntos de carbón o carbon dots, y al igual que los puntos cuánticos de otros materiales semiconductores su emisión depende de su tamaño, aunque para estos, la funcionalización es con grupos orgánicos en su superficie. La síntesis de carbon dots se puede dar de dos formas, partiendo de precursores macroscópicos y reduciéndolos a tamaño nanométrico mediante exfoliaciones o partiendo de átomos, iones y/o moléculas y haciéndolos crecer hasta la escala nanométrica [18].

Debido a sus propiedades luminiscentes estos materiales se han usado en LEDs, en los últimos años se ha descubierto que los puntos cuánticos pueden funcionar tanto como aceptores o como donadores de electrones dentro de un material, por lo cual su uso para fotocátalisis ha sido de gran interés en años recientes [14], [19–21]. Los trabajos antes mencionados engloban el uso de

semiconductores dopados con carbon dots para producción de hidrógeno, degradación de contaminantes en el agua, purificación de aire y producción de electricidad mediante un proceso llamado fotoelectrocatalisis. En otros trabajos usan a los carbon dots por sí solos para evaluar sus propiedades al modificar parámetros durante la síntesis y ven las posibles aplicaciones que estos pueden tener, tal es el caso de Lee y colaboradores [22], quienes variaron el solvente durante la síntesis de carbon dots y evaluaron su respuesta como sensor de humedad.

Xu y colaboradores [2] realizaron un estudio sobre los materiales tipo perovskita dopados con puntos cuánticos, en donde comparan los diferentes resultados obtenidos para las propiedades ópticas, eléctricas y de emisión de estas perovskitas. A pesar de que el trabajo antes mencionado es un compendio de materiales tipo perovskita dopados con puntos cuánticos, no se han reportado trabajos que evalúen las propiedades termoluminiscentes de titanatos dopados con carbon dots.

Algunos de los últimos trabajos publicados sobre las propiedades termoluminiscentes de los titanatos incluyen a los dopados con tierras raras, tal es el caso de Kadam y colaboradores, donde evaluaron la respuesta termoluminiscente y encontraron los parámetros de las trampas en un titanato de calcio dopado con europio y disprosio ($\text{CaTiO}_3: \text{Eu}, \text{Dy}$) al irradiar con una fuente de rayos gamma de cobalto-60 desde 0.1 hasta 9.3 kGy [23].

Otros grupos de investigadores han realizado trabajos usando tierras raras para dopar titanatos y observar su efecto en la respuesta termoluminiscente y en sus parámetros de cinética, ejemplos de estos trabajos son los hechos por Nag Bhargavi [24], Rajni Signh [25], Marin Cernea [26] y Esra Korkmaz [27].

Bhargavi y colaboradores, irradiaron con luz UV un zirconato-titanato de bario dopado con europio trivalente ($\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$) sintetizado por estado sólido para evaluar su respuesta

termoluminiscente, encontraron los parámetros de cinética y la profundidad de las trampas en su material, la cantidad de europio que se utilizó en este trabajo fue de 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 y 1% en porcentaje mol, y se encontró que el máximo de intensidad en la curva de brillo se encontraba entre los 80 y 128 °C.

Por su parte Rajni y colaboradores realizaron un titanato de bario dopado con 4% mol de disprosio trivalente ($\text{BaTiO}_3: \text{Dy}^{3+}$) sintetizado por estado sólido e irradiaron con dosis de 1 a 2.5 kGy, encontrando un máximo a la temperatura de 200 °C para el material irradiado con 2.5 kGy.

Marin y sus colaboradores realizaron un titanato de bario dopado al 5% mol de tulio ($\text{BaTiO}_3: \text{Tm}^{3+}$) mediante sol-gel, el cual se presentaron picos entre 85 y 150 °C y 230-250 °C después de la irradiación. Mientras que Esra y colaboradores se sintetizaron titanatos de magnesio y de estroncio dopados con gadolinio, terbio y lutecio trivalentes al 1% mol ($\text{MTiO}_3: \text{RE}$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}$, $\text{RE} = \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$), las reacciones se llevaron mediante estado sólido y se irradiaron con rayos beta de una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de 2.2 MeV con una tasa de irradiación de 0.04 Gy/s, donde se encontró que la única respuesta termoluminiscente beneficiada fue la del titanato de magnesio dopado con gadolinio en donde los máximos se encontraban entre 50 y 200 °C para los titanatos de magnesio mientras que para los titanatos de estroncio se encontraron entre 350 y 400 °C.

Además de los trabajos en donde usan tierras raras para modificar la respuesta termoluminiscente existen otros en donde evalúan las diferencias entre diferentes métodos de síntesis ante la respuesta termoluminiscente, como lo hicieron Shivan y colaboradores [28] al sintetizar titanato de calcio (CaTiO_3) mediante combustión, estado sólido modificado y estado sólido, los cuales después fueron irradiados en un rango de 1 a 6 kGy. En este trabajo se encontró que la temperatura del máximo no experimentaba un corrimiento, mientras que la intensidad variaba en cada dosis, en

dónde la mejor respuesta fue a 5 kGy para el material sintetizado por combustión, a 4 kGy para el de estado sólido modificado y por último a 6 kGy para el material realizado por estado sólido.

El estudio de las propiedades termoluminiscentes también se puede usar como auxiliar para investigar el efecto que tiene la radiación en otras propiedades de los materiales, así como lo reportan Medhi y Nath quienes evaluaron el efecto de la dosis de radiación gamma sobre las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas del titanato de bario (BaTiO_3) sintetizado por estado sólido. En este trabajo se usó la respuesta termoluminiscente para verificar que la dosis de radiación era absorbida y luego emitida por el material, para de esta forma ver el cómo afectaba la radiación en el material, encontraron que las propiedades como ferroeléctrico y piezoeléctrico disminuyen al aumentar la irradiación [29].

La respuesta termoluminiscente de los materiales es ampliamente utilizada en el área de la dosimetría, la cual se encarga de contabilizar la radiación recibida por un cuerpo u objeto valiéndose de las propiedades de un material al que se le llama dosímetro. El dosímetro comercial que es usado en el área médica es el TLD-100, el cual consta de fluoruro de litio (LiF) dopado con diferentes elementos. Para que un material pueda ser considerado como dosímetro debe tener una respuesta lineal en un rango de radiación o dosis recibida. Esto quiere decir que a mayor radiación recibida, mayor debe ser su respuesta termoluminiscente y este incremento debe ser lineal. Además de que no debe perder información a la temperatura a la que se está usando, lo que significa que la mayor respuesta termoluminiscente debe estar a una temperatura mayor que la del ambiente en donde se realice la irradiación [30–32].

Se puede ver que existen trabajos en los que se incluye el estudio de las propiedades termoluminiscentes de estos materiales, ya sea para encontrar parámetros de cinética, profundidad de trampas o como auxiliar para poder estudiar otros efectos, en la mayoría de estos trabajos usan

tierras raras para modificar dicha respuesta. En este trabajo se evaluarán las propiedades termoluminiscentes del titanato de magnesio dopado con CDs sintetizado mediante la técnica sol-gel.

4. Propiedades luminiscentes de los materiales.

Una vez que se han mencionado las propiedades termoluminiscentes de los materiales, se abordará sobre el por qué los materiales tienen dichas propiedades y que tipo de luminiscencia se puede presentar en ellos.

La luminiscencia es un fenómeno físico en el cual un cuerpo emite luz al ser estimulado, el fenómeno de la luminiscencia no incluye la radiación de cuerpo negro, en otras palabras, no incluye la emisión que tienen los materiales al ser calentados a altas temperaturas sin antes haber sido irradiados.

La luminiscencia se puede dividir por la naturaleza de la excitación, la cual puede ser mediante una reacción química (quimioluminiscencia y bioluminiscencia), un esfuerzo físico ejercido sobre el objeto (mecanoluminiscencia, triboluminiscencia y elasticoluminiscencia) o por la activación mediante radiación electromagnética (fotoluminiscencia, radioluminiscencia y termoluminiscencia). A su vez, también se puede clasificar por la duración y dependencia térmica de la emisión, tales son los casos de fosforescencia y fluorescencia.

La fluorescencia es un fenómeno que ocurre mientras se mantenga la estimulación sobre el material hasta por un tiempo de 10^{-8} s, este fenómeno no se ve afectado por la temperatura y depende de las transiciones electrónicas dentro del material en donde un electrón es promovido de la banda de valencia a la de conducción. En cambio, la fosforescencia se presenta aun cuando la estimulación se retira por tiempos mayores a 10^{-8} s, este fenómeno es dependiente de la temperatura debido a que las transiciones electrónicas no pasan directamente de la banda de valencia a la de conducción, los electrones quedan atrapados en niveles de energía metaestables [33, 34].

Para entender los niveles de energía metaestables dentro de los materiales se tiene que hablar sobre materiales cristalinos y amorfos, así como de las estructuras cristalinas de los mismos y los defectos que se forman en ellas. Una estructura cristalina es la forma en la que los átomos se acomodan dentro de los materiales, estas estructuras forman las celdas cristalinas las cuales son las unidades mínimas en las cuales los átomos se repiten dentro de un material cristalino y existen 14 de ellas, las cuales se presentan en la Figura 2. Existen materiales que no poseen una repetición a mediano o largo alcance de las cristalinas, estos se conocen como materiales amorfos.

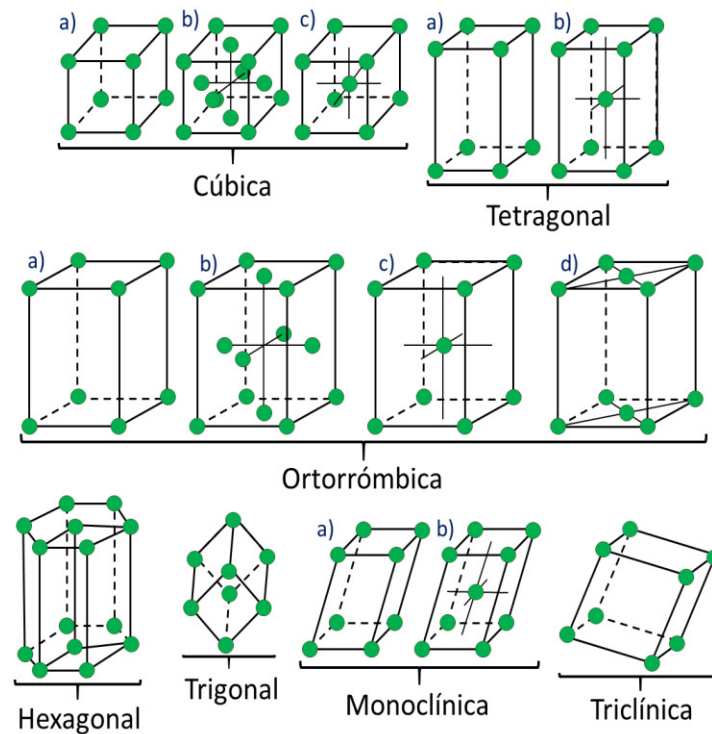


Figura 2 .-Sistemas cristalinos que se presentan dentro un material con sus respectivas celdas, se dividen en cúbica a) simple, b) centrada en las caras y c) centrada en el cuerpo, tetragonal a) simple y b) centrada en el cuerpo, ortorrómbica a) simple, b) centrada en las caras, c) centrada en el cuerpo y d) centrada en las bases, hexagonal, trigonal, monoclinica a) simple y b) centrada en el cuerpo y triclinica.

Las 14 celdas cristalinas que se muestran en la Figura 2 se basan en 7 sistemas cristalinos, los cuales son: cúbico, el cual tiene todos los lados de la misma medida y sus ángulos internos son de 90° ; tetragonal, en donde dos de sus lados son iguales y uno es diferente, pero sus ángulos internos son todos de 90° ; la ortorrómbica, en donde todos sus lados son de diferente tamaño y sus ángulos internos son de 90° ; la hexagonal, en donde en donde dos lados son iguales y uno diferente, tiene dos ángulos son de 90° y uno de 120° ; el trigonal o romboédrico, en donde todos los lados son del mismo tamaño al igual que los ángulos, pero ningún ángulo es de 90° ; la monoclinica, en donde ningún lado es igual pero tiene dos ángulos de 90° y uno diferente de 90° y la triclínica, en donde todos los lados son distintos al igual que los ángulos, esta última se puede confundir con la hexagonal ya que se puede formar dentro de ella.

Los defectos dentro de los materiales, dependiendo de su naturaleza, son de dos tipos: intrínsecos o nativos y extrínsecos o impurezas. Los intrínsecos son aquellos que se crean durante la formación del material y pueden ser intersticiones, vacancias o sustituciones. Mientras que los defectos extrínsecos son aquellos que se crean al introducir dopantes en la matriz del material, estos dopantes pueden ocupar un lugar intersticial o sustituir algún ion del material original [35]

La forma de poder visualizar y estudiar dichas propiedades de los materiales es mediante las técnicas de caracterización, existen técnicas que se usan para estudiar la morfología y el tamaño de los materiales, otras se usan para conocer la estructura cristalina de ellos y otras técnicas se usan para estudiar el efecto que tiene la radiación sobre el mismo. A continuación, se describen las técnicas de difracción de rayos X (DRX), la cual nos ayuda a conocer la estructura cristalina, y diferentes espectroscopías (UV-Vis e IR) así como la respuesta termoluminiscente de los materiales.

5. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X corresponden a la radiación electromagnética cuya longitud de onda es del orden de unos pocos nanómetros hasta unos cuantos picómetros ($10^{-8} - 10^{-12}$ m), por lo que su interacción con la materia es a nivel atómico dentro de los materiales, provocando diferentes fenómenos, los de mayor interés en esta técnica son los llamados difracción e interferencia de la radiación al chocar con los átomos del material. Estas interacciones nos ayudan a conocer la estructura del material debido a que son interacciones con los núcleos de los átomos que los conforman y son únicas [36].

Para estudiar objetos de tamaño macroscópico se les puede tomar una foto ya que la longitud de onda de la luz visible refleja sobre los objetos y puede formar la imagen, esto no se puede hacer para estudiar estructuras cristalinas de los materiales debido a que los átomos son mil veces menores que la longitud de onda de la luz visible que se usa para tomar fotografías, en otras palabras, los átomos son invisibles a esta radiación. Al ser mil veces más pequeños que la longitud de onda de luz visible la probabilidad de que esta interaccione con ellos es muy pequeña y casi nula, si un objeto tiene un tamaño comparable con la longitud de onda incidente la probabilidad aumenta y se vería una imagen borrosa, al ser de un tamaño mucho más grande que la longitud de onda de la radiación incidente la probabilidad de interacción es aproximadamente igual a la unidad y la imagen se vería con una alta nitidez.

El tamaño de un átomo es del orden de 10^{-10} m, por lo que los rayos X pueden interaccionar con ellos de una forma sencilla. Esta interacción se puede dar por su naturaleza corpuscular (absorción, emisión y fluorescencia) y como onda (reflexión, refracción y difracción).

Si se produce un choque que disminuya la intensidad de los rayos X que inciden el material se puede dar un fenómeno de absorción, el cual consiste en un fotón de rayos X entre 20 y 150 keV

que choca con un electrón interno de un núcleo, este absorbe toda la energía y se libera lo que se conoce como un fotoelectrón. A este fenómeno se le conoce como efecto fotoeléctrico.

Esto provoca que el átomo se vuelva inestable (se excita o se ioniza) y emita un fotón de una energía característica cuando regresa a un estado estable, al mismo tiempo el fotón de los rayos X, al ser completamente absorbido por el electrón desaparece, mientras que el fotoelectrón liberado sale del átomo y puede provocar que los átomos alrededor se vuelvan inestables y a su vez emitan radiación característica y más fotoelectrones secundarios. La emisión y fluorescencia de rayos X son fenómenos que son característicos de cada material y que se usan para identificar elementos.

La naturaleza como onda de los rayos X les da propiedades ópticas, aunque la refracción de los rayos X con cualquier material se puede ignorar al ser el índice de refracción de todos los materiales cercano a uno. La reflexión se da de forma similar a como lo hace la luz visible con una superficie transparente, choca con la superficie y ya dentro del material cambia de dirección, pero se sigue propagando en el material con la misma intensidad.

Esto último provoca la dispersión, la cual, en este caso, no es el fenómeno en el que la luz se separa en sus componentes, la dispersión de los rayos X se da cuando un fotón choca con el átomo y no pierde su energía, solamente cambia de dirección. Esto nos lleva a un caso especial de la dispersión que se da cuando chocan con átomos que están ordenados dentro del material, este caso se conoce como difracción.

Los fotones que salen dispersados pueden generar interferencia constructiva y destructiva, solo aquellos que “reboten” en átomos ordenados y en posiciones específicas pueden generar interferencia constructiva.

Este principio es en el que se basa la Ley de Bragg, a principios de 1913 William H. Bragg y su hijo William L. Bragg propusieron un modelo en donde los rayos X dispersados por los átomos idénticos se reforzarán solo para una dirección de dispersión específica, la de reflexión especular en la superficie del material. En otras palabras, los ángulos de incidencia y de reflexión son iguales.

El fenómeno se describe en la Figura 3 donde se aprecia dos rayos X incidiendo sobre un material, debido a que los rayos X son muy energéticos su interacción no solo es con la superficie, además los materiales tienen un gran número de planos paralelos separados una distancia d .

El primer rayo incide en el plano superficial con un ángulo θ y sale difractado, el segundo rayo incide sobre el segundo plano con el mismo ángulo, pero recorre una distancia mayor que el primero.

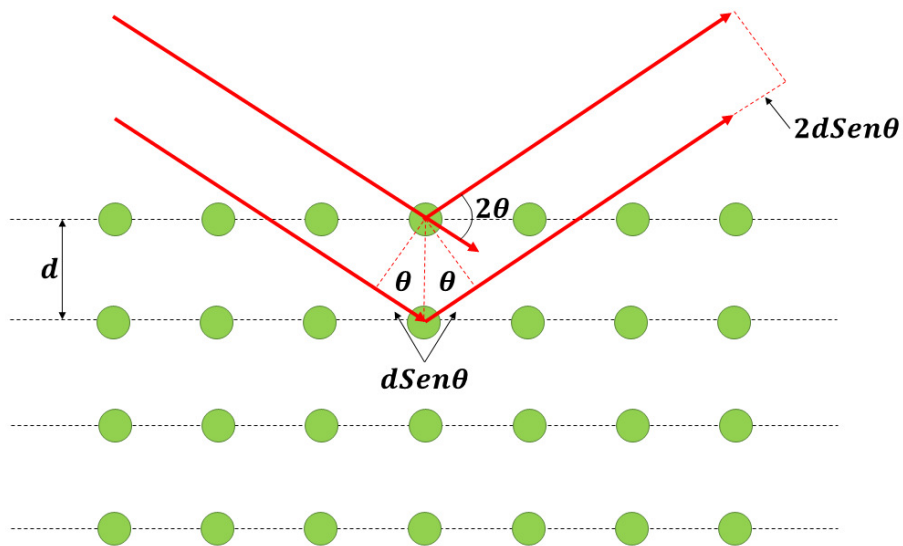


Figura 3 .-Formulación gráfica de la ley de Bragg para la difracción de rayos X.

Para que exista una diferencia constructiva entre estos dos rayos, la diferencia de camino óptico debe ser igual a un múltiplo de la longitud de onda de los rayos X.

Ecuación 1 Ley de Bragg

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

La Ecuación 1 es la conocida como Ley de Bragg, en la cual, teniendo el ángulo de difracción y la longitud de onda de la radiación incidente, se puede conocer la distancia interplanar que corresponde a ese ángulo. El número n es un número entero que corresponde al orden de difracción, dicho valor se puede escoger igual a la unidad y no se ve efecto significativo en los resultados.

Los difractogramas y las distancias interplanares sirven para conocer las estructuras cristalinas de los materiales y poder identificar de que material se está hablando.

Con esta técnica, además de identificar estructuras cristalinas y materiales, se puede conocer el tamaño del cristal que posee el material. Esta estimación del tamaño del cristal se basa en cómo se ensanchan los picos de difracción cuando el dominio cristalino es muy pequeño, en otras palabras, un pico de difracción muy ancho representa un tamaño de cristal pequeño.

Para realizar esta estimación se usa el método de Scherrer, el cual es el más sencillo y fue desarrollado en 1918 por Scherrer. Usa el ángulo de difracción, el ancho del pico, la longitud de onda de la radiación incidente y el perfil de los picos de difracción, esto último a si el pico de difracción es curvado (perfil Gaussiano), en forma de pico (perfil Lorentziano) o una combinación de ellos. Este método se basa en la siguiente ecuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

En donde D es el tamaño de cristal, K es la constante de Scherrer que depende del perfil de las partículas cristalinas y varía entre 0.8 y 1.1, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ es el ángulo de difracción y β es el ancho del pico. Si no se conocen las contribuciones de la longitud de onda y del equipo al difractograma, se puede tomar la anchura del pico a media altura o FWHM por sus siglas en inglés (*Full Width at Half Maximum*). Normalmente se escoge el pico de mayor intensidad en el difractograma [37].

Estos son algunos de los muchos estudios que se pueden hacer usando difracción de rayos X y son los que se presentan en este trabajo.

6. Espectroscopía

Una vez que se explicó cómo se puede determinar la estructura y el tipo de material que se tiene a partir de su interacción con rayos X, se puede hablar de la interacción de la radiación con la materia. Los rayos X forman parte del espectro electromagnético y tienen una energía alta en comparación con la luz visible, interaccionan con los átomos y sus electrones internos. Las demás radiaciones también interaccionan con la materia provocando otro tipo de transiciones o efectos [38], así como se muestra en la Figura 4, en donde se puede observar que al disminuir la longitud de onda de la radiación aumenta su energía.

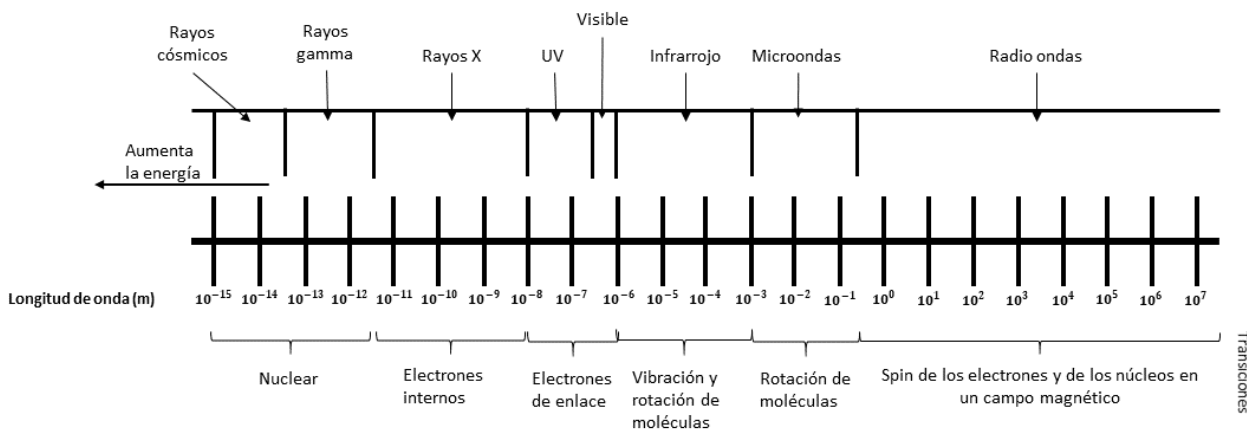


Figura 4.-Clasificación del espectro electromagnético, el tipo de transición que provoca y el rango de longitudes de onda que contiene [38].

La ciencia que estudia cada tipo de interacción de la radiación electromagnética con la materia se llama espectroscopía, la cual se puede clasificar de diferentes maneras. En este trabajo nos enfocaremos en la espectroscopía sobre ciertos rangos del espectro electromagnético (Ultravioleta-Visible e Infrarrojo).

6.1 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis se basa en la transmisión o absorción de la radiación electromagnética por un material o sustancia. Cuando hay una absorción los electrones las capas externas sufren transiciones, estas pueden ser electrónicas, vibracionales o rotacionales. Para que una transición pueda realizarse la diferencia de energía entre los niveles de energía tiene que ser igual a la energía de la radiación incidente. Los niveles de energía de las transiciones antes mencionadas se ordenan de nivel decreciente de la siguiente forma.

$$E_e > E_v > E_r$$

Dónde E_e representa un nivel de energía electrónico, E_v uno vibracional y E_r uno rotacional, entre cada nivel de energía electrónico hay uno vibracional base y varios excitados, a su vez entre cada nivel de energía vibracional hay un rotacional base y varios excitados, como se muestra en la Figura 5.

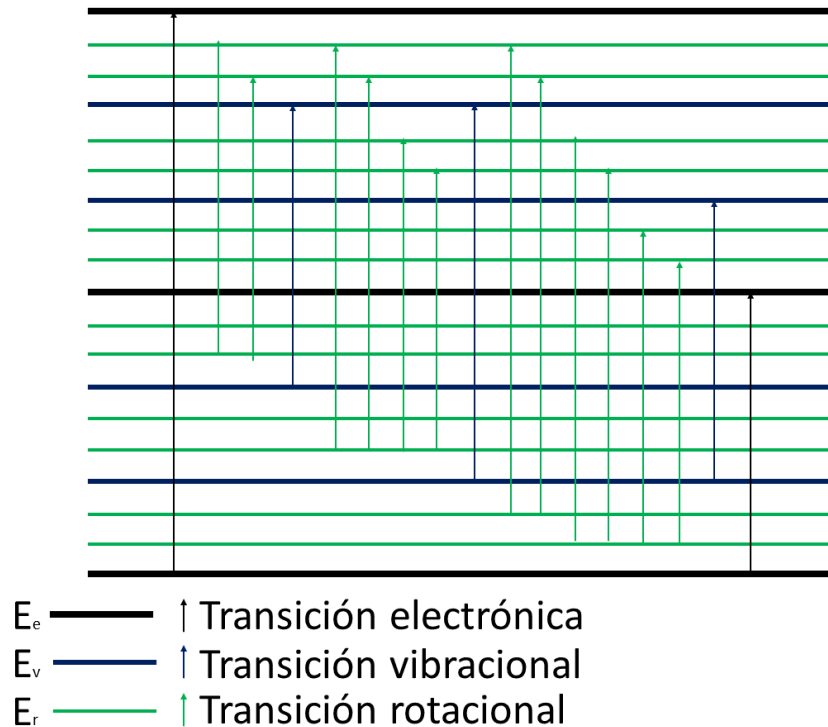


Figura 5.-Transiciones provocadas por la radiación dentro de un material o sustancia.

De la Figura 5, las líneas color negro representan niveles de energía electrónicos, las líneas en azul los niveles de energía vibracional y en color verde los rotacionales. De igual forma las flechas

color negro son transiciones electrónicas, las azules transiciones vibracionales y las verdes vibracionales.

Se puede observar que entre dos transiciones electrónicas se pueden dar varias transiciones vibracionales y, a su vez, entre cada transición vibracional se pueden dar diferentes transiciones rotacionales, esta es la razón por la cual en un espectro de absorción UV-Vis no es común encontrar picos bien definidos, sino bandas anchas de absorción, como se muestra en la Figura 6.

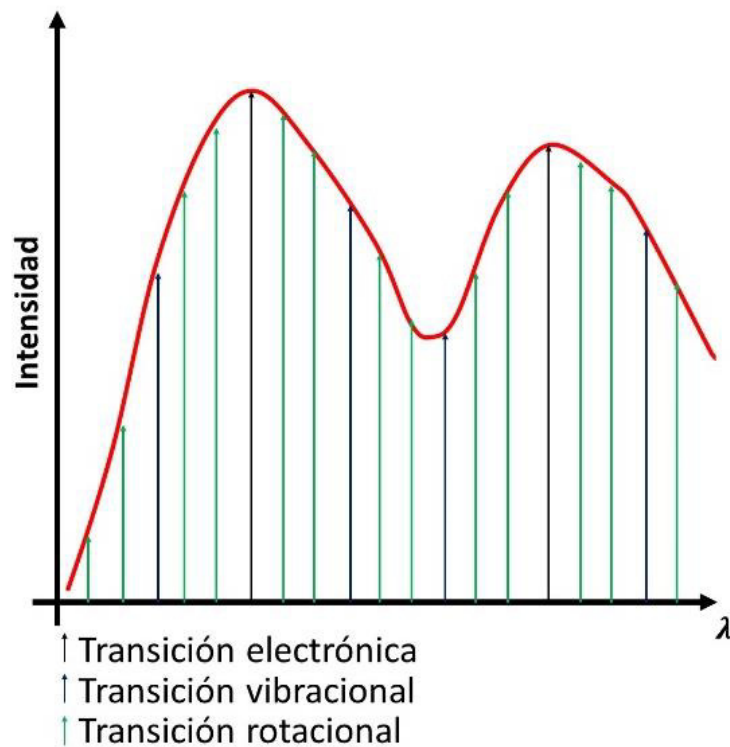


Figura 6.-Forma típica de un espectro de absorción en el rango UV-Vis con las transiciones involucradas en él.

Estas bandas de absorción tienen dos características principales: la posición del máximo o máximos de absorción, los cuales corresponden a las longitudes de onda de la o las radiaciones

responsables de las transiciones, la otra característica es la intensidad de la absorción, la cual depende de la diferencia de energía entre los estados y de la probabilidad de la transición.

Esta técnica de caracterización es muy utilizada en la química orgánica debido a que las transiciones entre los orbitales n , π y σ son características de los compuestos ahí estudiados. Las bandas de absorción que se presentan se pueden asociar a enlaces simples, dobles, triples y hasta a compuestos aromáticos dependiendo de la región en la que aparezcan. También se puede usar para estudiar propiedades ópticas de materiales inorgánicos, en estos materiales las estructuras cristalinas, los defectos y los electrones de enlace d y f de los elementos que los conforman dan bandas típicas en el espectro de absorción. Los electrones de los orbitales d se encuentran en elementos de transición de la tabla periódica, los espectros de absorción se encuentran desde el ultravioleta hasta el visible y son menos intensos que los producidos por compuestos orgánicos. Los orbitales f se encuentran en las tierras raras (lantánidos y actínidos), ya que estos niveles de energía están por debajo de la última capa de los elementos que los contienen, sus espectros de absorción son delgados y bien definidos y se pueden encontrar desde el ultravioleta hasta cercanías del infrarrojo.

Algunos de los estudios que se pueden realizar con esta técnica es encontrar la concentración y/o la absorptividad molar del material o sustancia que se está estudiando. Para esto se utiliza la ley de Beer-Lambert, la cual relaciona la absorción de la radiación incidente y la concentración del material que la está absorbiendo. Antes de definir la forma en la cual se mide la absorción, definiremos la transmitancia de un material.

Ecuación 3 Transmitancia de un material

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (3)$$

Donde T es la transmitancia, I es la intensidad de la radiación que logra pasar el material e I_0 es la intensidad de la radiación que incide sobre el material, esta relación decae con la longitud del camino óptico l y depende de la absorptividad característica de cada material α . La forma de medir la absorción del material es con la absorbancia, la cual se define de la siguiente forma.

Ecuación 4 Absorbancia de un material

$$A = -\log(T) = \epsilon lc \quad (4)$$

En donde A es la absorbancia, T es la transmitancia, ϵ es la absorptividad molar del material o sustancia, l es la longitud del camino óptico que recorre la radiación incidente y c es la concentración del material o sustancia. Con estas relaciones se puede encontrar ya sea la concentración del material si se conoce la absorptividad molar o si se tienen diferentes concentraciones conocidas de un material, se puede encontrar la absorptividad molar [39].

Otro estudio que se puede realizar con esta técnica es la determinación del ancho de banda (band gap) óptico de los materiales mediante el método Tauc/Davis-Mott. Dicho método utiliza la relación Tauc y Davis-Mott, esta relación depende de la absorptividad, de la energía y de la naturaleza de las transiciones, la relación se presenta a continuación.

$$(\alpha E_f)^n = K(E_f - E_g) \quad (5)$$

Donde α , como ya se había mencionado, es la absorptividad del material, E_f es la energía de la radiación incidente ($E_f = h\nu = hc/\lambda$), K es una constante que no depende de la energía, E_g es la energía del ancho de banda óptico. Los valores de n varían dependiendo del tipo de transición que sea, para una transición directa permitida $n=2$, una directa prohibida $n=2/3$, una indirecta permitida $n=1/2$ y para una indirecta prohibida $n=1/3$ [40]. La forma de calcular el band gap óptico es como se muestra en la Figura 7.

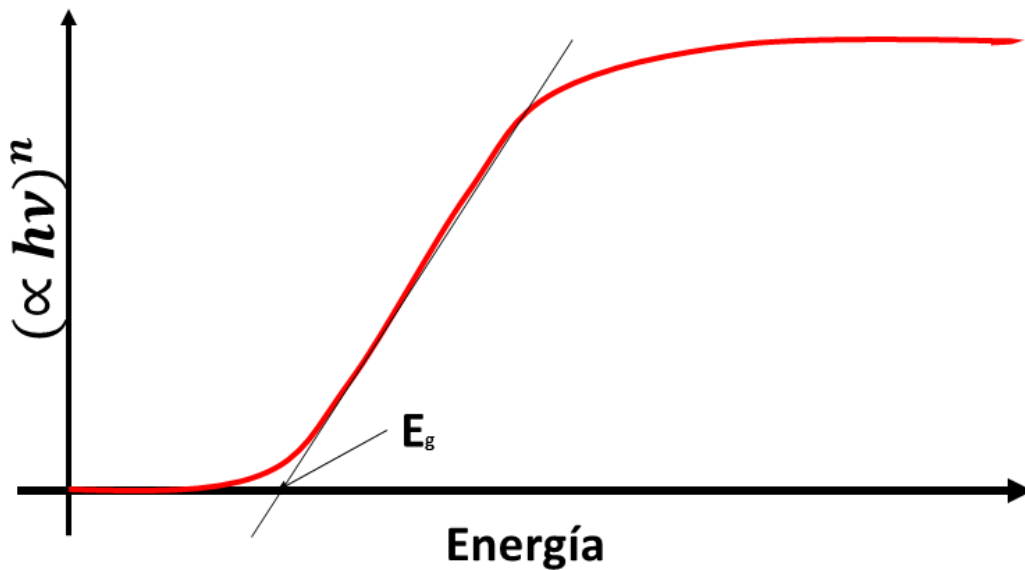


Figura 7.-Ejemplo del gráfico que se obtiene utilizando el método Tauc

Se utilizan la Ecuación 3 y la Ecuación 4 para encontrar la absorptividad y se grafica $(\alpha E_f)^n$ contra E_f , luego se toma una tangente a la parte lineal más pronunciada y el valor de la intersección con el eje x es el valor del band gap.

Estos son algunos de los estudios que se pueden hacer con esta espectroscopía, se enfoca más en propiedades ópticas de los materiales debido a la energía que tiene esta región del espectro. Una vez que se ha mencionado la utilidad de la espectroscopía UV-Vis, se hablará sobre la espectroscopía IR y sus aplicaciones.

6.2 Espectroscopía IR

Cómo se puede observar en la Figura 4, las transiciones que corresponden a la radiación IR son las vibracionales y rotacionales de las moléculas. Para que las moléculas puedan tener estas vibraciones y rotaciones influyen principalmente tres aspectos: que la radiación incidente sea la necesaria para provocar las transiciones, la simetría de la molécula y los momentos dipolares que pueda tener la molécula. En la Figura 8 se toma de ejemplo una molécula de agua para explicar las vibraciones y rotaciones que se pueden presentar en ella.

Debido a que los átomos de hidrógeno en la molécula de agua tienen una carga parcial positiva y el átomo de oxígeno una negativa, la molécula completa presenta un momento dipolar partiendo del oxígeno y apuntando entre los dos átomos de hidrógeno. En la Figura 8 a) y b) vemos que este tipo de molécula puede presentar lo que se conoce como tensión, esto sucede cuando los átomos de hidrogeno se acercan y alejan del oxígeno, cambiando la distancia del enlace que los forma, se puede dar de forma simétrica (al mismo tiempo) o asimétrica (en desfase).

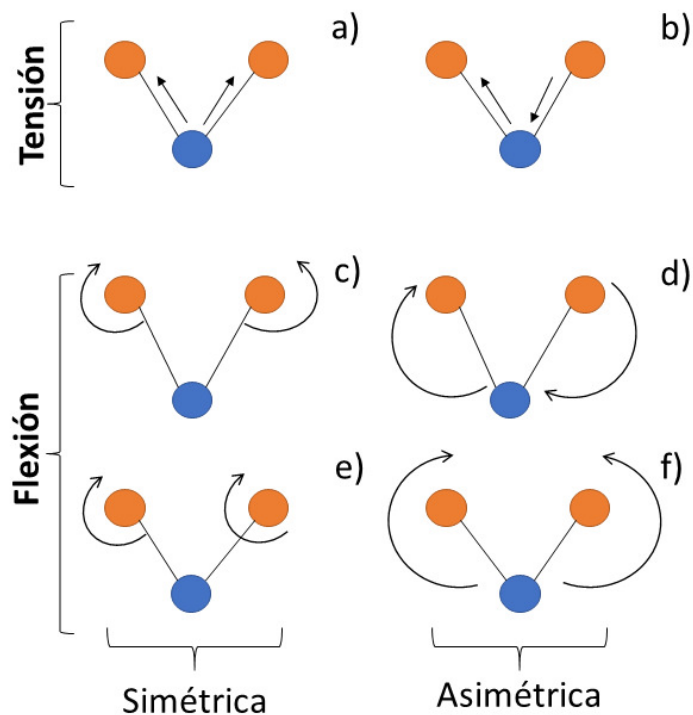


Figura 8 .-Vibraciones y rotaciones que se pueden dar en una molécula de agua, la esfera azul representa un átomo de oxígeno y las esferas naranjas a los átomos de hidrógeno [41].

Además de la tensión, se puede presentar flexión en la molécula, las cuales se representan en la Figura 8 c) a la f), los movimientos en c) y e) se les llama de balanceo o *rocking* mientras que a los que se presentan en d) y f) se les conoce como tijereteo o *scissoring*. El balanceo consiste en el movimiento de los átomos de hidrogeno hacia dentro y fuera del plano que forman con el oxígeno, sin modificar el tamaño del enlace, lo pueden hacer al mismo tiempo o en desfase, pero ambos movimientos siguen siendo simétricos al estar el centro de simetría en el oxígeno.

El tijereteo es el movimiento de los átomos de hidrógeno sobre el plano que forman con el oxígeno, acercándose y alejándose de la vertical que sale del oxígeno. Se puede dar de tal forma que ambos hidrógenos se acerquen y alejen de la vertical al mismo tiempo o que lo hagan en desfase, en

cualquiera de estos casos es un movimiento asimétrico ya que no se puede encontrar un centro de simetría en el cual haya una imagen especular de la molécula.

La espectroscopía IR usa el mismo fundamento que la UV-Vis, las ecuaciones de la Ley de Beer-Lambert antes discutidas se aplican también en esta técnica. Con la diferencia que la región del espectro electromagnético que se usa es menos energética y los espectros que se obtienen normalmente se reportan en porcentaje de transmitancia (%T), además de que es más común usar el número de onda en lugar de la longitud de onda en el eje x , el número de onda se define como el inverso de la longitud de onda y nos dice cuántas ondas caben en un centímetro ($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$).

Un espectro característico de IR es como se presenta en la Figura 9, donde se gráfica porcentaje de transmitancia contra número de onda, los números de onda se ordenan de mayor a menor (de menor a mayor longitud de onda) y dependiendo de la resolución del equipo, se puede medir desde el infrarrojo mediano hasta el lejano ($4000 - 10 \text{ cm}^{-1}$), esta técnica nos ayuda a identificar compuestos y grupos funcionales debido a que las vibraciones y rotaciones de cada molécula son muy características, es una técnica muy utilizada en la química orgánica debido a que casi todos los compuestos que se estudian absorben en la región del infrarrojo mediano, los compuestos inorgánicos presentan bandas o picos en el infrarrojo lejano.

De la Figura 9 se puede apreciar que un espectro se divide en dos regiones, la primera es la región de diagnóstico en donde se encuentran las bandas y picos característicos a grupos funcionales orgánicos presentes en el material, a la segunda región se le conoce como región de huella dactilar debido a que los picos y bandas presentes se comparan con las ya reportadas en la literatura para encontrar que material o sustancia se está estudiando, por ejemplo: en la región de diagnóstico se

encuentra una banda correspondiente a OH (alrededor de 3200cm^{-1}) y en la región de huella dactilar se encuentran de unión C-OH característicos del etanol [41, 42].

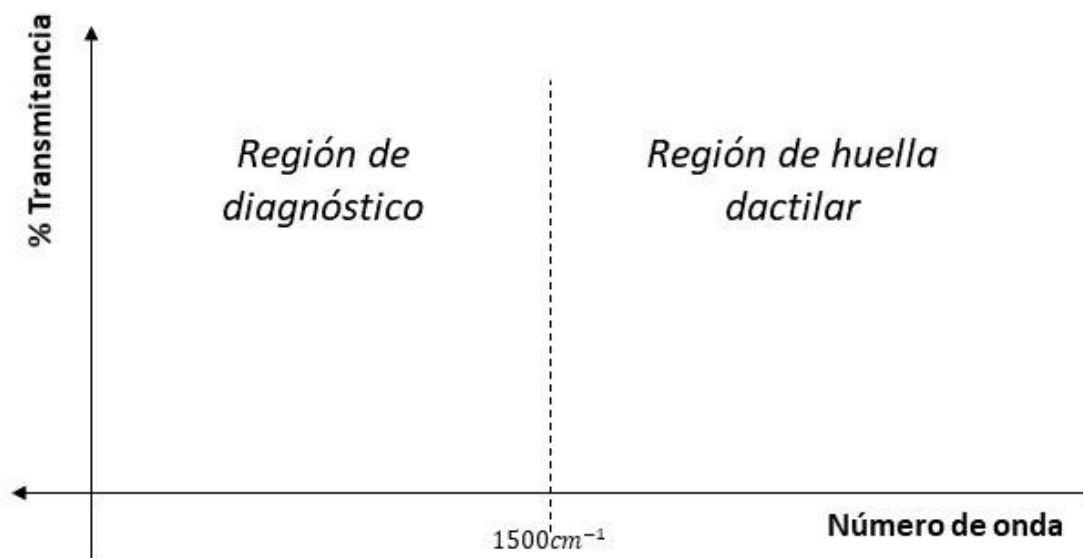


Figura 9. -Ejemplo de cómo se presenta un espectro IR y las regiones en las que se divide para su análisis.

Así es como la espectroscopía IR ayuda a identificar grupos funcionales presentes en los materiales, ya hablamos de la interacción que tiene la radiación con la materia cuando se absorbe y la forma en la cual se puede cuantificar esta absorción. Ya se discutió sobre las transiciones que provoca el espectro electromagnético en los materiales así como las vibraciones asociadas y como se pueden identificar grupos funcionales mediante la espectroscopía IR. Con las transiciones electrónicas se favorecen fenómenos de luminiscencia, uno de ellos es la termoluminiscencia.

7. Termoluminiscencia

La termoluminiscencia es un fenómeno de fosforescencia, en el cual un material recibe energía en forma de radiación lo cual provoca que sus electrones sean promovidos de un estado base a un estado excitado y al regresar pueden quedar atrapados en niveles metaestables o incluso pueden no llegar al nivel de energía excitado y quedarse en un nivel de energía metaestable, como se muestra en la Figura 10.

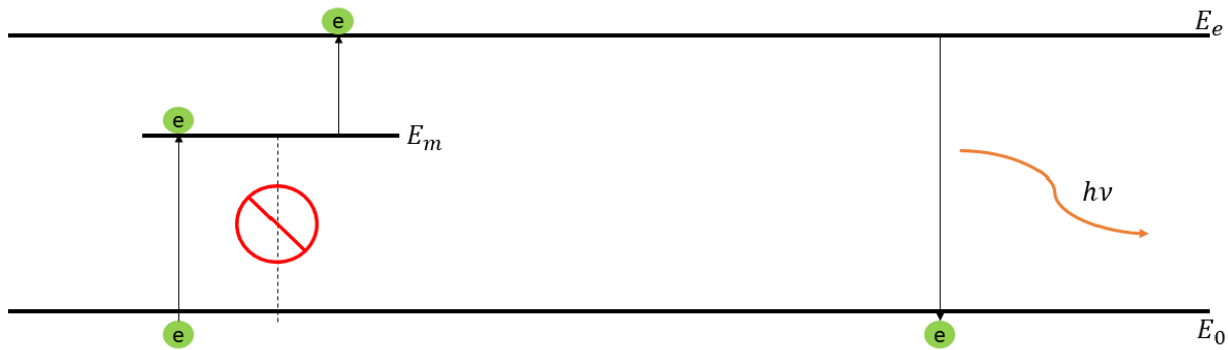


Figura 10 .-Proceso de excitación de un electrón que queda atrapado en un nivel metaestable [33].

El electrón que se encuentra en el nivel de energía metaestable E_m no puede regresar directamente al nivel de energía base E_0 por reglas de selección, entonces se le debe proporcionar energía al electrón para que pase al nivel excitado E_e para luego regresar al nivel base y emitir un fotón. Una forma sencilla de proporcionar esa energía $E_e - E_m$ es mediante energía térmica, en este caso el material se calienta y los electrones son libres de moverse por el nivel excitado y luego regresar al nivel base.

Cabe aclarar que esta emisión con temperatura no es la misma que la radiación de cuerpo negro, la termoluminiscencia es un fenómeno de fosforescencia a tiempos muy largos y que utiliza la

energía térmica para sacar los electrones de las trampas mientras que la radiación de cuerpo negro es la emisión de fotones por un material al calentarse sin previa irradiación.

Cuando se habló sobre las estructuras cristalinas, se mencionaron los defectos que los materiales pueden tener y se clasificaron como extrínsecos e intrínsecos, dependiendo de la naturaleza de la que vengan. Como se mencionó antes, estos defectos pueden ser sustituciones de átomos, vacancias, intersticiones y combinaciones de ellos, es importante recordar esto debido a que estos defectos son los causantes de generar los niveles metaestables de energía en los que quedan atrapados los electrones.

Al haber una vacancia, intersticio o sustitución, la densidad electrónica alrededor del defecto cambia y puede atraer ya sea a un electrón o un hueco y dejarlo atrapado en ese sitio hasta que se le suministre la energía necesaria para regresar al estado base.

Para los estudios de termoluminiscencia se utiliza radiación ionizante (UV, rayos X, rayos gamma, etc.) para irradiar los materiales y luego estudiar sus propiedades, este proceso se divide en dos partes, irradiación y calentamiento, y al graficar la intensidad de la luz emitida por el material contra la temperatura o el tiempo en el cual se sometió a calentamiento se obtiene lo que se conoce como curva de brillo del material. Ahora se explicará el proceso de obtener la curva de brillo.

7.1 Irradiación

En la Figura 11 se muestra el compartimiento del electrón cuando absorbe la radiación.

La radiación produce que los electrones sean promovidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), al estar en la banda de conducción dejan una carga positiva en la banda de

valencia, la cual se conoce como hueco, tantos los electrones como los huecos se pueden mover por las bandas de conducción y valencia, respectivamente.

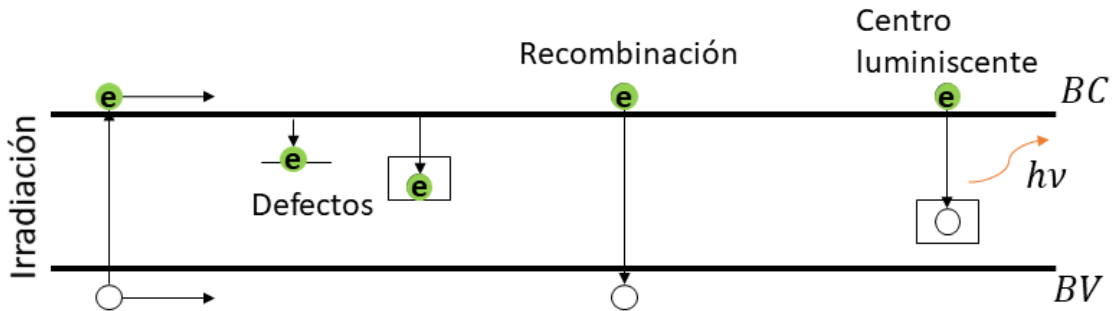


Figura 11 .-Procesos producidos en la estructura cristalina después de la irradiación [33].

Los electrones pueden caer a defectos y quedarse ahí hasta que se les suministre energía para salir de la trampa, pueden recombinarse con los huecos que dejaron en la banda de valencia de forma no radiativa (no emiten fotones) o se pueden recombinar con los huecos en un defecto cercano a la banda de valencia (centro luminiscente) de forma que emitan fotones.

Para liberar los electrones que quedan en las trampas generadas por los defectos se sigue el segundo paso del proceso.

7.2 Calentamiento

En este paso se les proporciona la energía suficiente a los electrones en las trampas para que pasen a la banda de conducción y puedan recombinarse, el proceso se muestra en la Figura 12.

Como se puede apreciar en la Figura 12, los electrones que pasan a la banda de conducción pueden volver a quedar atrapados en los defectos y necesitarán más energía para pasar a la banda de conducción y luego caer a la de valencia de nuevo, se pueden recombinar de forma no radiativa con los huecos en la banda de valencia o se recombinan de forma radiativa con los huecos que activan los defectos del material y los convierten en centros luminiscentes, esto último es lo que se conoce como termoluminiscencia [43].

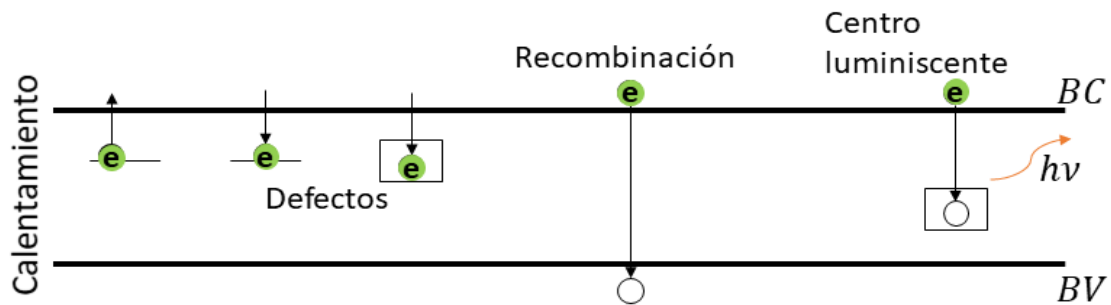


Figura 12 .-Procesos producidos por calentamiento en un material irradiado [33].

La curva de brillo obtenida con este estudio puede tener diferentes formas, un solo pico en forma de una curva gaussiana o campana, un solo pico con la pendiente de subida más pronunciada que la de bajada o incluso presentar más de un pico u hombros, a estas formas se les conoce como orden. Debido a esto, la forma geométrica da el orden de la curva de brillo y esto se relaciona directamente con la forma en que los electrones quedan atrapados y se liberan de las trampas dentro del material.

7.3 Determinación de trampas usando la curva de brillo

Las curvas de segundo orden son simétricas y se parecen a una gaussiana, estas diferencias se deben a la forma en la que los electrones se liberan de las trampas e incluso a la profundidad de las trampas, la cual se refiere a la energía necesaria para sacar los electrones de ellas.

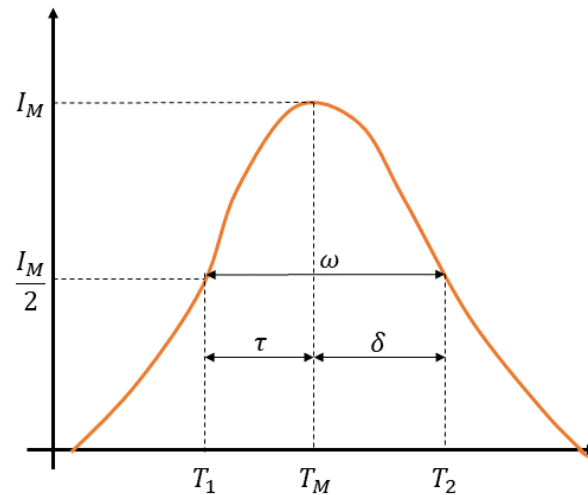


Figura 13.-Parámetros geométricos de una curva de brillo [33].

Existen diferentes métodos para calcular la energía que se necesita para liberar los electrones de las trampas una de las más usadas y fáciles es usando las propiedades geométricas de la curva de brillo. Chen describió esta técnica en donde utiliza la temperatura del máximo de intensidad y las temperaturas en donde la intensidad es la mitad del máximo, así como se describe en la Figura 13.

Dónde T_M es la temperatura de la intensidad máxima, I_M es la intensidad máxima de la curva, $I_M/2$ es la mitad de la intensidad máxima, T_1 y T_2 Son las temperaturas a cada lado del máximo correspondientes a la mitad de la intensidad máxima, $\tau = T_M - T_1$ es el ancho de la mitad de la intensidad a baja temperatura del máximo, $\delta = T_2 - T_M$ es el ancho de la mitad de la intensidad a

alta temperatura del máximo, $\omega = T_2 - T_1$ es el ancho total de la mitad de la intensidad y $\mu = \delta / \omega$ se conoce como factor de simetría.

Chen derivó su método de las ecuaciones de Halperin y Branner, usa una aproximación numérica y es muy útil en un rango entre 0.1 y 2 eV, estas ecuaciones utilizan los parámetros antes mencionados y se pueden resumir de la siguiente forma.

Ecuación 6 Energía para liberación de electrones de las trampas usando parámetros geométricos.

$$E_\alpha = c_\alpha \left(\frac{kT_M^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_M) \quad (6)$$

En donde k es la constante de Boltzmann, α toma los valores de τ , δ y ω , los valores de c_α y de b_α ya están reportados en la literatura y son los siguientes.

$$c_\tau = 1.51 + 3.0(\mu - 0.42)$$

$$b_\tau = 1.58 + 4.2(\mu - 0.42)$$

$$c_\delta = 0.976 + 7.3(\mu - 0.42)$$

$$b_\delta = 0$$

$$c_\omega = 2.52 + 10.2(\mu - 0.42)$$

$$b_\omega = 1$$

Otra de las formas de calcular la energía para la liberación de electrones de las trampas es mediante la suposición de que el flujo de electrones que se liberan a bajas temperaturas es constante, se escoge un punto (I_c, T_c) en el cual $I_c = 0.15I_M$, tal como se muestra en la Figura 14.

Se traza una tangente a este punto, la intercepción con el eje X se nombra T_0 , la energía de liberación de las trampas se encuentra de la siguiente forma.

Ecuación 7 Energía de liberación de trampas usando la tangente a (I_c , T_c).

$$E = k \frac{T_c^2}{T_c - T_0} \quad (7)$$

De esta forma se calculan las trampas dentro de los materiales, este estudio es muy utilizado en la dosimetría, la cual se encarga de estudiar la dosis de radiación recibida por un objeto [33].

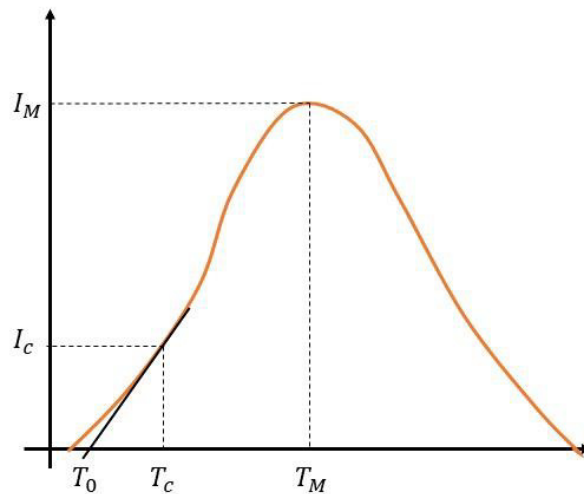


Figura 14 .-Parámetros geométricos para determinar la energía de liberación de electrones de las trampas [33].

Como ya se había mencionado anteriormente, la termoluminiscencia es utilizada en la dosimetría debido a que la respuesta del material es proporcional a la radiación recibida. Existen muchos

trabajos en los que reportan la respuesta que tienen los materiales a diferentes dosis de radiación o tiempo de exposición a fuentes radiactivas [23], [28], [44–48].

Es preferible que el material cuente con una respuesta lineal en un rango amplio de dosis recibida, para obtener estos resultados se gráfica la respuesta termoluminiscente, la cual es la integral de la curva de brillo, contra la dosis recibida (o tiempo de exposición, dependiendo el caso). Una vez que se tiene la gráfica se evalúa la región en la cual el material tiene una respuesta lineal, ya determinada la región en que se cumple este requisito, se realiza un ajuste para encontrar la relación que describa la respuesta del material a las dosis recibidas.

Una vez mencionadas las diferentes técnicas que se utilizan para evaluar las propiedades de los materiales, se discutirá sobre los métodos de síntesis ya que estas propiedades están estrechamente ligadas a la forma en la cual es material fue hecho, por lo que ahora se discutirá sobre dos diferentes rutas de síntesis para hacer materiales y nanomateriales.

8. Síntesis solvotermal.

Se hablará sobre dos métodos de síntesis que se conocen como métodos de síntesis de química húmeda o *wet-chemistry synthesis* en inglés, dentro de estos métodos se pueden clasificar como *bottom-up* y *top-down*, de los cuales el primero parte de átomos, moléculas y/o iones para formar el material (va de la escala atómica a la nano o macroscópica) utilizando ya sea altas presiones, cambios de temperatura o combinación de ambos, mientras que el *top-down* parte de un material en bulto o de escala macroscópica y lo degrada o reduce a tamaño micro o nano, algunas formas de lograr esto es mediante exfoliación, ablación o reducción química o mecánica.

El proceso de la síntesis solvotermal se puede definir como una reacción química dentro de un sistema cerrado, o a volumen constante, en donde el solvente se eleva a una temperatura mayor que su punto de ebullición. Para el caso especial en que el solvente sea agua, se conoce como síntesis hidrotermal. Para esta síntesis se utiliza un reactor especial que pueda soportar grandes presiones y que sea resistente a la corrosión que puedan causar los solventes utilizados, un ejemplo de esto se muestra en la Figura 15.

El reactor consiste en un recipiente o recubrimiento de acero o cualquier otro material que pueda soportar grandes presiones a temperaturas altas, un recipiente resistente a la corrosión y a la presión, el material más comúnmente usado es el teflón debido a poco reactividad con los demás materiales, la tapa, que es del mismo material que el recubrimiento, se fija al recipiente y se sella para evitar pérdidas de presión durante la reacción.

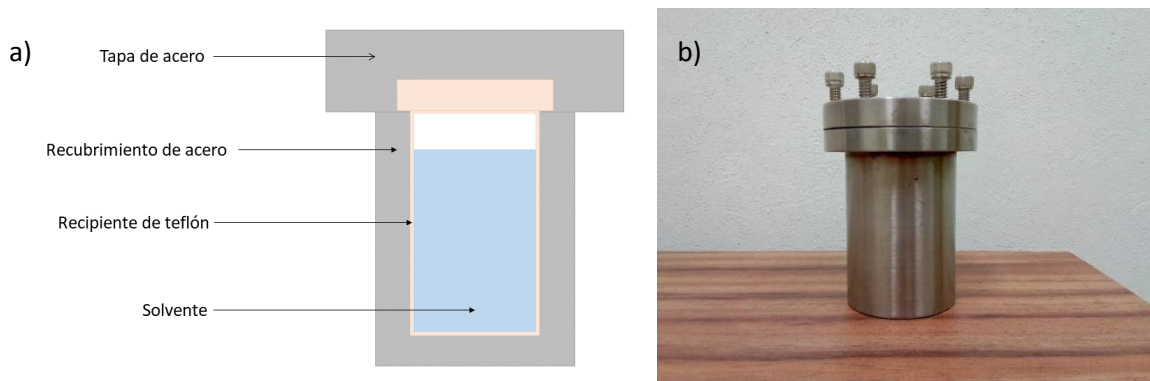


Figura 15 .-a) Esquema de un reactor utilizado en reacciones solvotermales y b) reactor utilizado para la síntesis.

Esta síntesis utiliza principios químicos y físicos, los cuales consisten en la solubilidad de las especies o reactivos presentes en la solución y la concentración de estos, así como la dependencia de la presión al variar la temperatura en un sistema cerrado. Es importante revisar las constantes

dieléctricas de los solventes involucrados en la síntesis y la polaridad de estos ya que los reactivos que se utilizan se tienen que se utilizan se tienen que disolver en él y es más fácil disolverlos si tienen enlaces similares [49].

La temperatura es la variable que se puede modificar directamente al utilizar este tipo de reactor, ya que se mantiene el volumen constante, al aumentar la temperatura se aumenta la presión, esta también se puede modular al usar diferentes solventes. Esta técnica de síntesis es muy usada para generar óxidos metálicos u otros materiales cerámicos, ya que se puede modular la morfología al controlar las variables termodinámicas del sistema [49-51].

Este método de síntesis se caracteriza por lograr una alta cristalinidad y una morfología controlada a bajas temperaturas, solo se tiene que superar el punto de ebullición del solvente, aunque los tiempos de reacción son muy largos y la cantidad de material obtenido depende del tamaño del reactor.

El otro método de síntesis del cual se hablará es el método sol-gel, que también pertenece a los *wet-chemistry synthesis* y se explica a continuación.

9. Síntesis por sol-gel

Este método de síntesis se caracteriza por producir partículas entre 1 y 1000 nm con una alta cristalinidad. En una síntesis tradicional mediante sol-gel se utilizan alcóxidos metálicos para formar materiales cerámicos, se usan debido a que reaccionan con el agua en un proceso llamado *hidrólisis*, en donde el ion hidroxilo se añade al átomo metálico. Se pueden usar sales metálicas en lugar de alcóxidos, pero en este caso se tiene que usar un agente quelante o “secuestrador” para atrapar el ion metálico en una red polimérica y así formar el gel.

El proceso de la hidrólisis se puede llevar a cabo de diferentes formas, esto depende de varios factores como son el estado de oxidación del catión inmerso, el número de coordinación de este y el pH de la solución en donde se lleva a cabo la reacción. Para estados de oxidación intermedios (+4, +5, +6), a pH bajos la hidrolisis se lleva a cabo en ambientes acuosos, para pH altos es bajo ambientes oxidantes (con iones O^{-2}), mientras que para pH neutros se lleva a cabo con iones hidroxilos. Para estados de oxidación bajos es muy difícil lograr una hidrolisis fuera del dominio acuoso, por otro lado, para estados de oxidación altos la hidrólisis casi siempre se da en ambientes reductores.

Después de la hidrólisis sigue el proceso de condensación, para esto usualmente se necesita estar en un ambiente con iones hidroxilos, esto se logra al agregar agentes oxidantes en los medios acuosos o agentes reductores en un ambiente oxidante. En este proceso es donde se pasa de tener una solución a tener un gel, el cual es una matriz polimérica en donde están disueltos los iones y empiezan a nuclear.

Los siguientes procesos son el envejecimiento y secado del gel, estos dependen de las características y propiedades que se le quieran dar al material, el envejecimiento puede ser de minutos hasta días, el secado es a diferentes temperaturas y tiempos, dependiendo del solvente que se haya usado.

Como se había mencionado anteriormente, se pueden usar sales metálicas en esta ruta de síntesis, pero esto, además de crear la necesidad de agregar un agente quelante, genera una competencia entre los iones hidroxilo y los aniones de la sal al disociarse, por lo que estos aniones afectan la morfología y estabilidad del material [52].

Esta técnica es muy utilizada debido a que se pueden producir películas con materiales de una alta cristalinidad a bajas temperaturas, además de que, junto a síntesis por estado sólido, es de las más utilizadas para sintetizar titanatos. Ahora se discutirá el desarrollo experimental de este trabajo.

10.Desarrollo experimental

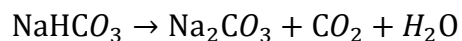
El desarrollo experimental de este trabajo se divide en tres partes, la síntesis de carbon dots, la síntesis del titanato de magnesio con y sin dopar, y las caracterizaciones realizadas al material.

10.1 Preparación de carbon dots.

La síntesis de carbon dots a seguir consiste en un método conocido como *top-down* ya que se parte de un material en bulto y se consiguen nanopartículas de este. Para la síntesis se necesita una fuente de carbón (un material del cual se pueda obtener fácilmente carbono), en este caso se usó azúcar refinada, bicarbonato de sodio, alcohol etílico y calor.

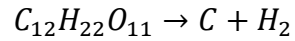
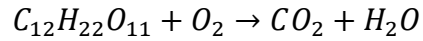
Se mezclan cuatro partes de azúcar refinada con una parte de bicarbonato de sodio usando alcohol etílico como medio, se comprimen para formar una pastilla y luego se hace combustión. Esto para descomponer el azúcar en dióxido de carbono, agua y carbón.

El bicarbonato de sodio se descompone en carbonato de sodio, dióxido de carbono y agua de la forma que se presenta a continuación.



El azúcar, por su parte, sufre dos procesos, hace combustión y se carameliza. Durante la combustión genera dióxido de carbono y agua, mientras que al caramelizarse se deshidrata y al

combustionar de esta forma genera carbono, mismo que gracias a los gases generados se presenta en forma de espuma. Dicha reacción se presenta a continuación.



La espuma se recoge y se almacena para los siguientes pasos de la reacción.

Los pasos que se muestran en la Figura 16 consisten en la exfoliación del carbón y reducción de tamaño para formar los carbon dots.

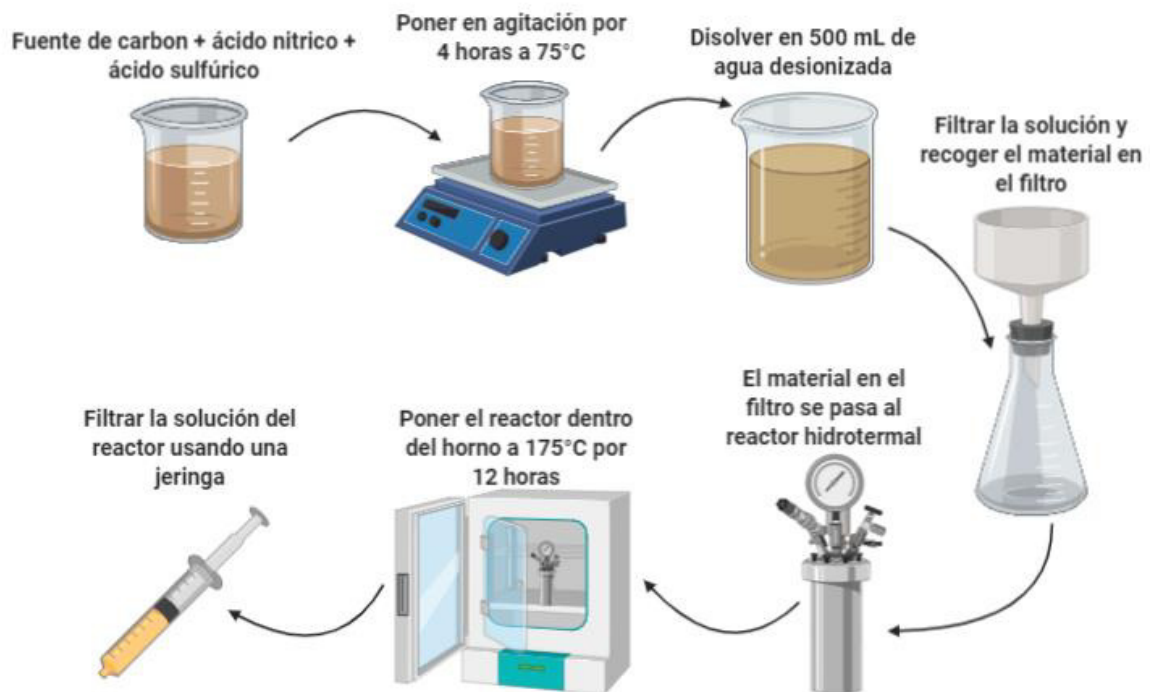


Figura 16 .-Montaje experimental para la obtención de carbon dots partiendo de la fuente de carbón. (Imagen creada con Biorender.com)

Se pesa 0.1 g de la espuma obtenida de la combustión del azúcar y se coloca en una solución 1:1 en volumen de ácido sulfúrico y ácido nítrico con una agitación constante de 600 rpm y a 75 °C durante 4 horas, esto para eliminar impurezas presentes y exfoliar el carbón.

Después de las 4 horas en agitación constante, la solución se disuelve en 500 ml de agua desionizada, esto para bajar la acidez y poder filtrar en con un embudo Buchner, un matraz Kitasato y una bomba de vacío. El material remanente en el filtro se recoge y se coloca dentro de un reactor hidrotermal utilizando 25 ml de etanol absoluto.

Enseguida, el reactor se coloca dentro de un horno a 175 °C donde se dejará durante 12 horas, luego de las 12 dentro del horno, se retira el reactor y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente, se abre el reactor y se recoge la solución dentro de él, esta solución se redispersa y luego se filtra usando un papel filtro especial y una jeringa, la solución que sale del filtro contiene los carbon dots, esta se recoge y se almacena.

10.2 Síntesis de titanato de magnesio.

La síntesis del titanato de magnesio se realizó mediante el proceso de sol-gel, como se muestra en la Figura 17. Se hicieron cálculos para obtener 1g de material de acuerdo con la siguiente reacción química.



Se desprecian los demás productos ya que se eliminan durante el proceso.

Para la síntesis se utilizaron 20 ml de etanol absoluto (fueron usados 20 ml de CDs para el material dopado) a los cuales se les añadieron 2.4 ml de isopropóxido de titanio y 2.4 ml de anhídrido acético, esto para cambiar el pH de la solución y evitar la hidrolización del isopropóxido de titanio. A continuación, se agregaron 1.7 g de cloruro de magnesio disueltos previamente en agua desionizada, una vez añadida la sal se agregó agua desionizada para empezar la hidrolización.

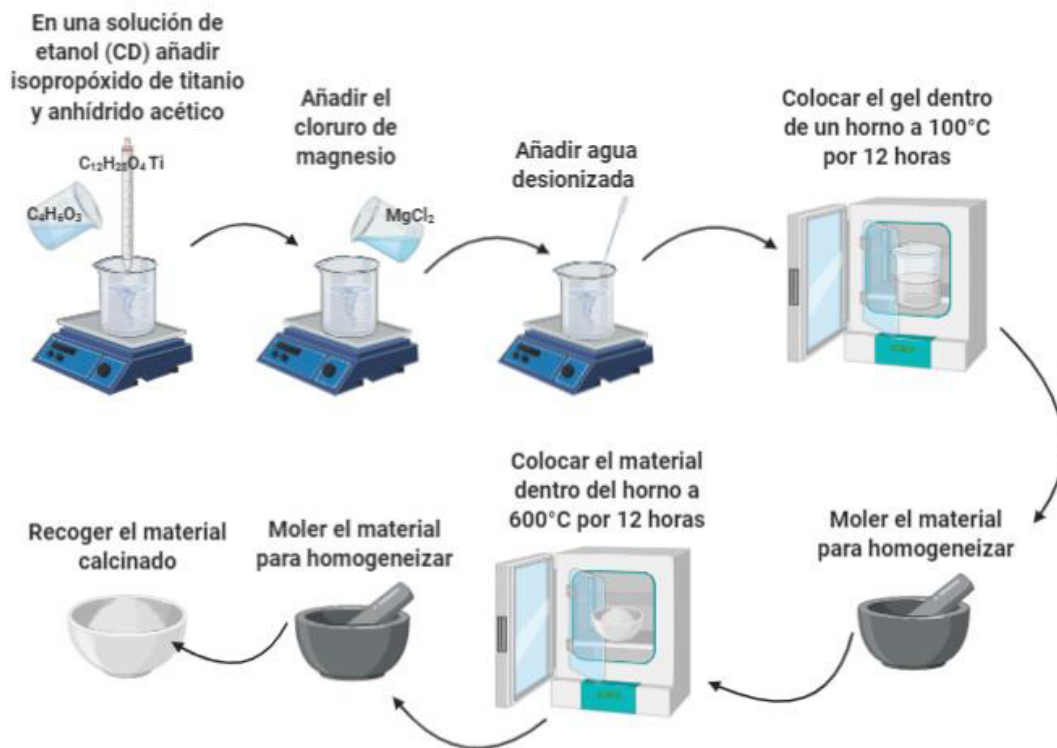


Figura 17 .-Desarrollo experimental para la obtención del titanato de magnesio mediante la técnica sol-gel. (Imagen creada con Biorender.com)

Una vez formado el gel, se retira de agitación y se coloca en un horno a 100 °C durante 12 horas, esto para secar el gel y poder seguir con la calcinación del material, esto para eliminar la matriz polimérica que se forma durante el proceso. Dicha calcinación se llevó a cabo a 600 °C durante 12

horas, después de este tiempo se retira del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente, al bajar la temperatura, el material se pulveriza en un mortero de ágata y se recolecta. Ya que se cuenta con el material pulverizado, se almacena para proceder con las caracterizaciones.

10.3 Caracterizaciones.

El material obtenido se caracterizó con las técnicas antes descritas en este trabajo, las caracterizaciones se llevaron a cabo en la división de ciencias e ingenierías de la universidad de Guanajuato, en el centro de investigaciones en óptica (CIO) en la sede de León, Guanajuato y en la universidad autónoma de Zacatecas (UAZ).

La difracción de rayos X se realizó con un equipo Bruker D8 con una radiación Cu-K α de una longitud de onda $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ en un rango de 20 a 80° con un paso de 0.02 °/s, estos solo para el titanato de magnesio dopado y sin dopar con carbon dots.

El espectro de absorción tanto de los titanatos como de la suspensión de carbon dots se midió con un espectrofotómetro CARY 5000 UV-Vis-NIR en un rango de 200 a 800 nm, para la suspensión de carbon dots se utilizó una celda de cuarzo mientras que para los titanatos se usó el módulo del equipo con la esfera integradora para medir la absorbancia en sólidos.

Para medir el espectro infrarrojo se utilizó un espectrómetro FTIR Nicolet i55 en un rango de 4000 a 400 cm $^{-1}$, para medir los titanatos se utilizó bromuro de potasio (KBr) para hacer pastillas de alrededor de 150 mg, de los cuales aproximadamente el 10% era el material, para medir la suspensión de carbon dots se utilizaron celdas de bromuro de potasio en las cuales se depositó una gota.

La respuesta termoluminiscente del material previamente irradiado a cuatro diferentes dosis de rayos gamma (15.57, 62.21, 217.95 y 390.79 mGy) las cuales se obtuvieron al exponer el material a diferentes tiempos de irradiación (1, 4, 14 y 25.1 horas) a una fuente de Cesio-137, se midió en un equipo Harshaw TLD 3500 en un rango de 50 a 300 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C/s. Se realizaron pastillas de alrededor de 0.05g del material para efectuar esta caracterización.

Estos son los parámetros que se utilizaron para llevar a cabo las caracterizaciones de los materiales aquí desarrollados, los resultados se muestran a continuación.

11.Resultados y discusión

Se presentan los resultados obtenidos en el mismo orden que la descripción de las técnicas de caracterización antes mencionadas.

11.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 18 y Figura 19 se muestran los patrones de difracción obtenidos para el titanato de magnesio puro (MT) y para el titanato de magnesio dopado con carbon dots (MT:CD), respectivamente.

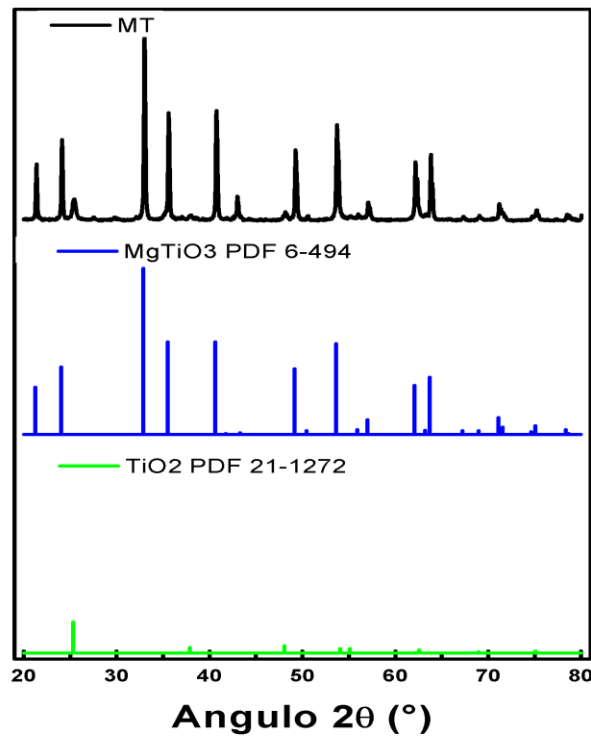


Figura 18 .-Patrón de difracción del titanato de magnesio puro, se compara con las cartas de difracción del $MgTiO_3$ y del TiO_2 .

Se utilizó el software Match! 1.9® para analizar los difractogramas y obtener los patrones de difracción de referencia. Se puede apreciar que tanto para el MT como para el MT:CD, el difractograma coincide en todos los picos de difracción con el MgTiO_3 en fase gekielita, correspondiente a la carta de referencia PDF 6-494 e ICSD 065794, el cual posee una estructura cristalina romboédrica.

En el MT y MT:CD hay presencia del óxido de aluminio (TiO_2) en fase anatasa, el cual tiene una estructura cristalina tetragonal, los cuales coinciden con las cartas de referencia PDF 21-1272 y 71-1169 así como con las ICSD 009852 y 009853, respectivamente.

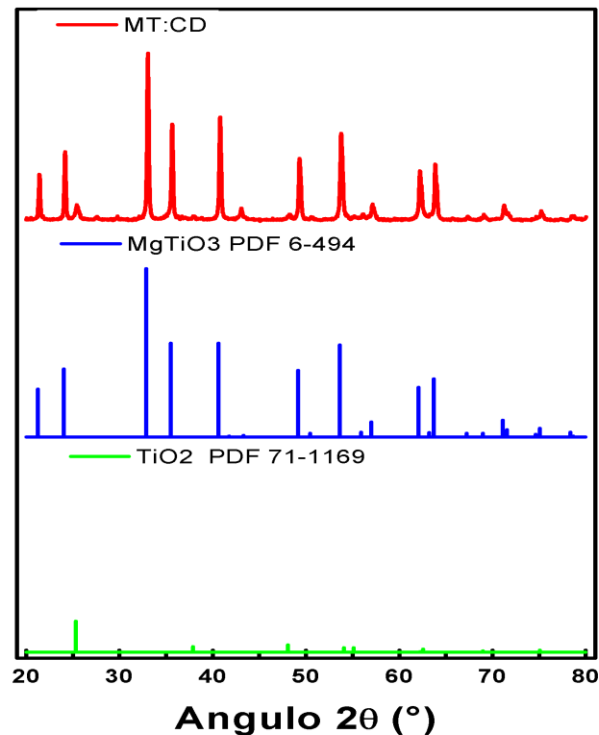


Figura 19 .-Patrón de difracción del titanato de magnesio dopado con carbon dots, se compara con las cartas de difracción del MgTiO_3 y del TiO_2 .

Con el software de análisis también se puede estimar el porcentaje en peso presente de cada material en la muestra analizada, los resultados que se obtuvieron muestran que la presencia del óxido de titanio es menor al 5% tanto para el MT como para el MT:CD.

En la Figura 20 se muestran en comparativa ambos difractogramas, también se presenta a que plano corresponde cada pico de difracción presente en el material. Estos datos también fueron obtenidos con Match! 1.9® y se usarán para estimar la distancia interplanar de cada pico de difracción, así como el tamaño de cristal de cada material. Esto para tener una comparación entre el material puro y el dopado.

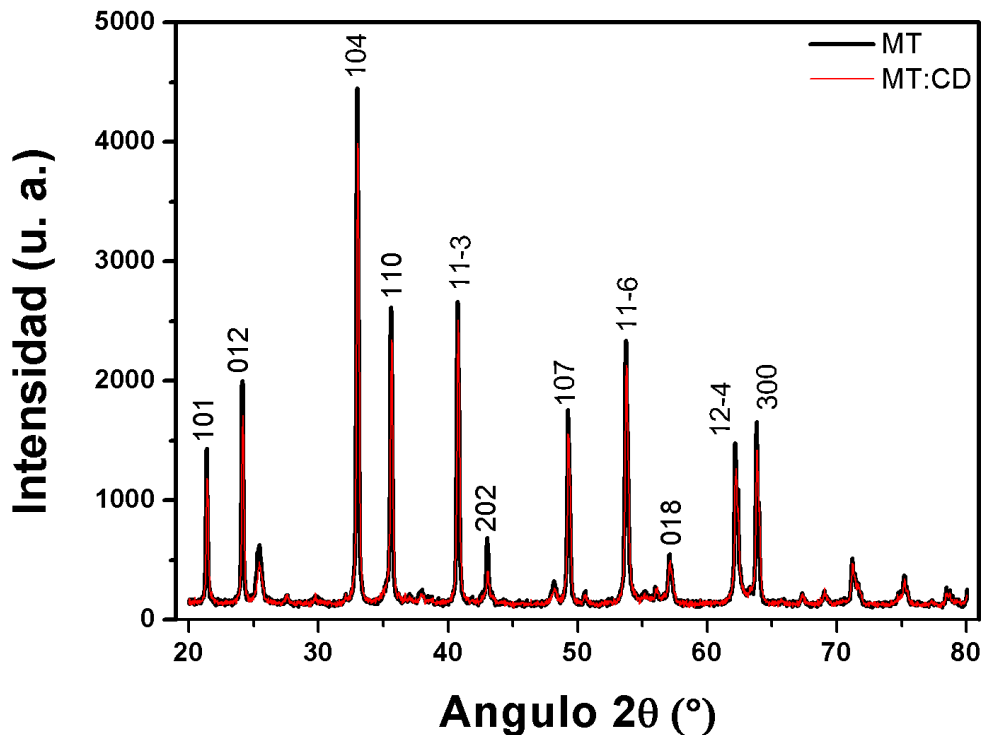


Figura 20 .-Planos de difracción en el MT y MT:CD, comparación de ambos difractogramas.

Se puede observar en la Figura 20 que los picos correspondientes al titanato de magnesio sin dopar son más intensos que en el material dopado, esto es debido a una mayor interacción de la radiación con el material, lo cual puede ser causado por una mayor cinética de cristalización.

Con base en esto, se determinaron las distancias interplanares, las cuales se presentan en la Tabla I y Tabla II. Se puede apreciar que los ángulos de los picos de difracción para el MT:CD están recorridos a la derecha en comparación con los obtenidos para el MT. Para poder observar esto más detenidamente se presenta el pico del plano 104 de ambos materiales en la Figura 21.

Tabla I .-Distancias interplanares correspondientes al MT.

Plano	Ángulo (°)	Intensidad	Distancia (Å)
101	21.3957	1435	4.153
012	24.1299	2000	3.688
104	33.001	4451	2.714
110	35.5938	2619	2.522
11-3	40.7379	2661	2.215
202	43.0063	690	2.103
107	49.2647	1759	1.849
11-6	53.7205	2339	1.706
018	57.1028	552	1.613
124	62.1662	1480	1.493
300	63.827	1658	1.4583

Tabla II .-Distancias interplanares correspondientes al MT:CD.

Plano	Ángulo (°)	Intensidad	Distancia (Å)
101	21.4159	1187	4.149
012	24.1907	1710	3.679
104	33.0415	3993	2.711
110	35.634	2347	2.519
11-3	40.7987	2513	2.212
202	43.0873	407	2.099
107	49.2849	1559	1.8489
11-6	53.761	2132	1.705
018	57.1433	501	1.612
124	62.227	1269	1.492
300	63.8473	1424	1.4579

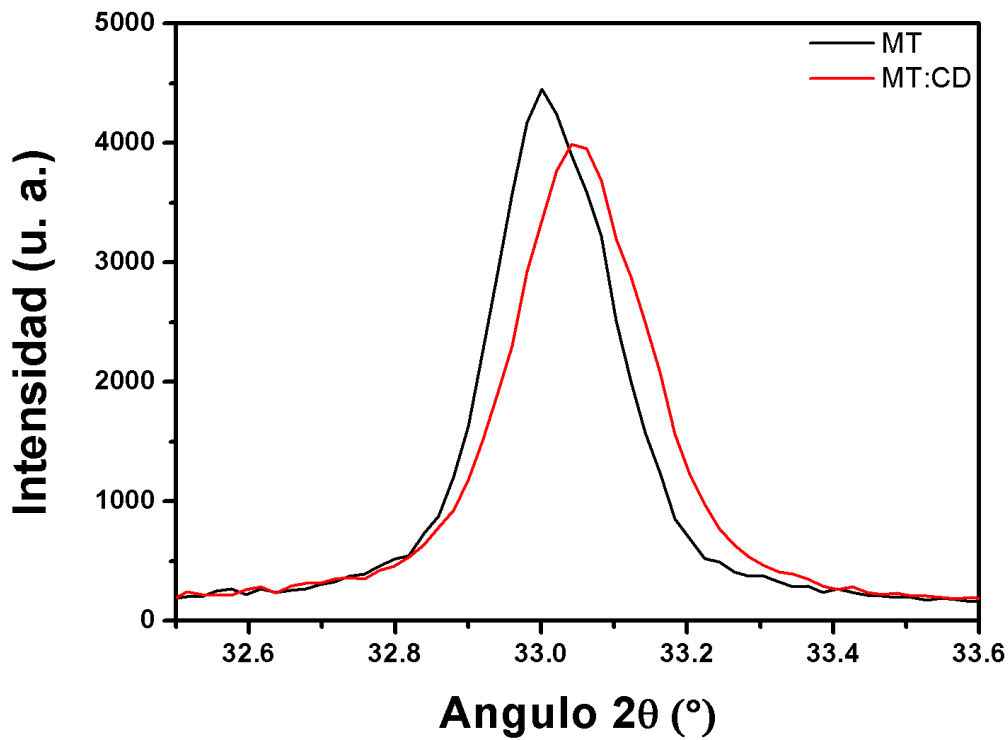


Figura 21 .-Pico de difracción correspondiente al plano 104 del MT y del MT:CD.

El tamaño estimado de cristal para el MT y MT:CD se calculó usando la Ecuación 2, dando como resultado un tamaño de **89 nm** para el MT y de **78 nm** para el MT:CD. Este fenómeno ha sido reportado por otros autores quienes observaron que al agregar impurezas a una matriz cristalina, la distancia interplanar disminuía y se alteraba el tamaño de cristal debido al estrés interno que experimentaba la estructura cristalina con el dopaje [53], esto debido a la distorsión de la red o incluso por la diferencia de electronegatividades entre la matriz pura y el dopante.

De la Figura 20 se puede observar que al incluir los CD en la síntesis no afecta la estructura cristalina del material, tanto el MT como el MT:CD muestran una estructura cristalina romboédrica, lo cual concuerda con el trabajo realizado por Suresh y colaboradores, quienes obtuvieron MgTiO₃ mediante un método de combustión y una calcinación de 1000 °C [54], mientras que en este trabajo se obtuvo la misma fase del MgTiO₃ a una temperatura más baja (600 °C). La disminución del tamaño del cristal del MT:CD con respecto al MT, como ya se había mencionado, se puede deber al estrés que se somete a la matriz al añadir el dopante. Los picos de difracción del MT:CD experimentaron un corrimiento hacia la derecha, a pesar de esto no se puede asegurar que los CDs se encuentren dentro de la estructura debido a que el corrimiento es muy pequeño, por lo que los CDs podrían estar en la superficie del material.

11.2 Espectroscopía UV-Vis

Los espectros UV-Vis obtenidos se muestran en la Figura 22 para el MT, MT:CD y los CDs.

El espectro del MT y del MT:CD corresponde al reportado en la literatura, en donde asocian la absorción en la región del ultravioleta a las transferencias de carga en los enlaces Ti-O [55], se puede observar que los espectros del MT y MT:CD no presentan un desplazamiento en las bandas

de absorción ni la aparición de una nueva banda en el espectro, lo que se observa es un aumento en la absorción del MT:CD en comparación con el MT.

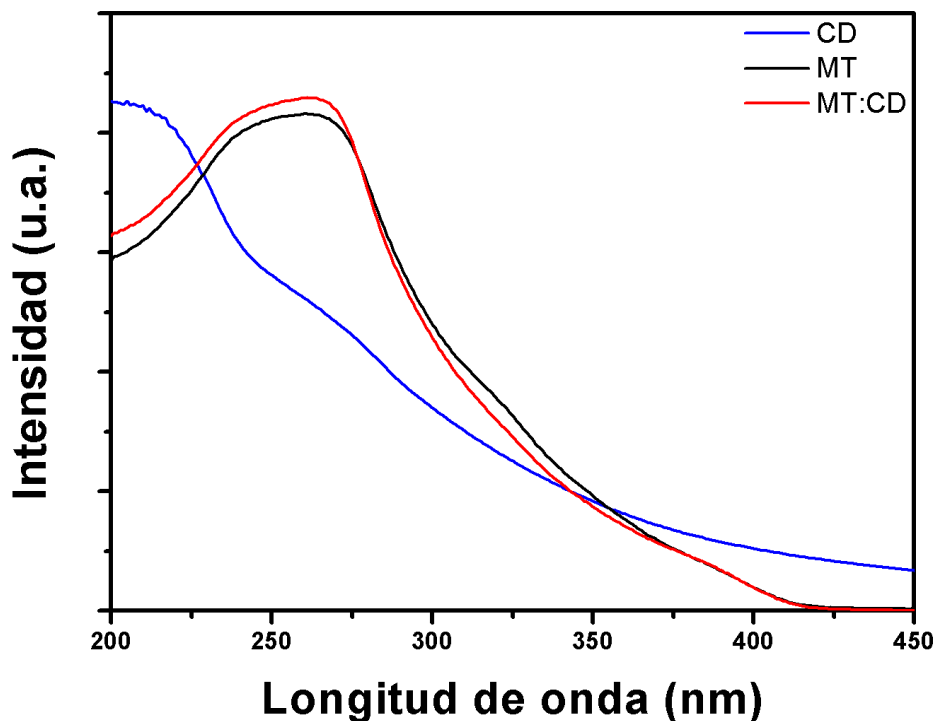


Figura 22 .-Espectro de absorción de los carbon dots, del MT y del MT:CD.

El espectro de absorción de los CDs presenta una banda de absorción alrededor de los 200 nm y un hombro alrededor de los 260 nm, la banda alrededor de los 200 nm se ha reportado que se debe a las transiciones $\pi-\pi^*$ que forman los dobles enlaces C=C así como transiciones $\sigma-\sigma^*$ de enlaces simples C-C de cadenas largas.

El hombro alrededor de los 260 nm se ha reportado que se debe a transiciones $n-\pi^*$ de dobles enlaces C=O [56–58].

El efecto antes mencionado del incremento en la banda de absorción del MT:CD puede deberse a las bandas de absorción de los CDs, estas bandas se superponen a las del material puro provocando un incremento en la intensidad de dicha banda.

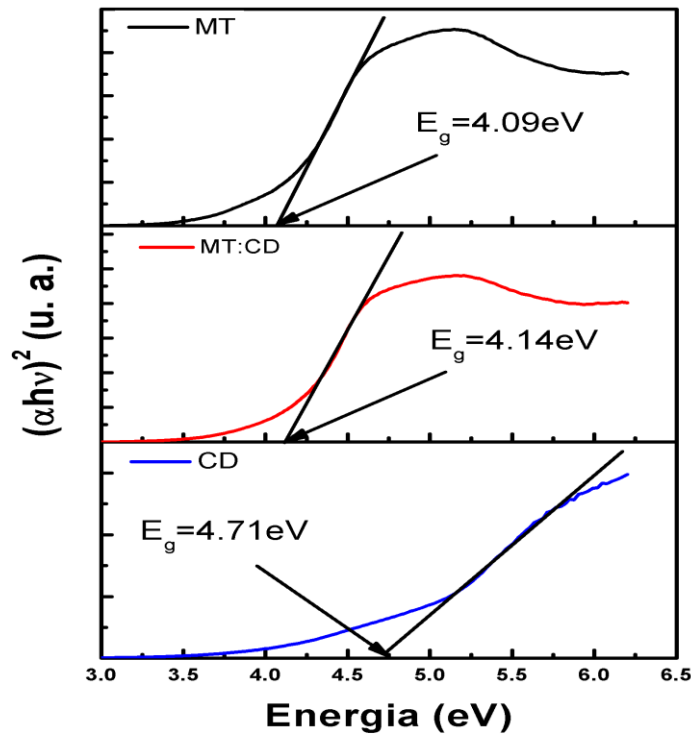


Figura 23 .-Band gap del MT, MT:CD y de los CDs utilizando el método Tauc.

Con los espectros obtenidos en la Figura 22 se calcularon los *band gaps* de los materiales utilizando la Ecuación 5 para $n=2$, los cuales se muestran en la Figura 23.

En diversos trabajos reportan que el *band gap* del MgTiO_3 en fase gekielita es alrededor de 3.70 eV, aunque han sintetizado este material por diferentes métodos obteniendo band gaps de 4.20 eV

[59] y de 4.05 eV [60], estos últimos observaron el efecto que entre más cristalino fuese el material, su valor de band gap aumentaba.

Como se puede apreciar en la Figura 23, el valor del band gap para el MT es de 4.09 eV, para el MT:CD aumentó a 4.14 eV y para los CDs se obtuvo un valor de 4.71 eV. El ligero incremento en el valor del band gap se relaciona con el aumento en la absorción del MT:CD debido a la presencia de los CDs en el material.

Como se había mencionado anteriormente, los CDs presentan una absorción en la misma región en donde absorbe el MgTiO_3 en fase gekielita, por lo que el incremento en la intensidad de las bandas en el MT:CD se debe a la presencia de CDs, ya que no se presentan corrimientos ni aparición de nuevas bandas de absorción, los CDs podrían colocarse tanto dentro de la estructura cristalina como en su superficie, por lo visto en la Figura 20 en cuanto al corrimiento de los picos, los CDs se encuentran en la superficie del material.

11.3 Espectroscopía IR

Los espectros de FTIR del MT, MT:CD y de los CDs se presentan en la Figura 24 y la Figura 25.

De la Figura 24 se puede apreciar que el espectro del MT y del MT:CD son muy similares, las diferencias más significativas se presentan en 2929 cm^{-1} y 1108 cm^{-1} , la banda ancha alrededor de 3553 cm^{-1} se debe a la presencia de OH en el material, lo cual puede ser debido a la hidratación de este. La banda entre 500 y 700 cm^{-1} se asocia a los enlaces Ti-O-Ti [61].

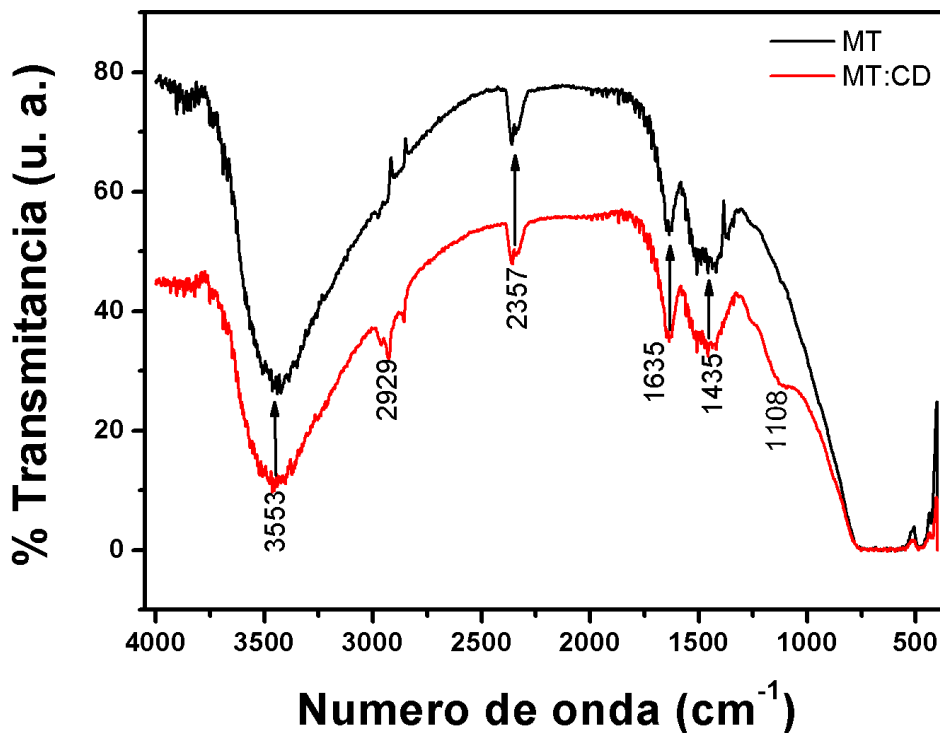


Figura 24 .-Espectro IR de los titanatos de magnesio puro (gráfica en negro) y titanato de magnesio dopado con carbon dots (gráfica en rojo).

En la Figura 25 se observa el espectro IR obtenido para los CDs, la banda centrada en 3234 cm^{-1} se asocia a la vibración de enlaces -OH , lo cual se esperaba ya que los CDs se sintetizaron utilizando etanol absoluto. La banda alrededor de 2930 cm^{-1} así como el hombro alrededor de 2749 cm^{-1} se debe a enlaces C-H de grupos CH_2 y CH_3 , el hombro en 2543 cm^{-1} está reportado en la literatura que corresponde a hidrógenos unidos a grupos carboxilos ($\text{COO}^- - \text{H}^+$), la presencia de estos grupos se puede argumentar con la banda en 1416 cm^{-1} y el pico en 1056 cm^{-1} , los cuales están reportados que se deben a dobles enlace C=O y enlaces sencillos C-O , respectivamente.

La banda con los dos picos entre 1920 y 1747 cm^{-1} se reporta que es debido a dobles enlaces C=C y el pico en 879 cm^{-1} es debido a un grupo metilo (CH_3) como ramificación de una cadena principal [5], [41], [57, 58], [62].

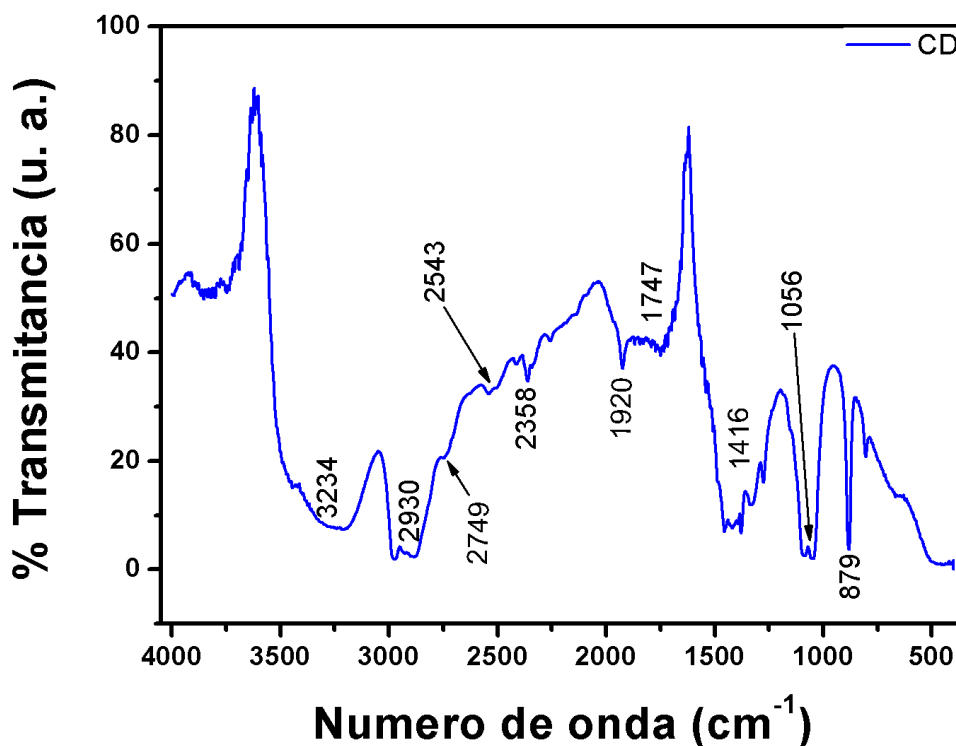


Figura 25 .-Espectro IR de los carbon dots.

El espectro de la Figura 25 con cuerda con lo obtenido en el espectro de absorción de la Figura 22, en el cual se muestran bandas de absorción debidas a transiciones $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ y $\sigma-\sigma^*$, las cuales son características de enlaces C=C, C-C y C=O que están presentes en el material. La diferencia entre el espectro del MT y MT:CD se debe a la presencia de enlaces C-H (2929 cm^{-1}) y de enlaces C-O (hombro alrededor de 1108 cm^{-1}), lo cual confirma la presencia de CDs en la matriz debido a la

diferencia en el espectro FTIR entre el MT y el MT:CD. Este resultado junto con la espectroscopía UV-Vis y los difractogramas indican que los CDs se encuentran, al menos en su mayoría, en la superficie del material.

11.4 Respuesta termoluminiscente.

A continuación se muestran los resultados obtenidos a las cuatro diferentes dosis antes mencionadas.

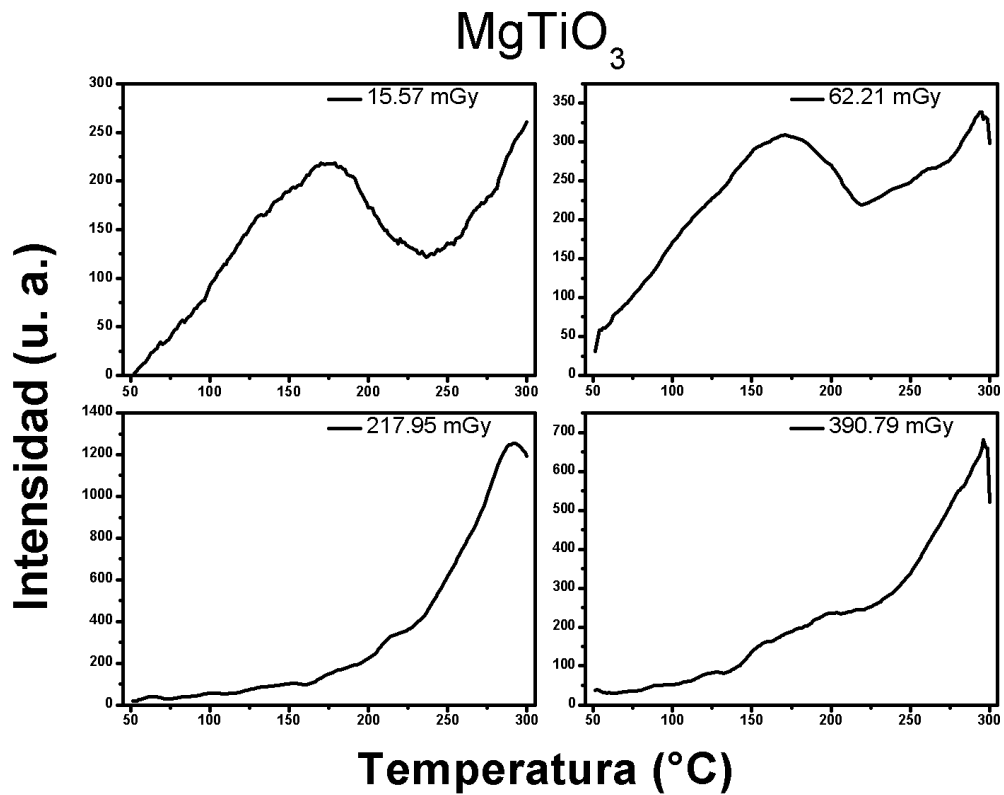


Figura 26 .-Respuesta termoluminiscente del MT a exposiciones de 15.57, 62.21, 217.95 y 390.79 mGy.

En la Figura 26 se puede observar la respuesta termoluminiscente del MT en donde se ve un aumento en la respuesta para las primeras tres dosis (15.57, 62.21 y 217.95 mGy), la respuesta termoluminiscente disminuyó a los 390.79 mGy.

Para las dosis de 15.57 y 62.21 mGy se puede observar una banda que va de 50 a 250 °C centrada en 170 °C, después de los 250 °C la respuesta vuelve a incrementar. De la misma forma, las gráficas de 217.95 y 390.79 mGy tienen un comportamiento similar entre sí, donde la mayor respuesta es cerca de los 300 °C.

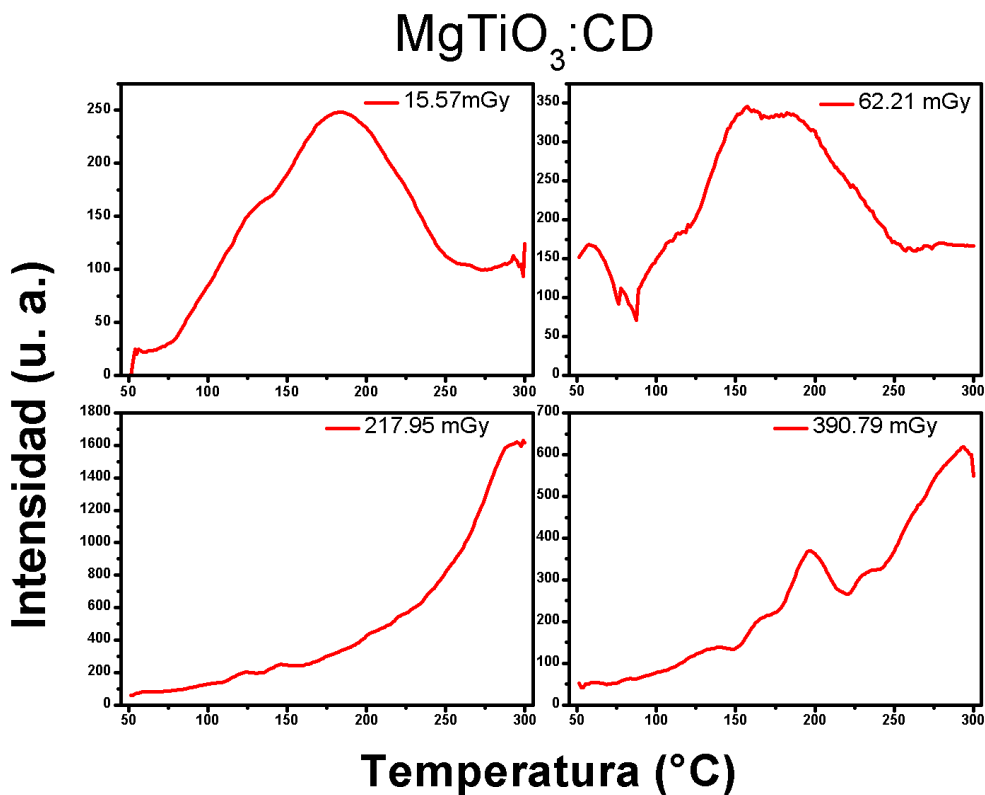


Figura 27 .-Respuesta termoluminiscente del MT:CD a exposiciones de 15.57, 62.21, 217.95 y 390.79 mGy

En la Figura 27 se observa que el MT:CD irradiado con 15.57 y 62.21 mGy tiene una banda centrada en 180 °C, la cual se recorrió a temperaturas más altas en comparación con el MT, y al contrario de lo visto para el material sin CDs, la respuesta termoluminiscente no vuelve a aumentar después de los 250 °C, sino que se mantiene constante sin disminuir por completo.

Para el MT:CD irradiado a 217.95 mGy se ve el mismo efecto que para el MT, pero con un aumento en la intensidad de la respuesta, mientras que para el irradiado a 390.79 mGy se observa la aparición de un pico alrededor de 200 °C, después de este pico la intensidad vuelve a aumentar hasta llegar a un máximo alrededor de los 300 °C.

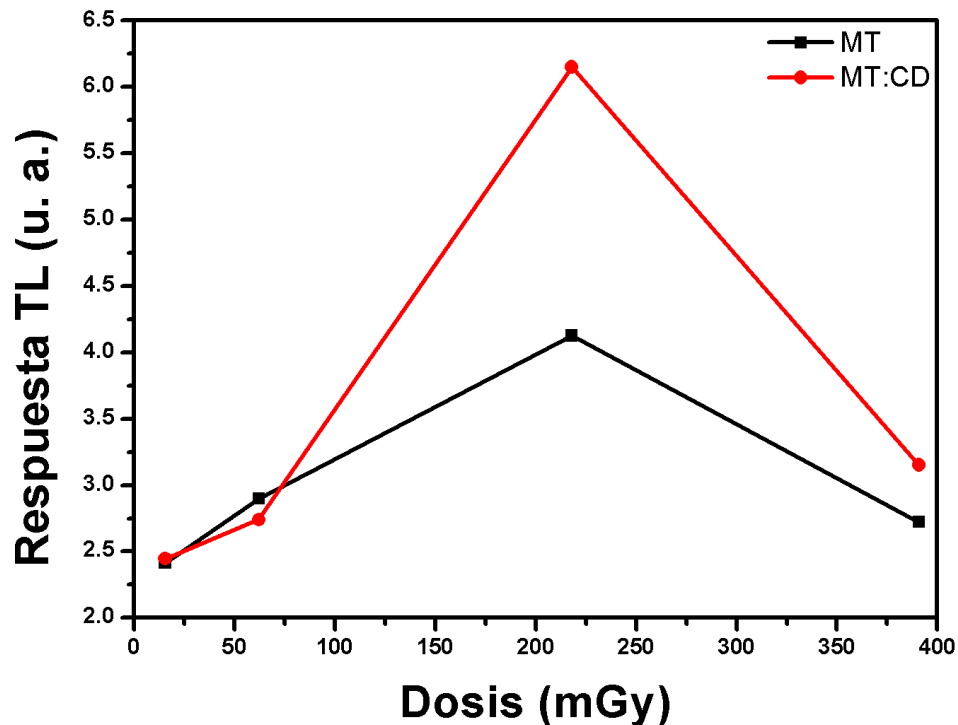


Figura 28 .-Respuesta termoluminiscente contra dosis recibida del MT y MT:CD

Con las gráficas de la Figura 26 y de la Figura 27 se obtuvieron las respuestas termoluminiscentes (área debajo de la curva) del MT y del MT:CD irradiados a 4 diferentes dosis, dichos resultados se muestran en la Figura 28, donde se puede observar que a dosis bajas el MT y el MT:CD tienen un comportamiento similar pero que a partir de 217.95 mGy el MT:CD tiene una respuesta mayor a la del MT, aunque ambos materiales decaen para 390.79 mGy.

Se observa que ambos materiales tienen un comportamiento lineal para 15.57, 62.21 y 217.95 mGy, así que se tomaron estos puntos y se les realizó un ajuste lineal por mínimos cuadrados.

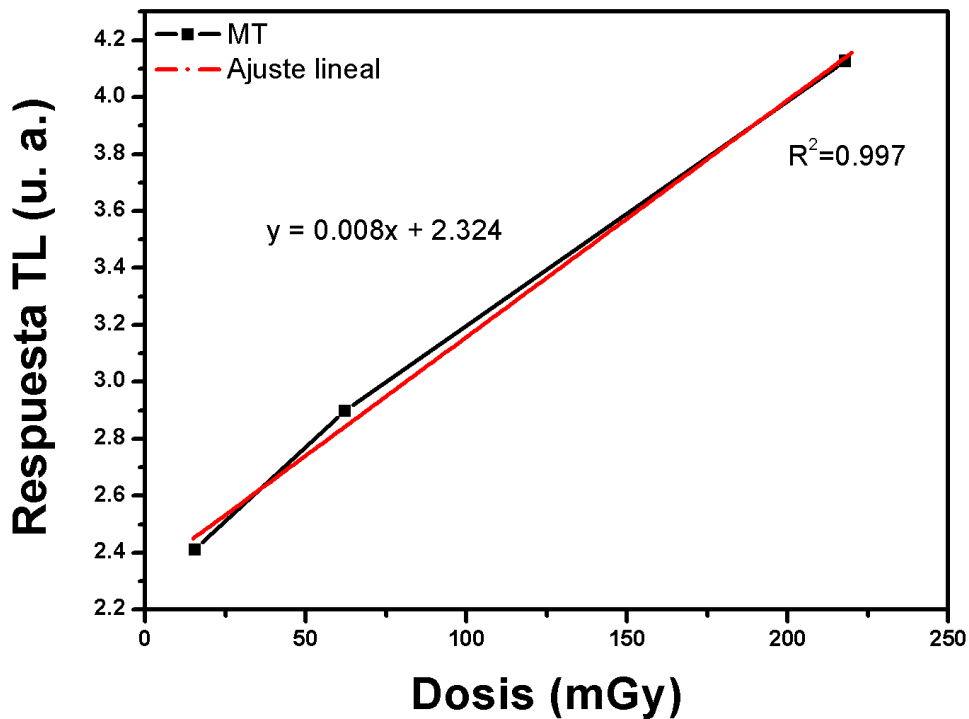


Figura 29.-Ajuste lineal a la respuesta termoluminiscente del MT

La Figura 29 muestra el ajuste lineal realizado para el MT en el cual se obtuvo un valor de $R^2 = 0.997$, lo que indica que los puntos se apegan muy bien al modelo lineal que los describe, la pendiente la recta tiene un valor pequeño, lo que indica que a pesar de que existe un incremento en la respuesta lineal del material, éste es muy pequeño si la dosis recibida no es muy distante.

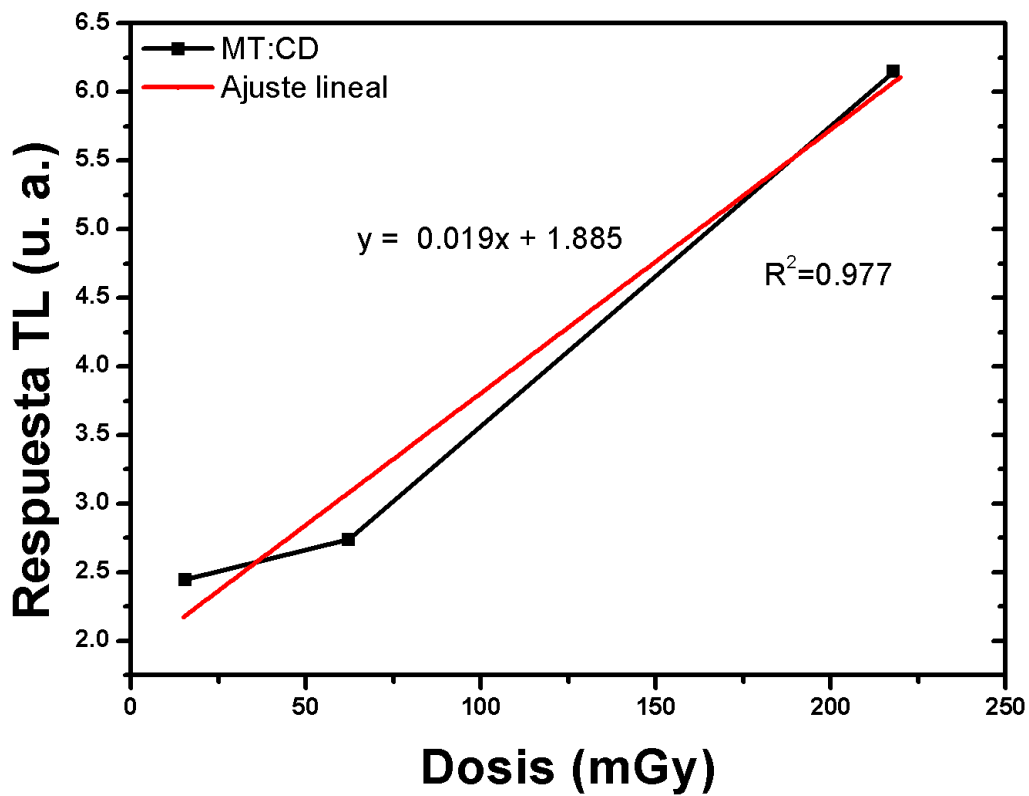


Figura 30 .-Ajuste lineal a la respuesta termoluminiscente del MT:CD

De la misma manera, en la Figura 30 se presenta el ajuste lineal realizado para el MT:CD, obteniendo para éste un valor $R^2 = 0.977$, aunque es menor que el obtenido para el MT, sigue siendo un buen ajuste, la pendiente para esta recta es más del doble que la obtenida en la Figura

29, esto indica que la respuesta termoluminiscente del MT:CD incrementa más rápidamente que en el MT.

De la Figura 26 y la Figura 27 se tomó la curva obtenida a 15.57 mGy para obtener la profundidad de las trampas del material usando la Ecuación 6 y la Ecuación 7, respectivamente.

Al utilizar la Ecuación 6 para el MT se obtuvo una energía de 0.304 eV mientras que para el MT:CD se obtuvo un valor de 0.315 eV . En donde los parámetros que se utilizaron fueron para calcular E_τ , el valor de T_M fue de $173.75 \text{ }^\circ\text{C}$ para el MT y de $185 \text{ }^\circ\text{C}$ para el MT:CD, los valores τ fueron de $67.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $68.75 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente y debido a que la curva tiende a ser simétrica se utilizó un valor $\mu = 0.52$ que corresponde a curvas de segundo orden.

Por otra parte, al utilizar la Ecuación 7 se obtuvieron valores de profundidad de trampa para el MT y MT:CD de 0.828 eV y de 0.821 eV , respectivamente. El punto en el cual se trazó la tangente para el MT fue $(71.25 \text{ }^\circ\text{C}, 33.33)$ donde se encontró el valor $T_0 = 58.25 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para el MT:CD el punto fue $(81.25 \text{ }^\circ\text{C}, 37.221)$ y el valor $T_0 = 68.07 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos diferentes valores de profundidad de trampas se pueden deber a diferentes curvas superpuestas entre sí en un solo pico, así como lo reporta Vij y colaboradores [63], quienes doparon con cesio el sulfuro de estroncio que sintetizaron y observaron este efecto en su curva de brillo.

Ya había sido reportado por Korkmaz y colaboradores [64], una respuesta a altas temperaturas de este material, en este trabajo doparon con tierras raras el MgTiO_3 y observaron un aumento en la respuesta. Uno de los efectos que se observa entre el MT y MT:CD es que la respuesta termoluminiscente (área debajo de la curva) es similar para 15.57 y 62.21 mGy, pero el MT:CD tiene una mayor intensidad en el pico máximo de la curva, mientras que el MT tiene una respuesta a temperaturas más altas que no tiene el MT:CD a esa dosis, esta es la razón por la cual la respuesta

integral de los dos materiales es muy similar a esas dosis. Ya que la intensidad de la curva no está relacionada directamente con la profundidad de las trampas sino con la cantidad de ellas y con la probabilidad de que los electrones queden atrapados, esto indica que el MT:CD tiene un mayor número de trampas menos profundas que el MT. Esto era de esperarse debido a la presencia de los CDs en el MgTiO_3 , como se discutió en las gráficas de absorbancia en la Figura 22, las bandas de absorción de los CDs se solapan con las del MgTiO_3 y el valor del *band gap* se ve ligeramente modificado, esto puede ser debido a que los electrones en la banda de conducción del material cuando son excitados no regresan a la banda de valencia directamente, pasan a los CDs en el material y luego caen a su nivel base.

La curva de brillo para los materiales irradiados a 217.95 y 390.79 mGy presentan respuesta para temperaturas cercanas a los 300 °C, menos para el MT:CD a 390.79 mGy en donde se ve la presencia de un pico alrededor de 200 °C, el cual se puede empezar a notar en el MT:CD irradiado a 62.21 mGy.

De las curvas de brillo obtenidas a 217.95 y 390.79 mGy se puede decir que la respuesta alrededor de 300 °C es propia del MgTiO_3 en donde la matriz cuenta con trampas profundas, de acuerdo con Fasasi y colaboradores [32], quienes argumentan que el corrimiento de los picos a mayor temperatura es debido a defectos más profundos. Estos defectos o trampas más profundas se presentan en una mayor cantidad que las trampas poco profundas, esto debido a la intensidad de la curva de brillo. Además de que la presencia del pico alrededor de 200 °C solo en el MT:CD y el aumento de la respuesta termoluminiscente son debido a los CDs presentes en el material, los cuales pueden retener más electrones que el MT, de acuerdo con Bhargavi y colaboradores [65] quienes vieron el mismo efecto al dopar una matriz similar con tierras raras. Por lo que se podría

decir que los CDs, además de aumentar el número de trampas que ya se tenían en el material, crearon trampas a diferente profundidad, o dicho de otra manera de diferente energía.

12. Conclusiones

En este trabajo se consiguió sintetizar y caracterizar el titanato de magnesio cristalino puro y dopado con carbon dots con el fin de evaluar algunas de sus propiedades morfológicas, espectroscópicas y luminiscentes. Se encontró evidencia para suponer que los CD se encuentran en la superficie del material y es poco probable que se encuentren dentro de la matriz de este, debido al tamaño de estos que varía de entre 3 y 10 nm y deformarían de forma notoria la estructura. Se confirma la presencia de los CDs en el MT:CD gracias a las caracterizaciones de difracción de rayos X, espectroscopía UV y espectroscopía FTIR. En la difracción de rayos X se observa un corrimiento de los picos a ángulos mayores lo cual disminuye la distancia interplanar, además de que el crecimiento del cristal fue menor que en el material sin dopar, por lo que se concluye que los CDs están afectando el crecimiento y la cinética de cristalización del material.

Con las espectroscopías UV e IR se identificó el efecto óptico que tenían los CDs en el material así como la confirmación de la presencia de estos, respectivamente. Las bandas de absorción de los CDs se solapan con las del MgTiO_3 , aumentando así la banda de absorción del MT:CD, en el espectro IR se observan picos y bandas características de los CDs en el material dopado, con lo que se puede afirmar que se encuentran en el material. Ambos materiales presentaron una buena respuesta termoluminiscente lineal en un rango de al menos 15.57 a 217.95 mGy, además de que el material dopado presentó diferencias con respecto al puro, tales como incrementar la intensidad de la curva en los picos máximos, además de la aparición de un pico alrededor de los 200 °C que se puede asociar a la presencia de los CDs en el material. Así que el MT:CD tiene una mayor cantidad de trampas, por lo que, en principio, almacena una mayor cantidad de electrones. Así que la presencia de los CDs en el material si afecta las propiedades termoluminiscentes del MgTiO_3 .

13. Bibliografia

- [1] R. Mahbub, T. Fakhrul, and M. F. Islam, “Enhanced dielectric properties of Tantalum Oxide doped Barium Titanate based ceramic materials,” in *Procedia Engineering*, 2013, vol. 56, pp. 760–765, doi: 10.1016/j.proeng.2013.03.191.
- [2] L. Xu, S. Yuan, H. Zeng, and J. Song, “A comprehensive review of doping in perovskite nanocrystals/quantum dots: evolution of structure, electronics, optics, and light-emitting diodes,” *Materials Today Nano*, vol. 6. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2019, doi: 10.1016/j.mtnano.2019.100036.
- [3] A. Kiani, G. Nabiyouni, S. Masoumi, and D. Ghanbari, “A novel magnetic MgFe₂O₄–MgTiO₃ perovskite nanocomposite: Rapid photo-degradation of toxic dyes under visible irradiation,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 175, p. 107080, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107080.
- [4] Yuan, F., Li, S., Fan, Z., Meng, X., Fan, L., & Yang, S. (2016). Shining carbon dots: synthesis and biomedical and optoelectronic applications. *Nano Today*, 11(5), 565-586.
- [5] V. A. Ansi and N. K. Renuka, “Antagonistic interaction of Pb²⁺- Al³⁺ ion pair with Sugar derived Carbon dots: Visual monitoring of Al³⁺ ions,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 593, May 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124632.
- [6] Z. Jiang *et al.*, “Solar-light-driven rapid water disinfection by ultrathin magnesium titanate/carbon nitride hybrid photocatalyst: Band structure analysis and role of reactive oxygen species,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 257, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117898.
- [7] M. Singh, B. C. Yadav, A. Ranjan, M. Kaur, and S. K. Gupta, “Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 241, pp. 1170–1178, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.10.018.

- [8] A. A. Shah, A. Khan, S. Dwivedi, J. Musarrat, and A. Azam, “Antibacterial and Antibiofilm Activity of Barium Titanate Nanoparticles,” *Materials Letters*, vol. 229, pp. 130–133, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.06.107.
- [9] Nano. <https://www.nano.gov/> (accessed Oct. 11, 2020).
- [10] 1. What is nanotechnology? https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/en/nanotechnologies/1-3/1-introduction.htm (accessed Oct. 11, 2020).
- [11] Kreyling, W. G., Semmler-Behnke, M., & Chaudhry, Q. (2010). A complementary definition of nanomaterial. *Nano today*, 5(3), 165-168.
- [12] W. Smith, “FUNDAMENTOS DE LA CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES,” 1993, Accessed: Jan. 16, 2021. [Online]. Available: <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=LIBRO.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=024734>.
- [13] Galasso, F. S. (2013). *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics* (Vol. 5). Elsevier.
- [14] G. S. Jamila, S. Sajjad, S. A. K. Leghari, and T. Mahmood, “Role of nitrogen doped carbon quantum dots on CuO nano-leaves as solar induced photo catalyst,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 138, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jpics.2019.109233.
- [15] B. L. Phoon, C. W. Lai, J. C. Juan, P. L. Show, and G. T. Pan, “Recent developments of strontium titanate for photocatalytic water splitting application,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 28, pp. 14316–14340, May 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.166.
- [16] M. A. bin Adnan, K. Arifin, L. J. Minggu, and M. B. Kassim, “Titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 52. Elsevier Ltd, pp. 23209–23220, Dec. 27, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.173.
- [17] M. Makkar, A. Saha, S. Khalid, and R. Viswanatha, “Thermodynamics of Dual Doping in Quantum Dots,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 1992–1998, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcelett.9b00606.

- [18] S. Sagbas and N. Sahiner, “Carbon dots: preparation, properties, and application,” in *Nanocarbon and its Composites*, Elsevier, 2019, pp. 651–676.
- [19] M. Han *et al.*, “Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: Classification, mechanism and applications,” *Nano Today*, vol. 19. Elsevier B.V., pp. 201–218, Apr. 01, 2018, doi: 10.1016/j.nantod.2018.02.008.
- [20] M. J. Molaei, “The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review,” *Solar Energy*, vol. 196. Elsevier Ltd, pp. 549–566, Jan. 15, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.12.036.
- [21] H. Yu *et al.*, “Smart Utilization of Carbon Dots in Semiconductor Photocatalysis,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 43. Wiley-VCH Verlag, pp. 9454–9477, Nov. 16, 2016, doi: 10.1002/adma.201602581.
- [22] H. J. Lee, J. Jana, Y. L. Thi Ngo, L. L. Wang, J. S. Chung, and S. H. Hur, “The effect of solvent polarity on emission properties of carbon dots and their uses in colorimetric sensors for water and humidity,” *Materials Research Bulletin*, vol. 119, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2019.110564.
- [23] A. R. Kadam, G. C. Mishra, and S. J. Dhoble, “Thermoluminescence study and evaluation of trapping parameters CaTiO₃: RE (RE=Eu³⁺, Dy³⁺) phosphor for TLD applications,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1225, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129129.
- [24] G. N. Bhargavi, A. Khare, and N. Brahme, “Structural characterization and thermoluminescence studies of UV irradiated and Eu³⁺ activated BaZr_{0.25}Ti_{0.75}O₃ powders,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 44, pp. 38–47, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.12.030.
- [25] R. Singh, J. Kaur, P. Bose, R. Shrivastava, V. Dubey, and Y. Parganiha, “Intense visible light emission from dysprosium (Dy³⁺) doped barium titanate (BaTiO₃) phosphor and its thermoluminescence study,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 18, pp. 13690–13697, Sep. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7212-z.

- [26] M. Cernea, C. E. Secu, B. S. Vasile, and M. Secu, "Structural and optical characterization of sol-gel derived Tm-doped BaTiO₃ nanopowders and ceramics," *Current Applied Physics*, vol. 13, no. 1, pp. 137–141, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.cap.2012.06.024.
- [27] E. Korkmaz, N. Ozpazan Kalaycioglu, and V. E. Kafadar, "Yellow phosphors doping with Gd³⁺, Tb³⁺ and Lu³⁺ in MTiO₃ (M = Mg and Sr) luminescence properties," 2013.
- [28] M. Shivaram *et al.*, "Synthesis, characterization, EPR and thermoluminescence properties of CaTiO₃ nanophosphor," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 4, pp. 1490–1498, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.12.065.
- [29] N. Medhi and A. K. Nath, "Gamma ray irradiation effects on the ferroelectric and piezoelectric properties of barium titanate ceramics," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 22, no. 9, pp. 2716–2722, 2013, doi: 10.1007/s11665-013-0569-0.
- [30] A. Gasiorowski and P. Szajerski, "Thermoluminescence characteristics and dose response of electron beam and gamma rays irradiated alumino-phosphate glasses doped with Gd₂O₃ and Tb₂O₃," *Journal of Luminescence*, vol. 214, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116519.
- [31] A. Bartolotta, M. Brai, V. Caputo, M. C. D'Oca, A. Longo, and M. Marrale, "Thermoluminescence response of sodalime glass irradiated with photon and electron beams in the 1-20 Gy range," in *Radiation Measurements*, Sep. 2011, vol. 46, no. 9, pp. 975–977, doi: 10.1016/j.radmeas.2011.03.005.
- [32] A. Y. Fasasi, F. A. Balogun, M. K. Fasasi, P. O. Ogunleye, C. E. Mokobia, and E. P. Inyang, "Thermoluminescence properties of barium titanate prepared by solid-state reaction," *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 135, no. 2, pp. 598–604, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.sna.2006.07.029.
- [33] Furetta, C., & Weng, P. S. (1998). *OPERATIONAL THERMOLUMINESCENCE DOSIMETRY*. World Scientific.
- [34] Wang, Z. L. (2000). *CHARACTERIZATION OF NANOPHASE MATERIALS* Wiley.
- [35] Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage learning.

- [36] Hernandez, H. F. C., Yepes, P. N. M., & Sanchez, H. A. V. (2006). *FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFÍA*. ELIZCOM SAS.
- [37] Faraldos, M., & Goberna, C. (Eds.). (2011). *TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES*. Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [38] B. Fontal, “El Espectro Electromagnético y sus Aplicaciones VII Escuela Venezolana Para la Enseñanza de la Química.” Accessed: Jan. 16, 2021. [Online].
- [39] H.-H. Perkampus, *UV-VIS SPECTROSCOPY AND ITS APPLICATIONS*. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [40] X. Li *et al.*, “Determination of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis-Mott model,” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 97, no. 2, pp. 341–344, Nov. 2009, doi: 10.1007/s00339-009-5330-z.
- [41] Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 2004, vol. 8. *Search PubMed*, 224. [42] A. D. Cross and R. A. Jones, *AN INTRODUCTION TO PRACTICAL INFRA-RED SPECTROSCOPY*. Springer US, 1969.
- [43] Furetta, C. (2010). *HANDBOOK OF THERMOLUMINESCENCE*. World Scientific.
- [44] G. Nag Bhargavi and A. Khare, “Luminescence studies of perovskite structured titanates: A review,” *Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)*, vol. 118, no. 6. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, pp. 902–917, Jun. 27, 2015, doi: 10.1134/S0030400X15060156.
- [45] R. Singh, J. Kaur, P. Bose, R. Shrivastava, V. Dubey, and Y. Parganiha, “Intense visible light emission from dysprosium (Dy³⁺) doped barium titanate (BaTiO₃) phosphor and its thermoluminescence study,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 18, pp. 13690–13697, Sep. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7212-z.
- [46] F. Sepulveda, J. Azorin, T. Rivera, C. Furetta, and C. Sanipoli, “Thermoluminescence (TL) characteristics of perovskite-like KMgF₃ activated by La ions,” in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Jan. 2004, vol. 213, pp. 329–332, doi: 10.1016/S0168-583X(03)01638-0.

- [47] Furetta, C., Santopietro, F., Sanipoli, C., & Kitis, G. (2001). Thermoluminescent (TL) properties of the perovskite KMgF₃ activated by Ce and Er impurities. *Applied Radiation and Isotopes*, 55(4), 533-542.
- [48] G. Dekanozishvili, D. Driaev, T. Kalabegishvili, and V. Kvatchadze, "Thermoluminescence and absorption spectra of CdSe quantum dot-doped glass irradiated by X-rays," *Journal of Luminescence*, vol. 129, no. 10, pp. 1154–1157, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.jlumin.2009.05.013.
- [49] K. Byrappa and M. Yoshimura, *HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY: A TECHNOLOGY FOR CRYSTAL GROWTH AND MATERIALS PROCESSING*. Noyes Publications, 2001.
- [50] G. Demazeau, "Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials," *Journal of Materials Science*, no. 7, p. 43, 2008, doi: 10.1007/s10853-007-2024.
- [51] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," 2012. [Online]. Available: www.mundonano.unam.mx.
- [52] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *SOL-GEL SCIENCE: THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOL-GEL PROCESSING*. Academic press.
- [53] A. S. Hassanién, A. A. Akl, and A. H. SÁaedi, "Synthesis, crystallography, microstructure, crystal defects, and morphology of BixZn1-xO nanoparticles prepared by sol-gel technique," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 12, pp. 1716–1730, 2018, doi: 10.1039/c7ce02173a.
- [54] M. K. Suresh *et al.*, "Synthesis of nanocrystalline magnesium titanate by an auto-igniting combustion technique and its structural, spectroscopic and dielectric properties," *Materials Research Bulletin*, vol. 45, no. 7, pp. 761–765, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.03.019.
- [55] L. Lv, S. Wang, X. Wang, and L. Han, "Inducing luminescent properties of Mn⁴⁺ in magnesium titanate systems: An experimental and theoretical approach," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 750, pp. 543–553, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.322.

- [56] C. M. Carbonaro *et al.*, “Carbon Dots in Water and Mesoporous Matrix: Chasing the Origin of their Photoluminescence,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 44, pp. 25638–25650, Nov. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08012.
- [57] M. Saikia, T. Das, N. Dihingia, X. Fan, L. F. O. Silva, and B. K. Saikia, “Formation of carbon quantum dots and graphene nanosheets from different abundant carbonaceous materials,” *Diamond and Related Materials*, vol. 106, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.diamond.2020.107813.
- [58] S. Hu, R. Tian, Y. Dong, J. Yang, J. Liu, and Q. Chang, “Modulation and effects of surface groups on photoluminescence and photocatalytic activity of carbon dots,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, pp. 11665–11671, Dec. 2013, doi: 10.1039/c3nr03893a.
- [59] H. Sun, Y. Qi, and J. Zhang, “Surface organic modified magnesium titanate particles with three coupling agents: Characterizations, properties and potential application areas,” *Applied Surface Science*, vol. 520, p. 146322, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146322.
- [60] E. A. V. Ferri *et al.*, “Photoluminescence behavior in MgTiO₃ powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 192–198, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.05.042.
- [61] H. Kang, L. Wang, D. Xue, K. Li, and C. Liu, “Synthesis of tetragonal flake-like magnesium titanate nanocrystallites,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 460, pp. 160–163, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.06.054.
- [62] Wang, H., Sun, C., Chen, X., Zhang, Y., Colvin, V. L., Rice, Q., ... & William, W. Y. (2017). Excitation wavelength independent visible color emission of carbon dots. *Nanoscale*, 9(5), 1909-1915.
- [63] A. Vij, S. P. Lochab, R. kumar, and N. Singh, “Thermoluminescence response and trap parameters determination of gamma exposed Ce doped SrS nanostructures,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 490, no.1–2. Elsevier, pp. L33–L36, Feb. 04, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.075.

- [64] E. Korkmaz, N. Ozpazan Kalaycioglu, and V. E. Kafadar, “Yellow phosphors doping with Gd 3+, Tb 3+ and Lu 3+ in MTiO 3 (M = Mg and Sr) luminescence properties,” 2013.
- [65] G. N. Bhargavi, A. Khare, and N. Brahme, “Estimation of kinetic parameters from thermoluminescence glow curves of pure and Eu³⁺ doped barium zirconate titanate (BZT),” *Optik*, vol. 129, pp. 83–92, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.10.038.