

# UNIVERSIDAD DE SONORA

## DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**“Relaciones de Fase en el Sistema Ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$  (A: Fe, In)  
a 1300 °C en Aire y Propiedades Termoluminiscentes de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ”**



Presentada al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales como requisito parcial para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

Por:

**Victor Emmanuel Alvarez Montaña**

Hermosillo, Sonora

Enero de 2011

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



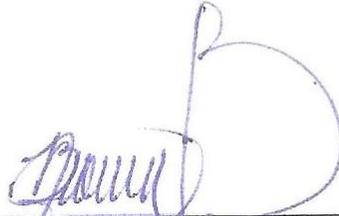
**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

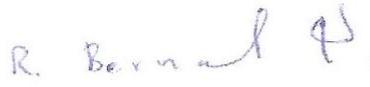
## CARTA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de Maestría de Victor Emmanuel Alvarez Montaña, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales, en el programa de posgrado en Ciencia de Materiales.



---

Dr. Francisco Brown Bojórquez  
Presidente



---

Dr. Rodolfo Bernal Hernández  
Secretario



---

Dr. Guillermo del Carmen Tiburcio Munive  
Vocal



---

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez  
Vocal Externo



---

Dra. Catalina Cruz Vázquez  
Suplente

---

*Una educación no es cuanto ha logrado memorizar o incluso qué tanto sabe. Es ser capaz de diferenciar entre lo que sabe y lo que no. Es saber dónde encontrar lo que necesita conocer; y es saber cómo utilizar la información una vez que la tenga.*

*William Feather*

---

*Dedicada para mi esposa Cintya y a nuestro hijo Emmanuel*

---

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la fuerza y la gracia para lograr completar este proyecto.

A mi esposa Cintya por su apoyo incondicional, porque ha sabido permanecer a mi lado ofreciendo en todo tiempo lo mejor de sí y destacando siempre las mejores cosas de mí.

Un agradecimiento muy especial a mi director de tesis, el Dr. Francisco Brown Bojórquez, por su ejemplo de dedicación en el trabajo, su acertada dirección en todo este proyecto, por que ha sabido compartir sus conocimientos conmigo, así como también por su amistad. Asimismo, al Dr. Noboru Kimizuka Koshiishi, por compartirme de sus conocimientos y tenerme paciencia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento otorgado para la realización de estos estudios de maestría.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, por permitirme utilizar sus instalaciones y por todas las facilidades proporcionadas para la realización del presente trabajo.

Expreso mi sincera gratitud a los miembros del comité tutorial, los doctores: Mario Humberto Farías Sánchez, Rodolfo Bernal Hernández, Catalina Cruz Vázquez y Guillermo del Carmen Tiburcio Munive, por sus valiosas sugerencias en la realización de este trabajo.

También expreso mi gratitud al Dr. Víctor Orante, Dra. Iliana Muñoz y Dr. Víctor Castaño, así como a M.C. Hugo Alejandro Borbón Nuñez, por todo el apoyo recibido de su parte en los experimentos de TL.

A todos los miembros de GIMM-UNISON, por todos los buenos momentos.

## CONTENIDO

	Página
CONTENIDO.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABLAS.....	iv
RESUMEN.....	v
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 1 Relaciones de Fase en el Sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en Aire....	4
1.1 Desarrollo experimental.....	5
1.2 Resultados y discusión.....	6
1.2.1 El sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire.....	6
1.2.2 Conclusiones.....	15
CAPITULO 2 Relaciones de Fase en el Sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en Aire....	16
2.1 Desarrollo experimental.....	17
2.2 Resultados y discusión.....	17
2.2.1 El sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire.....	17
2.2.2 Conclusiones.....	31
CAPITULO 3 Propiedades Termoluminiscentes de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .....	32
3.1 Introducción a las propiedades termoluminiscentes.....	33
3.2 Procedimiento experimental.....	34
3.3.1 Resultados y discusión.....	34
3.3.2 Conclusiones.....	46
CONCLUSIONES GENERALES.....	47
RECOMENDACIONES.....	50
BIBLIOGRAFÍA.....	52
ANEXO I Algunas Estructuras Cristalinas de Compuestos Relacionados con este Trabajo de Tesis.....	54
ANEXO II Publicación Relacionada con esta Tesis de Maestría.....	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Diagrama de bloques del procedimiento experimental.....	7
1.2 Relaciones de fase en el sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire.....	10
1.3 Variación de los parámetros de red de $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ con respecto a la composición.....	13
1.4 Variación de los parámetros de red de $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$ con respecto a la composición.....	14
2.1 Relaciones de fase en el sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire.....	20
2.2 Variación de los parámetros de red de $\text{Sc}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ con respecto a la composición.....	22
2.3 Estructura hipotética de $\text{InFeO}_3$ romboédrico.....	25
2.4 Estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{0.333}\text{Ti}_{0.667})\text{O}_{3.333}$ (Unison- $X_1$ ) monoclinico.....	26
2.5 Patrones de difracción de rayos X de polvos de $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ e $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ .....	28
3.1 Curva de brillo de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ en forma de polvo.....	36
3.2 Curva de brillo de $\text{TiO}_2$ en forma de polvo.....	36
3.3 Curva de brillo de $\text{In}_2\text{O}_3$ en forma de polvo.....	37
3.4 Curva de brillo de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ en forma de polvo.....	37
3.5 Estructura de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , mostrando su relación con la estructura cristalina de la fluorita.....	39
3.6 Curvas de brillo termoluminiscente de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ en forma de polvo. La muestra se expuso a un rango de dosis de 0.08-10.67 Gy.....	40
3.7 TL integrada en función de la dosis de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ en forma de polvo al ser expuesto a radiación $\beta$ en un intervalo de dosis de 0.08 - 10.67 Gy.....	40
3.8 Curvas de brillo termoluminiscente de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ en forma de polvo. La muestra se expuso a un rango de dosis de 5-150 Gy.....	41
3.9 TL integrada en función de la dosis de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ en forma de polvo al ser expuesto a radiación $\beta$ en un intervalo de dosis de 5-150 Gy.....	41
3.10 Curvas de reproducibilidad termoluminiscente de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ a dosis de 50 Gy.....	43
3.11 Curvas de reusabilidad termoluminiscente de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ a dosis de 50 Gy.....	43
3.12 Curva de TLI en función de ciclo de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .....	44
3.13 Curvas de brillo termoluminiscente de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , obtenidas a diferentes intervalos de tiempo entre la exposición de la muestra (50 Gy) y la lectura de TL correspondiente.....	44
3.14 TL integrada en función del tiempo de espera entre la exposición de la muestra de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ a 50 Gy de radiación beta y la lectura de TL correspondiente.....	45

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1.1 Condiciones de síntesis y fases presentes en el sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.....	8
2.1 Condiciones de síntesis y fases presentes en el sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.....	18
2.2 Parámetros de la celda unitaria de $\text{In}_2\text{O}_3$ en equilibrio con $\text{In}_2\text{TiO}_5$ .....	23
2.3 Datos de difracción de rayos X de polvos de $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ ( $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:In}_2\text{O}_3=1\text{:}4\text{:}2$ , en relación molar) en el sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.....	29

## RESUMEN

En la búsqueda sistemática de nuevos materiales útiles para aplicaciones tecnológicas, se establecieron las relaciones de fases en el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$  (A: Fe e In) a 1300 °C en aire, mediante el método de enfriamiento rápido y difracción de rayos X de polvos. También, se inició la investigación sistemática de las propiedades termoluminiscentes de los compuestos presentes en dicho sistema.  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (grupo espacial (g. e.) *Ia3*. No. 206) presentó una curva de brillo con características deseables para su empleo en dosimetría de radiaciones.

En el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  únicamente las fases binarias  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (g. e. *Bbmm*. No. 63),  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  (con estructura ortorrómbica tipo pseudobrokita) y  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con estructura cúbica (g. e. *Fm3m*. No. 225) son estables a esta temperatura. El sistema binario  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  presentó soluciones sólidas terminales con estructuras cúbica tipo C,  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.57$ ) y hexagonal tipo Hematita,  $\text{Fe}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.23$ ). En la línea de unión de las fases  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$  existe una solución sólida de fórmula,  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) con estructura tipo Pseudobrokita. Los parámetros de red de esta solución sólida satisfacen la ley de Vegard. En el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  existen soluciones sólidas ternarias con estructura cúbica tipo C, hexagonal tipo Hematita y ortorrómbica tipo Pseudobrokita.

En el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  se encontró una solución sólida, de fórmula  $\text{Sc}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), con estructura cúbica tipo C. En el sistema binario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  únicamente la fase  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  (g. e. *Pnma*. No. 62) es estable a esta temperatura. A lo largo de la línea de unión de las fases  $\text{In}_2\text{TiO}_5\text{-Sc}_2\text{TiO}_5$  existe una solución sólida,  $\text{In}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{TiO}_5$  ( $0 \leq x \leq 0.42$ ) con estructura ortorrómbica tipo pseudobrokita.  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , presenta una solución sólida que se extiende en un área del sistema ternario.

En este sistema ternario existe una nueva fase ternaria, de fórmula  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  ( $a(\text{Å}) = 5.989$  (1),  $b(\text{Å}) = 3.4251$  (6),  $c(\text{Å}) = 6.321$  (1),  $\beta(^{\circ}) = 108.58$  (1) y  $V(\text{Å}^3) = 128.5$ , g. e. *C2/m*. No. 12), isoestructural al compuesto  $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$  monoclinico (Unison X<sub>1</sub>).

## **INTRODUCCIÓN**

A través de los años, la investigación física y química de sólidos ha generado grandes avances en el entendimiento de la estructura y propiedades de los sólidos en general. Este entendimiento ha impulsado la búsqueda de nuevos materiales con más y mejores propiedades útiles para aplicación tecnológica, así como de bajo riesgo de contaminación para el hombre y el medio ambiente. Un área de investigación muy activa es la de sistemas de óxidos mixtos. Estos sistemas tienen particular interés debido a la alta estabilidad y a la gran diversidad de propiedades que pueden obtenerse por la sustitución de óxidos [1]. Como es bien sabido, las propiedades físicas de los materiales sólidos dependen en gran manera de su estructura cristalina, por tanto, al seleccionar cationes adecuados, es posible preparar compuestos que presenten estructura y propiedades deseadas, algunas de estas pueden ser bastante complejas, tal como la estructura cúbica tipo C o la del Pirocloro [2].

Los diagramas de fases son muy importantes en la ciencia e ingeniería de los materiales, es por ello que se invierte mucho tiempo y esfuerzo en su determinación. En este trabajo, la determinación de diagramas de fases se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos. Aunque este método no es el único útil para este tipo de investigaciones, ofrece algunas ventajas extras, como lo es la determinación de la estructura cristalina de las fases presentes [3]. La determinación sistemática de diagramas de fases en sistemas de óxidos metálicos, es una buena manera de iniciar con la búsqueda de nuevos materiales para las diferentes aplicaciones tecnológicas como son: catálisis de reacciones químicas, dosimetría de radiación ionizante, celdas fotovoltaicas, tratamiento de aguas, entre otros.

En 1995, un grupo de investigadores del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales inició investigación en Química de Estado Sólido, especialmente en la búsqueda sistemática de nuevos materiales inorgánicos con propiedades útiles para conversión de energía solar basados en óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Este grupo sintetizó alrededor de 35 nuevos compuestos con una estructura química novedosa [4-11]. Se determinaron los parámetros de celda unitaria de estos compuestos y fueron aceptados en la base de datos del ICDD (International Centre for Diffraction Data, por sus siglas en inglés). De este grupo de nuevos compuestos, algunos de ellos mostraron propiedades físicas interesantes:  $\text{In}_{12}\text{NiCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$  mostró propiedades catalíticas en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}$  con luz visible [12].  $\text{In}_3\text{FeTi}_2\text{O}_{10}$  exhibió propiedades magnéticas y ferroeléctricas [13].

Así mismo, en nuestra institución, el Grupo de Ingeniería Molecular de Materiales (GIMM-UNISON) ha venido realizando importantes aportaciones en la síntesis y estudio de materiales útiles en dosimetría de radiaciones ionizantes. El monitoreo permanente de distintos tipos de radiación es de importancia fundamental tanto en disciplinas científicas como en cualquier otro ámbito en el que se requiera utilizar radiaciones en forma adecuada y segura; por ejemplo, en centros de investigación donde estas radiaciones son empleadas, hospitales y en la industria alimenticia. La termoluminiscencia (TL) ha demostrado ser una técnica eficaz en aplicaciones dosimétricas, y esto ha generado la búsqueda de nuevos materiales con propiedades dosimétricas que les permitan ser utilizados para tal fin [14].

Uno de los objetivos centrales de este trabajo ha sido el continuar con la búsqueda sistemática de nuevos materiales mediante la determinación de diagramas de fases en sistemas de óxidos metálicos. Esto con el fin de aumentar el número de nuevos materiales, los cuales presenten una estructura cristalina novedosa, y por ende también propiedades físicas y químicas novedosas. En el presente trabajo, el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  ha sido seleccionado con un interés especial basado en las características de los tres compuestos, los cuales son transparentes en el rango del visible y presentan diferentes aplicaciones tecnológicas en la actualidad.

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ha sido estudiado por muchos años debido a su amplio uso como material magnético en audio, telecomunicaciones, circuitos de radiofrecuencia, núcleos de transformadores y filtros de alta calidad. Además, es un material barato y fácil de utilizar.

El  $\text{TiO}_2$  tiene propiedades fotocatalíticas y esto lo hace un blanco importante para la conversión de energía solar en energía química. Muchos compuestos al utilizarse en conjunto con otros, presentan mejores propiedades físicas que al utilizarse de manera individual, por ejemplo, se ha encontrado que las propiedades fotoactivas en capas de  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  son mejores que las de los compuestos puros; este tipo de compuestos son aplicables en la solución de problemas ambientales relacionados con la eliminación de contaminantes del agua [15]. Asimismo, el  $\text{TiO}_2$  presenta una gran estabilidad química, por lo que se usa en el recubrimiento de contenedores de material radiactivo.

## **CAPÍTULO 1**

**Relaciones de Fase en el Sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a 1300 °C en Aire**

## 1.1 Desarrollo experimental

La figura 1.1 presenta el diagrama de flujo del procedimiento experimental implementado para llevar a cabo el presente estudio.

Los óxidos utilizados en este trabajo fueron  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , todos ellos en forma de polvos, de origen comercial (Rare Metallic Co. Ltd; Japón) y con 99.9 % de pureza. Antes de su utilización, dichos compuestos de inicio fueron calentados a 850 °C en aire, en un horno eléctrico tipo caja marca Thermolyne, modelo FB1310M. Las estructuras cristalinas de los compuestos de inicio después del tratamiento térmico fueron las siguientes:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (g. e.  $Ia\bar{3}$ , No. 206) presentó estructura cúbica tipo C,  $\text{TiO}_2$  (g. e.  $P4_2/mnm$ , No. 136) una estructura tetragonal tipo Rutilo y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (g. e.  $R\bar{3}c$ , No. 167) la estructura hexagonal tipo Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Estas pueden verse en detalle en el anexo I de este trabajo.

Para establecer las relaciones de fase en el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a 1300 °C en aire, diferentes relaciones molares de los materiales de inicio fueron pesadas en una balanza analítica marca Sartorius, modelo LA230P y mezcladas durante 25 minutos en un mortero de ágata. Con la finalidad de optimizar los materiales, el peso total de cada mezcla fue de aproximadamente 1 g. Una vez homogenizada, cada mezcla fue colocada en un molde de acero inoxidable para elaborar pastillas (13 mm de diámetro) y comprimida en una prensa hidráulica marca Carver, modelo C.

Para llevar a cabo el tratamiento térmico a 1300 °C, las pastillas fueron situadas en crisoles de alúmina para alta temperatura e introducidas en un horno eléctrico tipo caja marca Thermolyne, modelo 46100, equipado con resistencias de Mo-Si y termopar tipo B. Posterior al tratamiento térmico, las pastillas se enfriaron rápidamente a temperatura ambiente. El peso de cada mezcla fue verificado antes y después de cada tratamiento térmico; prácticamente no se observó evaporación de las mismas. Después de cada tratamiento térmico, las muestras fueron pulverizadas para llevar a cabo el análisis de fases presentes mediante difracción de rayos X de polvos.

Los difractogramas de rayos X de polvos fueron obtenidos a temperatura ambiente (~25 °C) con la ayuda de un difractómetro de rayos X de polvos, marca Rigaku Geigerflex D-Max, equipado con fuente de cobre (radiación  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda(\text{Å}) = 1.5406$ ) y monocromador de grafito. Las condiciones utilizadas en la obtención de los difractogramas de rayos X fueron de 40 kV y

20 mA, con una velocidad de barrido en  $2\theta$  de  $2^\circ/\text{minuto}$ , en un rango de  $2\theta = 5-100^\circ$ . Para cada muestra, se estimó haberse alcanzado el equilibrio cuando los difractogramas de rayos X no mostraron cambios con tratamientos térmicos sucesivos.

La determinación de los parámetros de celda unitaria se realizó mediante el método de mínimos cuadrados. La posición de los picos de difracción fue calibrada con silicio estándar (Material Estándar de Referencia de la *National Bureau of Standards*, NBS, No. 640b,  $a(\text{Å}) = 5.4309$ ).

## 1.2 Resultados y discusión

### 1.2.1 El sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $1300^\circ\text{C}$ en aire

Se prepararon aproximadamente 70 mezclas para establecer el diagrama de fases de este sistema ternario. En la tabla 1.1 se presentan la composición, el periodo de calentamiento y las fases que resultaron en el equilibrio para este sistema a  $1300^\circ\text{C}$  en aire y la figura 1.2 exhibe su representación gráfica. El máximo número de fases presentes en el equilibrio es de 3, confirmándose así la regla de las fases para un sistema de tres componentes en la región sub-sólida.

#### *El sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a $1300^\circ\text{C}$*

Este sistema ha sido ya estudiado por varios investigadores. Pokrovskii y col. estudiaron el equilibrio de fases en el sistema Sc-Ti-O a temperaturas de  $1250$  y  $1500^\circ\text{C}$  en atmósfera de hidrógeno, encontrando  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , en una relación molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=2:3$ , el cual presenta una estructura hexagonal relacionada con la estructura de la fluorita; y  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ , en una relación molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=1:1$ , con estructura ortorrómbica tipo Pseudobrokita [16]. Lyashenko y col. también reportaron la síntesis de  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (g. e. *Fm-3m*, No. 225), el cual presentó una estructura cúbica con parámetro de celda  $a(\text{Å}) = 4.8961$ , este compuesto fue obtenido mediante el calentamiento de una mezcla de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en una relación molar 4:6 a  $1300^\circ\text{C}$ , por un periodo de 6 horas. Utilizando una relación  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=1:1$  y aplicando el mismo procedimiento, estos investigadores obtuvieron  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  ( $a(\text{Å}) = 10.127$ ,  $b(\text{Å}) = 10.280$  y  $c(\text{Å}) = 3.852$ , g. e. *Bbmm*, No. 63) [17]. En el presente trabajo también se obtuvieron estas fases con parámetros de celda muy similares a los reportados en la bibliografía:  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $a(\text{Å}) = 4.900(2)$  y  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ ,  $a(\text{Å}) = 10.128(1)$ ,  $b(\text{Å}) = 10.278(1)$  y  $c(\text{Å}) = 3.8498(5)$ .

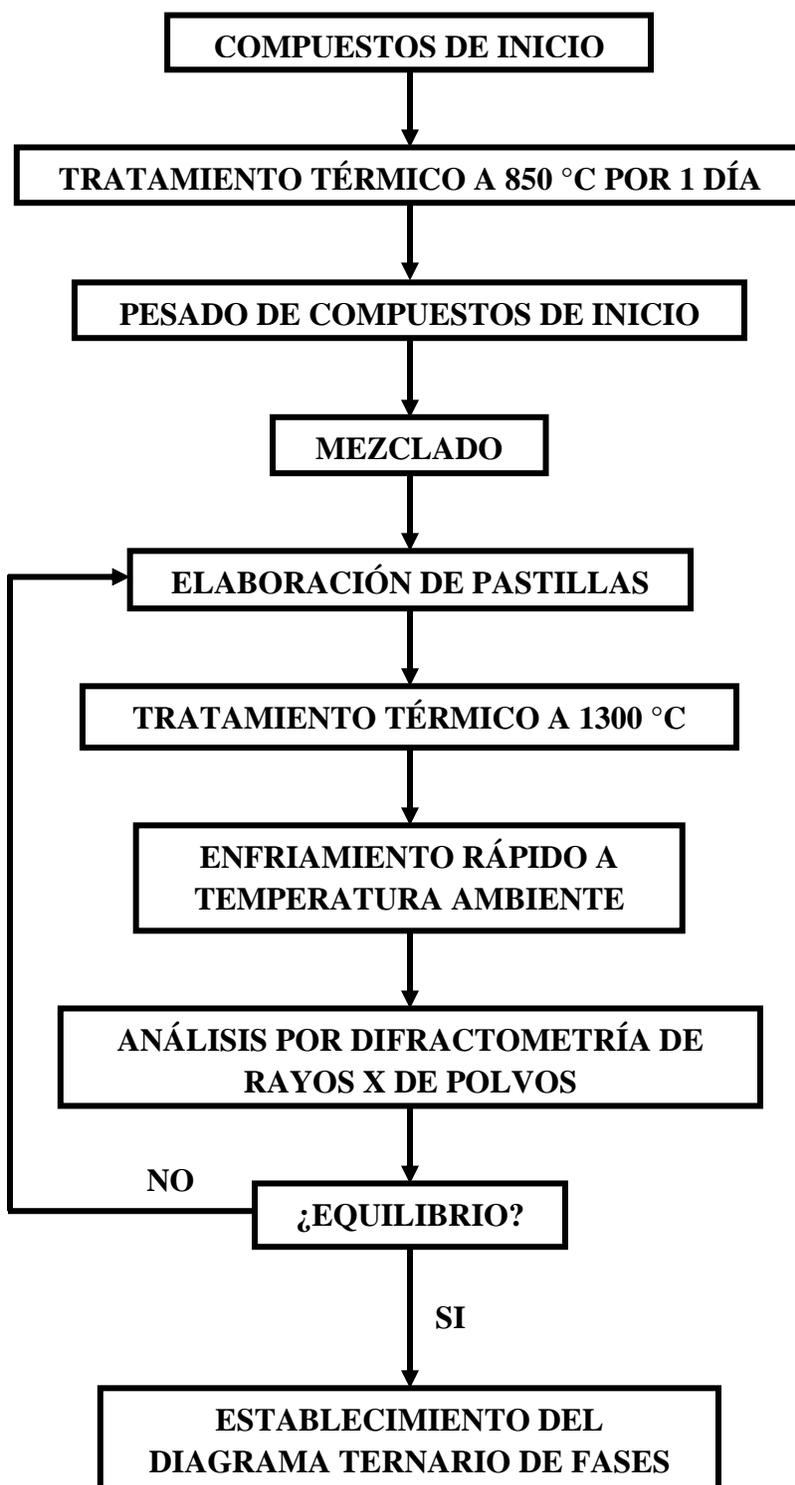


Figura 1.1. Diagrama de bloques del procedimiento experimental.

Tabla 1.1. Condiciones de síntesis y fases presentes en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire.

Mezcla	Composición $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3 =$ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fase(s) Obtenida(s)
1	4:5:1	2+2	$\text{P}^*$ (ss) <sup>†</sup>
2	3:5:2	2+2	P (ss)
3	2:5:3	2+2	P (ss)
4	1:5:4	2+2+2	P (ss)
5	3:4:1	2+2	P (ss)
6	20:65:15	2+2	P (ss), $\text{TiO}_2$
7	1:0:1	2+2+2	Tipo C (ss)
8	1:1:1	2+2	P (ss), tipo C (ss)
9	6:2:2	2+2	Tipo C (ss)
10	1:2:2	2+2	P (ss), $\text{H}^{\text{§}}$ (ss)
11	2:2:1	2+2	P (ss), tipo C (ss)
12	30:60:5	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$ , P (ss)
13	3:6:1	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$ , P (ss)
14	1:6:3	2+2+3	P (ss), $\text{TiO}_2$
15	25:15:60	2+2+3	P (ss), H (ss)
16	5:1:4	2+2	Tipo C (ss)
17	2:1:1	2+2	Tipo C (ss), P (ss)
18	55:15:30	2+3+2+2	Tipo C (ss)
19	50:72:14	2+2	P (ss)
20	4:6:1	2+2	P (ss)
21	1:2:0	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$
22	6:4:0	2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , tipo C
23	45:55:0	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$
24	8:0:2	2+3	Tipo C (ss)
25	6:0:4	2+3	Tipo C (ss)
26	2:0:8	2+3	H (ss)
27	4:0:6	2+3+2	Tipo C (ss), H (ss)
28	2:4:4	2+3	P (ss), H (ss)
29	7:2:1	2+3+2	P (ss), Tipo C
30	0:1:2	2+3+2	H (ss), $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$
31	0:2:1	2+3+2+2	P (ss), $\text{TiO}_2$
32	30:55:15	3+2+2	P (ss), $\text{TiO}_2$
33	25:55:20	3+2+2	P (ss), $\text{TiO}_2$
34	20:55:25	3+2+2	P (ss)
35	15:55:30	3+2+2	P (ss)
36	10:55:35	3+2+2	P (ss)
37	70:25:5	2+3	Tipo C (ss), P (ss)

Tabla 1.1. Continuación.

Mezcla	Composición $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 =$ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fase(s) Obtenida(s)
38	75:5:20	2+3	Tipo C (ss)
40	0:55:45	2+3	P (ss)
41	9:1:0	2+3	Tipo C, $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$
42	1:3:6	2+3	P (ss), H (ss)
43	85:10:5	2+3	Tipo C (ss), P (ss)
44	0:45:55	2+3+2	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , H (ss)
45	35:13:52	2+2	Tipo C (ss), P (ss), H(ss)
46	2:1:2	2+3	Tipo C (ss), P (ss)
47	5:8:1	2+3	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , P (ss)
48	40:55:5	2+3	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , P (ss)
49	1:1:8	2+3	H (ss)
50	7:9:4	2+3	Tipo C (ss), P (ss)
51	3:3:4	2+2	Tipo C (ss), P (ss), H(ss)
52	15:5:80	2+2	H (ss)
53	5:15:80	2+2	H (ss)
54	0:1:4	2+2	H (ss), $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$
55	4:3:3	2+2	Tipo C (ss), P (ss)
56	33:57:10	2+2	P (ss)
57	0:1:9	2+2	H (ss)
58	33:55:12	2+2	P (ss)
59	30:58:12	2+2	P (ss), $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$
60	45:45:10	2+2	P (ss), Tipo C
61	25:45:30	2+2	P (ss), H (ss)
62	10:45:45	2+2	P (ss), H (ss)
63	45:56:12	2+2	P (ss)
64	2:1:7	2	H (ss)
65	1:0:9	2	H (ss)
66	42:56:2	2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , P (ss)
67	35:0:65	2	Tipo C (ss), H (ss)

\*: P significa una fase con estructura ortorrómbica tipo Pseudobroquita.

§: H significa una fase con estructura hexagonal tipo Hematita.

†: ss significa solución sólida.

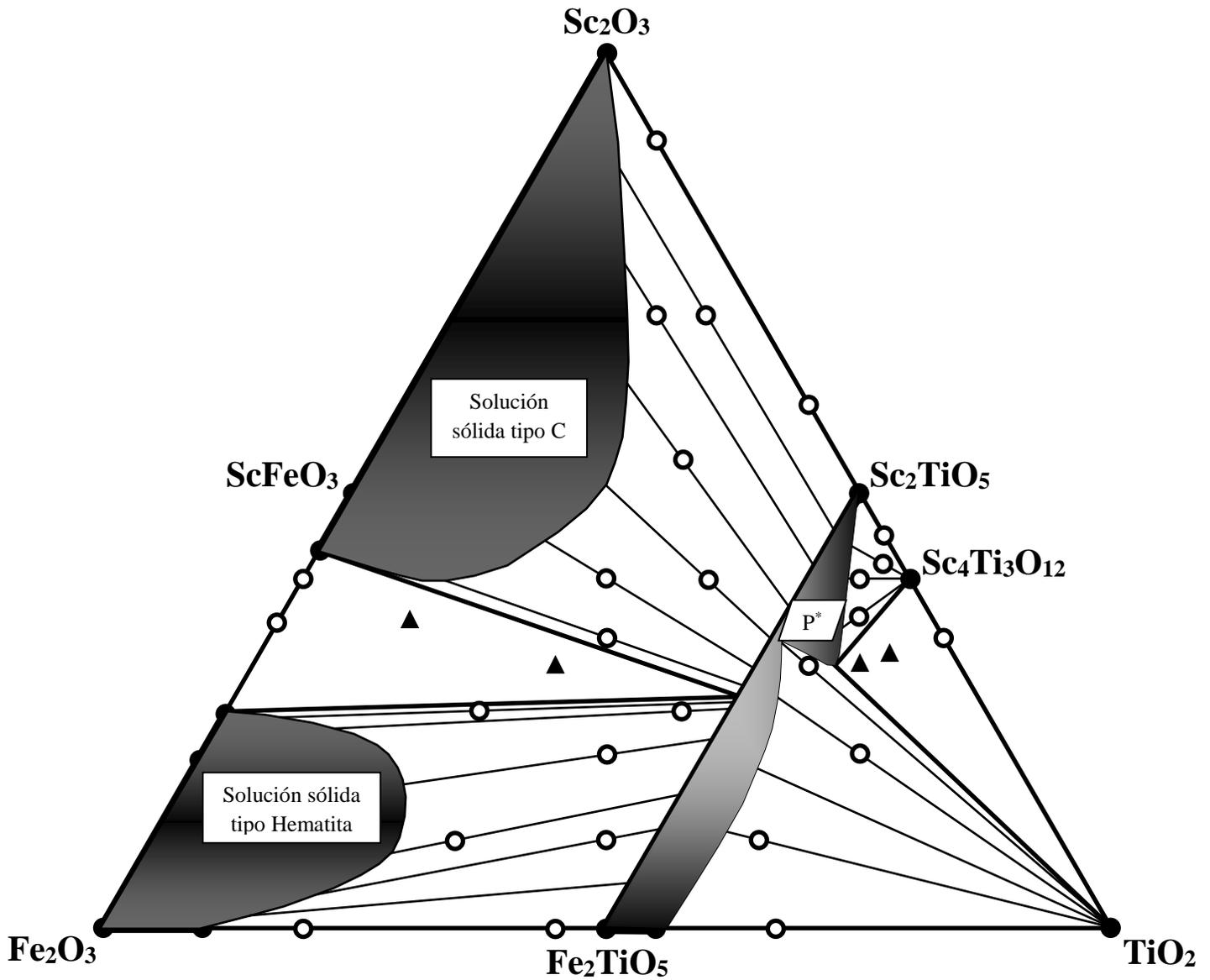


Figura 1.2. Relaciones de fase en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire.  
 ● : Una fase existe; ○ : dos fases coexisten; ▲ : tres fases coexisten.  
 $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  y  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  forman una solución sólida ternaria cuya área se extiende básicamente a lo largo del sistema pseudobinario  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  forma una solución sólida ternaria con estructura hexagonal tipo Hematita.  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  forma una solución sólida ternaria con estructura cúbica tipo C.

Brixner reportó la existencia de  $R_2Ti_2O_7$  (R: Sm-Lu, Y o Sc) con estructura cúbica tipo Pirocloro en este sistema a elevadas temperaturas. Para la síntesis de  $Sc_2Ti_2O_7$ , empleó altas presiones (20,000-40,000 psi) y sometió a temperaturas de 1200-1350 °C por 14 horas a una mezcla estequiométrica de  $Sc_2O_3:TiO_2=1:2$ , previamente calentada a 1050 °C por 10-14 horas [18]. En este trabajo no se obtuvo la fase  $Sc_2Ti_2O_7$ .

*El sistema  $TiO_2-Fe_2O_3$  a 1300 °C*

En este sistema, únicamente la fase  $Fe_2TiO_5$  ( $a(\text{Å}) = 9.789(1)$ ,  $b(\text{Å}) = 9.973(2)$ ,  $c(\text{Å}) = 3.7286(6)$ , g. e. *Bbmm*. No. 63) con estructura tipo Pseudobrokita es estable. Estos parámetros son muy similares a los reportados previamente (ICDD No. 41-1432,  $a(\text{Å}) = 9.7965$ ,  $b(\text{Å}) = 9.9805$  y  $c(\text{Å}) = 3.7301$ ). Nosotros calentamos una mezcla de  $TiO_2:Fe_2O_3=55:45$  (no. 40) a 1300 °C por 2+3 días y obtuvimos una fase con estructura ortorrómbica tipo Pseudobrokita con parámetros de celda  $a(\text{Å}) = 9.7829(9)$ ,  $b(\text{Å}) = 9.9804(9)$ ,  $c(\text{Å}) = 3.7355(6)$ . Comparando estos parámetros de red con aquellos de la fase  $Fe_2TiO_5$  (obtenida a partir de una mezcla  $TiO_2:Fe_2O_3=1:1$ ) y tomando en cuenta que el radio iónico de Ti(IV) con número de coordinación (N.C.) 6 ( $0.605 \text{ Å}$ ) es similar al de Fe(III) (N.C. = 6,  $0.645 \text{ Å}$ ) [19], nosotros concluimos que a 1300 °C  $TiO_2$  se disuelve 18.34 % en  $Fe_2TiO_5$  para formar una solución sólida  $Fe_{2-2x}Ti_{1+2x}O_5$  ( $0 \leq x \leq 0.07$ ), a lo largo del sistema pseudobinario  $Fe_2TiO_5-TiO_2$ .

$Fe_2O_3$  también forma una solución sólida  $Fe_{2-2x}Ti_{2x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 0.053$ ). Los parámetros de red de este compuesto límite son  $a(\text{Å}) = 5.0367 (7)$  y  $c(\text{Å}) = 13.772 (2)$ , los cuales son mayores que los de  $Fe_2O_3$  puro ( $a(\text{Å}) = 5.0355 (8)$  y  $c(\text{Å}) = 13.749 (2)$ ). Nosotros concluimos que los cationes Ti(IV) están sustituyendo a Fe(III) en los sitios octaédricos de la estructura hexagonal tipo Hematita.

*El sistema  $Sc_2O_3-Fe_2O_3$  a 1300 °C*

En este sistema binario se encontraron dos soluciones sólidas terminales con las siguientes características:  $Sc_2O_3$  forma una solución sólida de fórmula,  $Sc_{2-2x}Fe_{2x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 0.57$ ) con estructura cúbica tipo C. Los parámetros de red de algunos compuestos de esta solución sólida fueron calculados y se encontró que satisfacen la ley de Vegard, la cual establece que si los parámetros de red de una solución sólida varían de manera lineal con la composición, se puede concluir que el único factor que está operando en dicha variación es el tamaño de los radios

iónicos. La gráfica se presenta en la figura 1.3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  forma una solución sólida de fórmula,  $\text{Fe}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.23$ ), manteniendo la estructura hexagonal tipo Hematita.

*El sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $1300^\circ\text{C}$*

En este sistema ternario no se encontró ninguna nueva fase ternaria, sin embargo, se presentaron soluciones sólidas extendidas con las siguientes estructuras cristalinas: hexagonal tipo Hematita, ortorrómbica tipo Pseudobrokita y cúbica tipo C. Los límites de solubilidad para todos los casos se obtuvieron a partir de los parámetros de red y con ayuda del método paramétrico.

En la figura 1.2 se presenta el diagrama de fases para el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $1300^\circ\text{C}$  en aire. En ella se puede apreciar que los compuestos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  forman soluciones sólidas que se extienden en un área del sistema ternario.

En el sistema pseudobinario  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  -  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  se presenta una solución sólida de fórmula,  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) con estructura ortorrómbica tipo Pseudobrokita. Esta solución sólida ha sido reportada previamente por Ito [20], confirmándose en este trabajo sus resultados. Los parámetros de red de este compuesto satisfacen la ley de Vegard (ver figura 1.4).

En el sistema ternario existen cuatro regiones en las cuales coexisten dos fases: (1) tipo C (ss) y Pseudobrokita (ss); (2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ss) y Pseudobrokita (ss); (3)  $\text{TiO}_2$  y Pseudobrokita (ss); y (4)  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y Pseudobrokita (ss), tal y como se muestra en la figura 1.2. En este sistema ternario también se tienen dos subáreas donde coexisten tres fases: en la primera coexisten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ss),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ss) y Pseudobrokita (ss); y en la segunda coexisten  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y Pseudobrokita (ss).

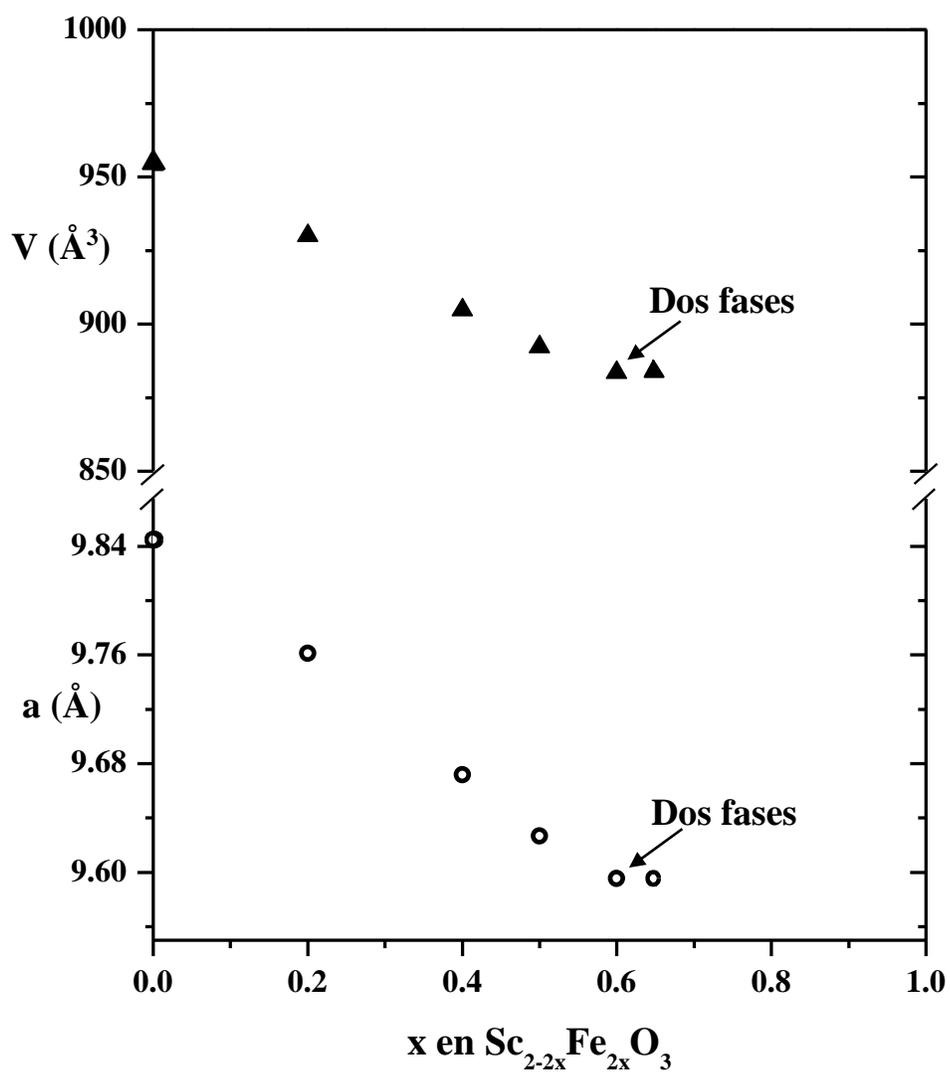


Figura 1.3. Variación de los parámetros de red de  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  con respecto a la composición.

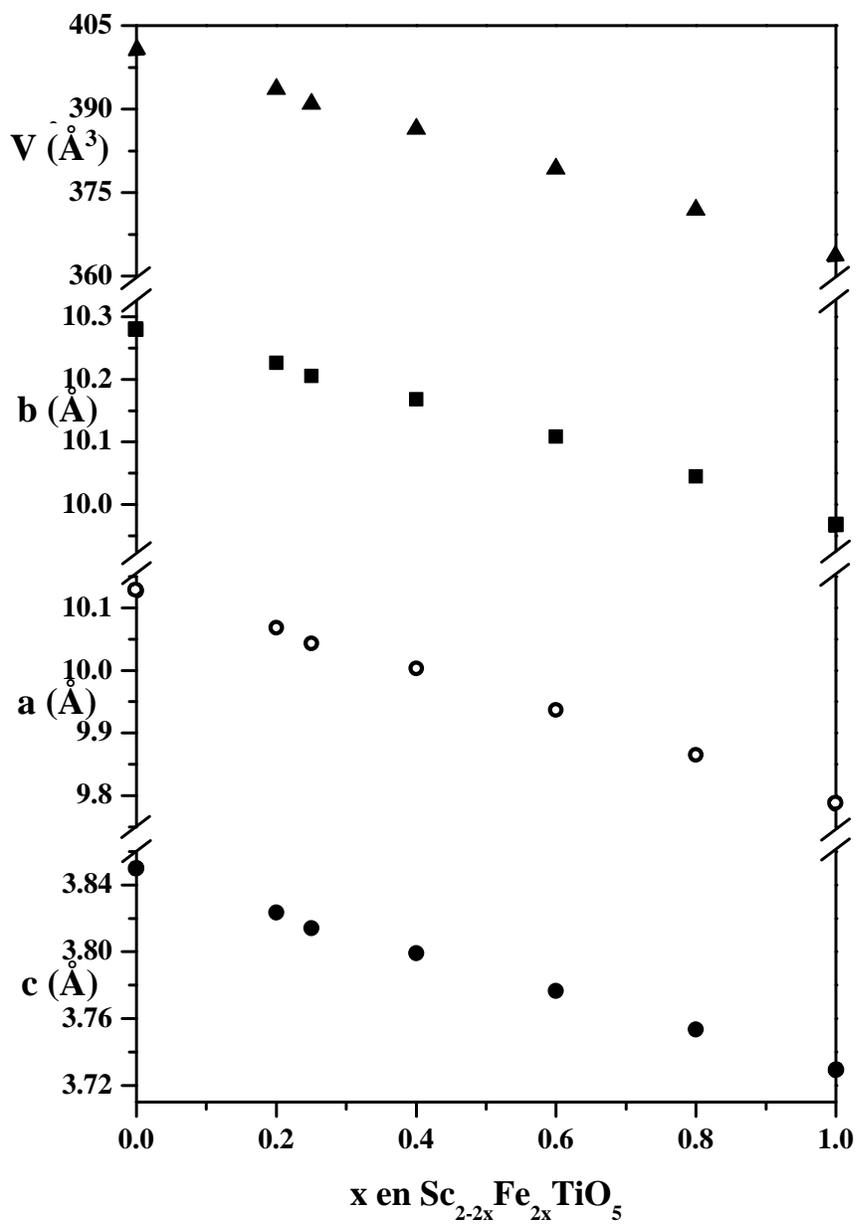


Figura 1.4. Variación de los parámetros de red de de  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$  con respecto a la composición.

### 1.2.2 Conclusiones

Se establecieron las relaciones de fase para el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire, mediante el método de enfriamiento rápido y la técnica de difracción de rayos X de polvos.

En el sistema binario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se halló una solución sólida de fórmula,  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.57$ ) con estructura cúbica tipo C y una solución sólida de fórmula,  $\text{Fe}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.23$ ), con estructura tipo Hematita. Ambas soluciones satisfacen la ley de Vegard.

En el sistema pseudobinario  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$ , se encontró una solución sólida de fórmula  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) la cual cumple con la ley de Vegard.

No se encontraron nuevos compuestos en el sistema ternario, sin embargo se encontraron una serie de soluciones sólidas con estructuras cristalinas interesantes como son: estructura cúbica tipo C, estructura hexagonal tipo Hematita y estructura ortorrómbica tipo Pseudobrookita.

## **CAPÍTULO 2**

**Relaciones de Fase en el Sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  a 1300 °C en Aire**

## 2.1 Desarrollo experimental

En el presente trabajo se empleó el mismo equipo y procedimiento experimental descrito en el capítulo anterior. Para establecer el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ , fueron preparadas alrededor de 40 mezclas de óxidos. El óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , g. e. *Ia3*, No. 206) fue calentado a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  en aire por 24 horas antes de su utilización y mostró una estructura cristalina cúbica tipo C.

## 2.2 Resultados y discusión

### 2.2.1 El sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire

La tabla 2.1 muestra la composición, el periodo de calentamiento y las fases que resultaron en equilibrio para el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire. La figura 2.1 exhibe la representación gráfica de dicha tabla. El máximo número de fases encontradas fue 3, confirmándose así la regla de las fases para un sistema de tres componentes en la región sub-sólida.

#### *El sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$*

Los resultados de este sistema son los mismos que aquellos obtenidos y descritos en la sección 1.2 de este trabajo. Los únicos compuestos estables fueron:  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con estructura cúbica relacionada con la estructura de la fluorita y  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  con estructura ortorrómbica tipo Pseudobrokita. La fase  $\text{Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  con estructura cúbica tipo Pirocloro no fue obtenida en este trabajo.

#### *El sistema binario $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$*

En este sistema únicamente la fase  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  (g. e. *Pnma*, No. 62) con estructura tipo Pseudobrokita ( $a(\text{Å}) = 7.2391(8)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.4990(4)$  y  $c(\text{Å}) = 14.885(2)$ ) es estable. Esta fase ya ha sido previamente reportada por Senegas y col., quienes la sintetizaron a partir de una mezcla de los óxidos de titanio e indio, la cual fue colocada en tubos sellados de platino a  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. También reportaron las constantes de celda, las cuales fueron:  $a(\text{Å}) = 7.237$ ,  $b(\text{Å}) = 3.429$  y  $c(\text{Å}) = 14.86$  [21]. En el presente trabajo,  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  fue obtenido a partir de  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2=1:1$  (relación molar) a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en un periodo de 2 días.

Tabla 2.1. Condiciones de síntesis y fases presentes en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire.

Mezcla	Composición $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:In}_2\text{O}_3 =$ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fase(s) Obtenida(s)
1	3:4:1	2+2	CRF* (ss) <sup>†</sup>
2	1:1:1	2+2	Tipo C (ss), CRF (ss)
3	40:55:50	2+2	Tipo C (ss), CRF (ss), P <sup>§</sup> (ss)
4	1:0:1	2+2	Tipo C (ss)
5	4:6:0	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
6	1:1:0	2+2	$\text{Sc}_2\text{TiO}_5$
7	0:1:1	2+2	$\text{In}_2\text{TiO}_5$
8	1:4:3	2+2	P (ss)
9	1:2:1	2+2+2	CRF (ss), P (ss)
10	1:1:2	2+2	Tipo C (ss), P (ss)
11	2:2:1	2+3	Tipo C (ss), CRF (ss)
12	1:2:2	2+3	Tipo C (ss), P (ss)
13	2:1:1	2+3	Tipo C (ss), CRF (ss)
14	5:4:1	2+3	Tipo C, CRF (ss)
15	1:2:0	2+3	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$
16	1:0:3	2+2	Tipo C (ss)
17	3:0:1	2+2	Tipo C (ss)
18	1:3:1	2+2	$\text{X}_1^{\&}$ , CRF (ss), $\text{TiO}_2$
19	45:50:5	2+3	CRF (ss), $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$
20	25:65:10	2+3	CRF (ss), $\text{TiO}_2$
21	10:65:25	2+3	$\text{X}_1$ , $\text{TiO}_2$
22	3:6:1	2+3	CRF (ss)
23	0:1:2	2+3	$\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{TiO}_5$
24	0:2:1	2+2	$\text{In}_2\text{TiO}_5$ , $\text{TiO}_2$
25	2:4:1	2+2	CRF (ss)
26	2:5:2	2+2+2	$\text{X}_1$ , CRF (ss)
27	1:4:1	2+2	$\text{X}_1$ , CRF (ss), $\text{TiO}_2$
28	7:12:3	2+3	CRF (ss)
29	1:4:2	2+3	$\text{X}_1$
30	25:60:15	2+3	CRF (ss)
31	2:5:3	2+3	P (ss)
32	2:3:1	3+2	CRF (ss)
33	5:60:35	3+2	$\text{X}_1$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{In}_2\text{TiO}_5$
34	45:55:0	2+2	$\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ , $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
35	3:8:4	3+2	$\text{X}_1$ , P (ss), CRF (ss)
36	4:6:3	3+2	Tipo C (ss), CRF (ss)
37	15:60:25	3+2	$\text{X}_1$ , $\text{TiO}_2$
38	1:6:3	2+3	$\text{X}_1$ , $\text{TiO}_2$

Tabla 2.1. Continuación.

Mezcla	Composición $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3 =$ (en relación molar)	Periodo de Calentamiento (días)	Fases Obtenidas
39	4:6:1	2+3	CRF (ss)
40	1:5:3	2+2+2	P (ss), X <sub>1</sub>
41	1:7:5	2+3+2	P (ss), X <sub>1</sub>
42	40:55:5	2+3	CRF (ss)
43	55:40:5	2+2	Tipo C, $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ , $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
44	2:8:5	2+2	X <sub>1</sub> , P (ss)
45	2:7:4	2+2	X <sub>1</sub> , P (ss)
46	10:58:4	2+3	CRF (ss), $\text{TiO}_2$
47	20:57:23	2+3	CRF (ss), X <sub>1</sub>

\*: CRF significa estructura Cúbica Relacionada a la Fluorita [17].

§: P significa estructura ortorrómbica tipo Pseudobrokita.

&: X<sub>1</sub> significa estructura tipo  $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$  monoclinico [4].

†: ss significa solución sólida.

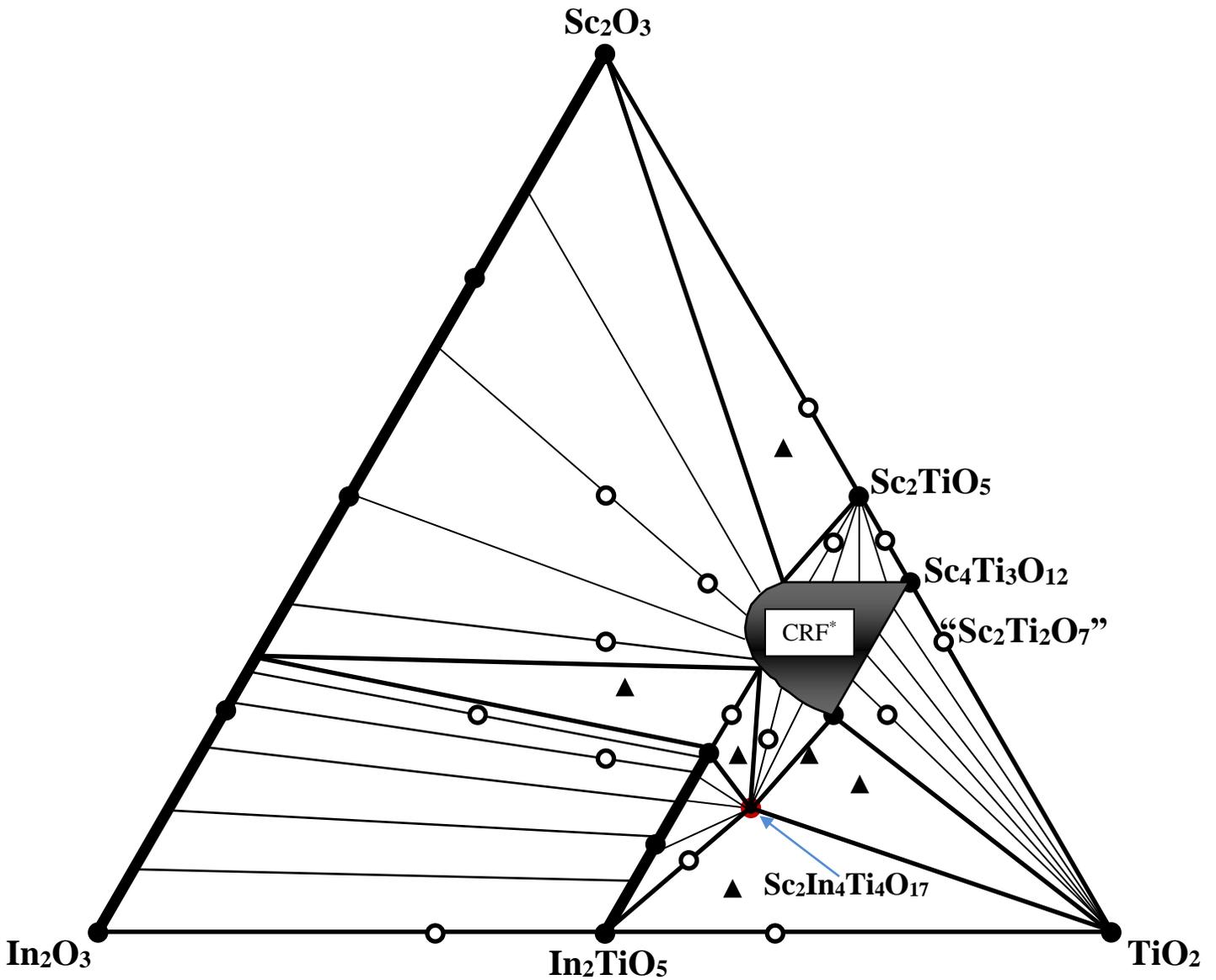


Figura 2.1. Relaciones de fase en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire. ● : Una fase existe; ○ : dos fases coexisten; ▲ : tres fases coexisten. Existe una nueva fase ternaria, de fórmula  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ , a lo largo del sistema pseudobinario  $\text{In}_2\text{TiO}_5\text{-“Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{”}$  ( $\text{In}_2\text{TiO}_5\text{:“Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{”}=2:1$ , en relación molar).

Roth [22] reportó la síntesis de  $R_2Ti_2O_7$  (R: Sm, Gd, Dy, Yb o Y) con estructura cúbica tipo pirocloro a partir de polvos de  $R_2O_3$  y  $TiO_2$  a temperaturas de 1425-1550 °C por 0.5-1 hora en aire. También reportó que no obtuvo la fase  $In_2Ti_2O_7$  mediante la reacción de polvos de  $In_2O_3$  y  $TiO_2$  a 1550 °C por 3 horas. Asimismo, Brixner [18] sintetizó las fases  $R_2Ti_2O_7$  (R: Sm-Lu, Y, o Sc) a 1200-1350 °C por 10-14 horas en aire y determinó los parámetros de celda unitaria, resistividades y constante dieléctrica. En el presente estudio a 1300 °C, las fases  $In_2Ti_2O_7$  y  $Sc_2Ti_2O_7$  no fueron formadas; sin embargo, como se describe más adelante, existe una fase con una estructura cristalina similar a  $In(Fe_{0.333}Ti_{0.667})O_{3.333}$  monoclinico, el cual presenta una estructura cristalina relacionada con aquella de pirocloro [11].

Las constantes de celda unitaria y de celda unitaria de  $In_2O_3$  en equilibrio con  $In_2TiO_5$  se presentan en la tabla 2.2.

#### *El sistema binario $Sc_2O_3$ - $In_2O_3$ a 1300 °C*

En este sistema binario existe una solución sólida total,  $Sc_{2-2x}In_{2x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), con estructura cúbica tipo C. En la figura 2.2 se muestran los parámetros de red de esta solución sólida. Puede observarse que satisfacen la ley de Vegard. Debido a que el radio iónico de Sc(III) es menor que el radio de In(III), es razonable que tanto el parámetro de red, como el volumen de celda unitaria de  $Sc_{2-2x}In_{2x}O_3$  aumenten conforme se incrementa el contenido de In(III). Este sistema binario ha sido estudiado por Ambrosini y col.[23], quien dio a conocer la formación de una solución sólida, de fórmula  $Sc_{2-2x}In_{2x}O_{3-\delta}$ , a 1250-1400 °C por 2-4 días.

#### *El sistema $Sc_2O_3$ - $TiO_2$ - $In_2O_3$ a 1300 °C*

En este sistema se encontró una nueva fase ternaria de fórmula  $Sc_2In_4Ti_4O_{17}$  en una composición  $Sc_2O_3:TiO_2:In_2O_3 = 1:4:2$  (en relación molar). Esta nueva fase resultó ser isoestructural a  $In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2}$  (Unison  $X_1$ ) con estructura monoclinica (g. e.  $C2/m$ . No. 12) [4].  $Sc_2In_4Ti_4O_{17}$ , es transparente en el rango visible y se localiza sobre la línea que une a  $In_2TiO_5$  y “ $Sc_2Ti_2O_7$ ”. Para confirmar la existencia de esta nueva fase, se comparó su difractograma de rayos X de polvos con los de los materiales de inicio y con aquellos de las fases obtenidas en los sistemas binarios.

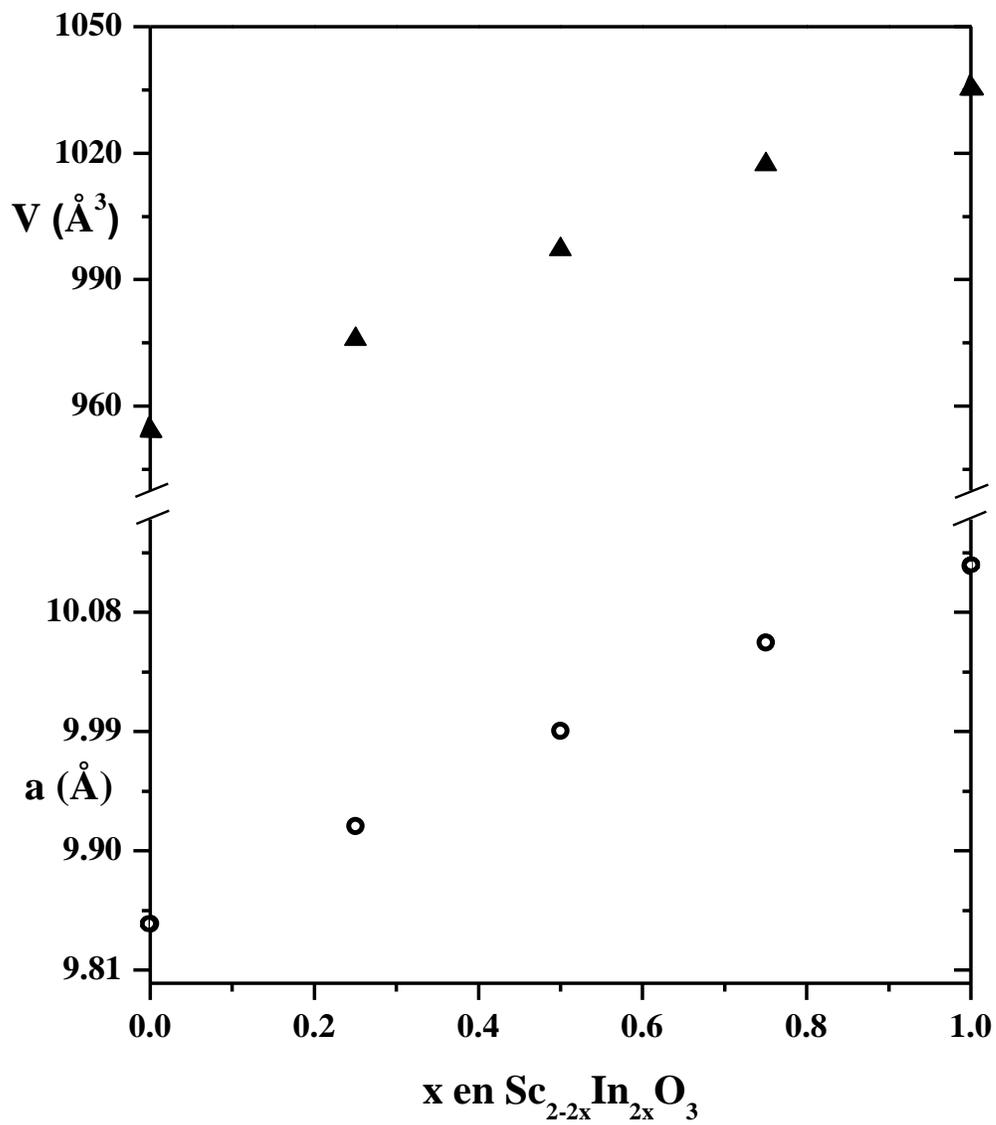


Figura 2.2 Variación de los parámetros de red de  $\text{Sc}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{O}_3$  con respecto a la composición.

Tabla 2.2. Parámetros de la celda unitaria de  $\text{In}_2\text{O}_3$  en equilibrio con  $\text{In}_2\text{TiO}_5$ .

	<b><math>\text{In}_2\text{TiO}_5</math></b>	<b>Compuesto de inicio</b>	<b>ICDD [6-416]</b>
$a$ (Å)	10.1165 (6)	10.115 (1)	10.118
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1035.4	1035.2	1035.8

En este sistema ternario, al igual que en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [24], también se forma una solución sólida ternaria de la fase  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , de estructura cristalina cúbica relacionada. Los límites de esta solución sólida fueron determinados con ayuda del método paramétrico.

Existe una solución sólida, de fórmula  $\text{In}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{TiO}_5$  ( $0 \leq x \leq 0.42$ ) con estructura tipo pseudobroquita a lo largo de la línea de unión entre los compuestos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  e  $\text{In}_2\text{TiO}_5$ .

En el sistema ternario existen seis regiones en las cuales coexisten dos fases: (1) tipo C (ss) e  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  (ss); (2) tipo C (ss) y  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ss); (3)  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  y  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ss); (4)  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ss) y  $\text{TiO}_2$ ; (5)  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ss) y  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ ; y (6)  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  e  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  (ss); tal y como se muestra en la figura 2.1. En este sistema ternario también se tienen cinco sub-áreas donde coexisten tres fases: en la primera coexisten  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  y  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ss); en la segunda se tiene tipo C (ss),  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ss) e  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  (ss); en una tercera coexisten  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ss),  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  (ss) y  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ ; en la cuarta coexisten  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ss),  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  y  $\text{TiO}_2$ ; y en una quinta sub-área coexisten  $\text{In}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  y  $\text{TiO}_2$ .

Michiue y col. [11] reportó que la estructura cristalina de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.333}\text{Ti}_{0.667})\text{O}_{3.333}$  (Unison- $X_1$ ) monoclinico es inmensurable en forma de capas y que está relacionada con la estructura cúbica tipo pirocloro. La estructura promedio de Unison- $X_1$  monoclinico puede concebirse como una deformación del compuesto hipotético  $\text{InFeO}_3$  con simetría romboédrica, el cual se exhibe en la figura 2.3. Puede observarse que dicha estructura consiste de dos capas de poliedros apiladas de forma alternada a lo largo del eje romboédrico  $c$ : una capa de  $\text{InO}_2^{1-}$  (conformada por poliedros octaédricos de  $\text{InO}_6$ ) y la otra capa de  $\text{FeO}^{1+}$  (formada por poliedros bipiramidales de  $\text{FeO}_5$ ). En este apilamiento, tanto la posición entre sí de los iones  $\text{In}(\text{III})$ , como de los iones  $\text{Fe}(\text{III})$  poseen un empaquetamiento del tipo ABCABC..., tal como se muestra en la misma figura. La figura 2.4 muestra la estructura promedio de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.333}\text{Ti}_{0.667})\text{O}_{3.333}$  (Unison- $X_1$ ) monoclinico. En ella puede verse que el empaquetamiento tanto de los iones  $\text{In}(\text{III})$  como el de los iones  $\text{Ti}/\text{Fe}$  es igual al que presenta  $\text{InFeO}_3$  romboédrico. Debido a que una considerable cantidad de  $\text{Fe}(\text{III})$  es sustituido por iones  $\text{Ti}(\text{IV})$ , un exceso de iones oxígeno es introducido dentro del plano trigonal  $\text{Fe-O}$  para mantener la electroneutralidad del cristal [9, 19]. En la fase  $\text{In}(\text{Fe}_{0.333}\text{Ti}_{0.667})\text{O}_{3.333}$  monoclinico, la relación de cationes en sitios octaédricos y de cationes en sitios bipirámide trigonal es 1:1, respectivamente.

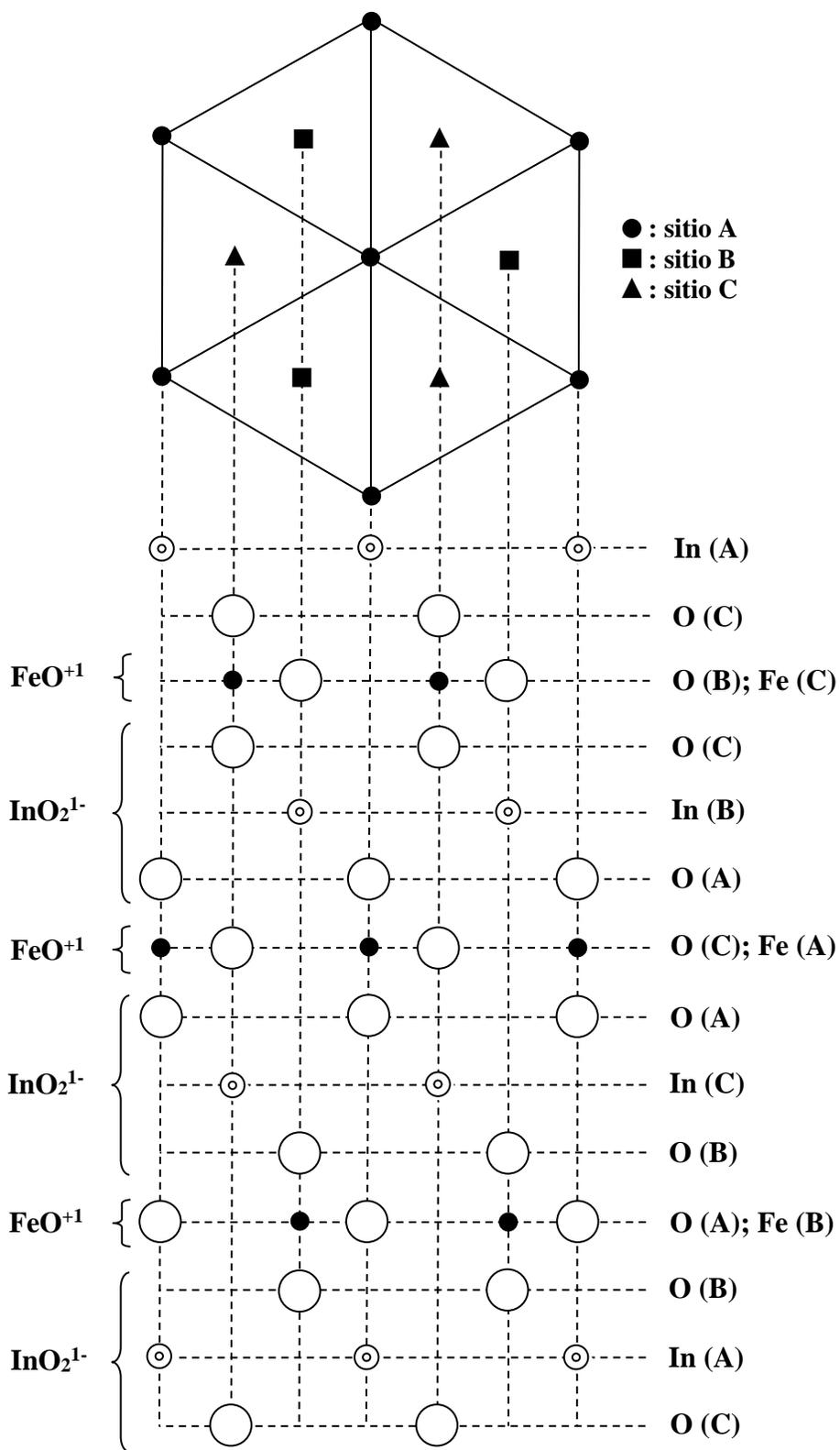


Figura 2.3 Estructura hipotética de InFeO<sub>3</sub> romboédrico.

⊙:In; ●:Fe; ○:O

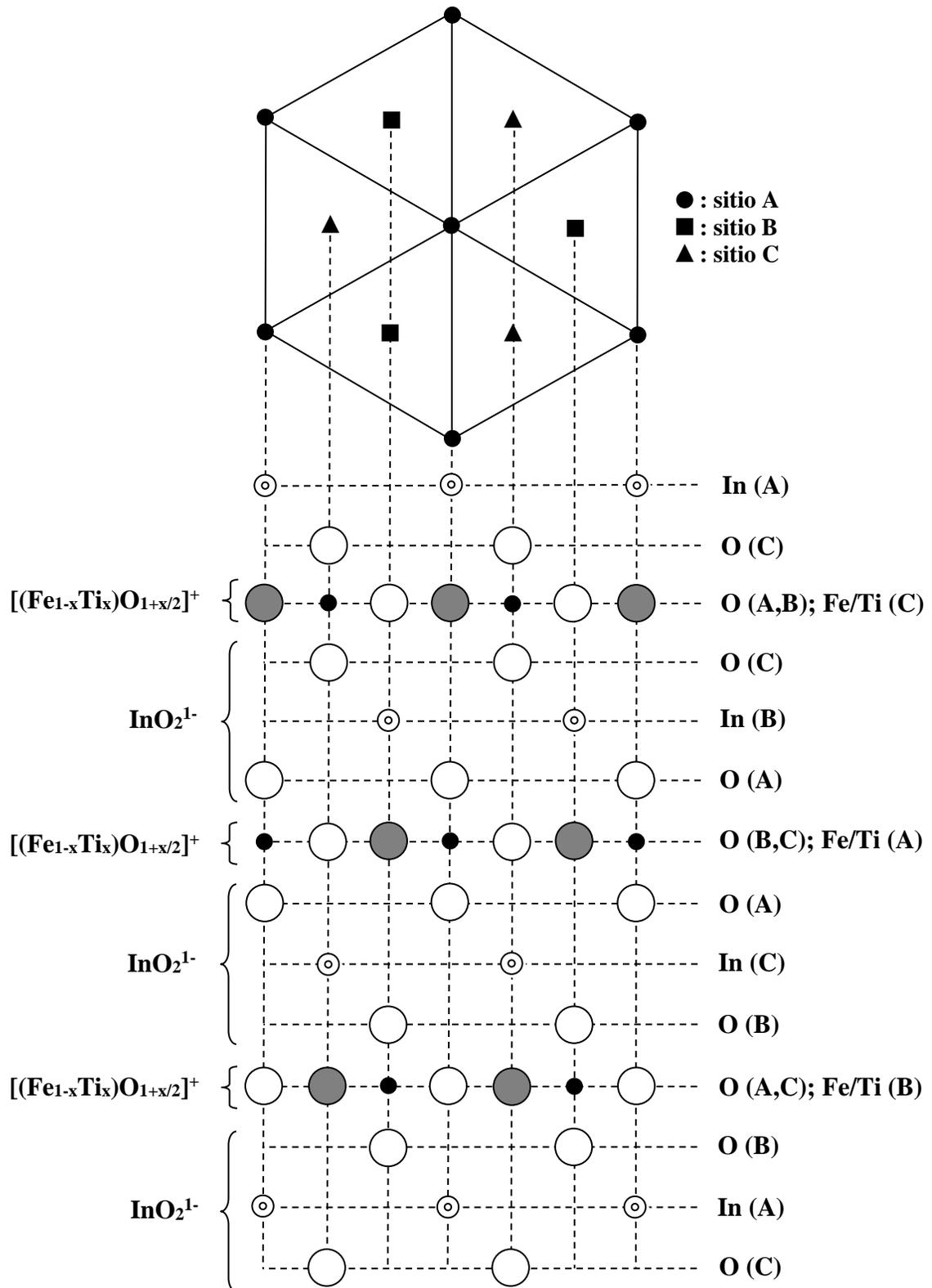


Figura 2.4 Estructura promedio de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.333}\text{Ti}_{0.667})\text{O}_{3.333}$  monoclinico (Unison-X<sub>1</sub>).  
 ⊙ : In; ● : Fe/Ti; ○ : O; ● : exceso de oxígeno

En la figura 2.5 se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.333}\text{Ti}_{0.667})\text{O}_{3.333}$  (Unison- $X_1$ ) monoclinico y el de la nueva fase  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  obtenida en este trabajo. La similitud de dichos patrones de difracción es evidente. Nosotros concluimos que la nueva fase  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  es isoestructural a Unison- $X_1$ .

Los datos cristalográficos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.333}\text{Ti}_{0.667})\text{O}_{3.333}$  monoclinico [4] sirvieron de base para la indización de los picos de difracción de la fase  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ . La tabla 2.3 presenta los datos de difracción de rayos X de polvos de  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ . Se emplearon 4 parámetros de indización:  $h$ ,  $k_1$ ,  $l$  y  $k_2$ , donde  $k_1$  es un índice para la periodicidad de  $b^*$  y  $k_2$  es un índice para la periodicidad de  $q$  x  $b^*$  a lo largo del eje  $b^*$ , donde  $q = 2/5$  ( $= 0.40$ ).

Considerando que Sc(III) tiene una marcada tendencia a tomar números de coordinación 6 y 8 en compuestos óxidos [19] y que el radio iónico de Sc(III) (N.C. = 6, 0.745 Å) es mayor al radio iónico de Ti(IV) (N.C. = 6, 0.605 Å), nosotros postulamos la siguiente distribución de cationes para la fase  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ :  $(\text{In}_{0.80}\text{Sc}_{0.20})[\text{Sc}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}]\text{O}_{3.40}$ , donde el paréntesis significa el sitio octaédrico y el corchete denota el sitio bipirámide trigonal en la estructura de  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  monoclinico (Unison  $X_1$ ). Con esta distribución de cationes podemos observar que en esta nueva fase también se tiene una relación 1:1 de cationes en sitio octaédrico: sitio bipirámide trigonal, así como también del valor de  $q$  ( $= 0.40$ ) con el valor de  $x/2$  en la fórmula para Unison- $X_1$   $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ .

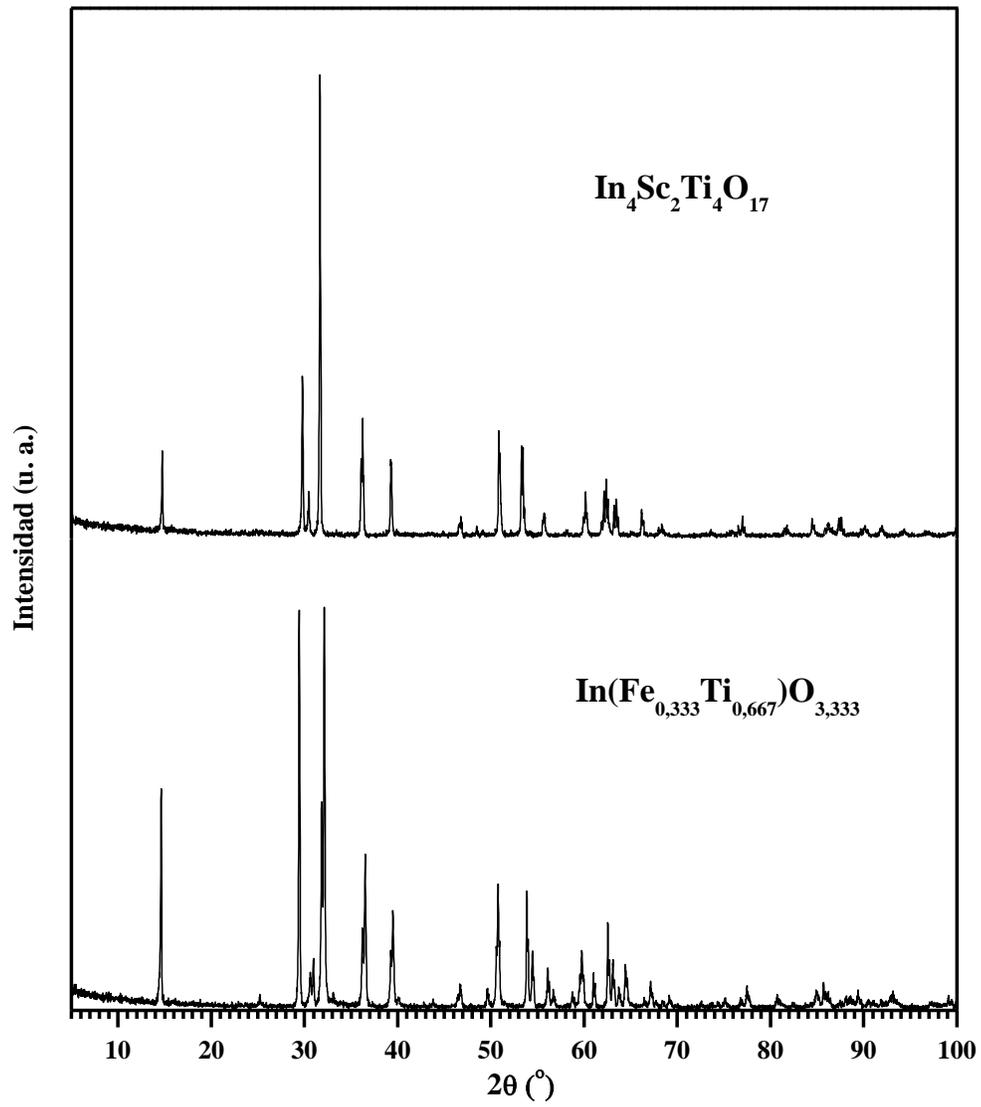


Figura 2.5. Patrones de difracción de rayos X de polvos de  $\text{In}_4\text{Sc}_2\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  e  $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ .

Tabla 2.3. Datos de difracción de rayos X de polvos de  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  ( $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3=1:4:2$ , en relación molar) en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire.<sup>a</sup>

$h$	$k_1$	$l$	$k_2$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	I (%)
0	0	1	0	5.9929	5.9915	18
1	1	1	$\bar{1}$	3.0346	3.0311	2
0	0	2	0	2.9947	2.9958	35
$\bar{2}$	0	1	0	2.9295	2.9552	7
$\bar{1}$	1	1	0	2.8212	2.8240	100
2	0	0	$\bar{1}$	2.6767	2.6779	1
$\bar{2}$	0	2	0	2.4881	2.4953	13
1	1	1	0	2.4735	2.4779	25
$\bar{1}$	1	2	0	2.2890	2.2928	16
1	1	0	1	2.2560	2.2442	1
1	1	1	1	2.0167	2.0160	1
0	2	1	$\bar{1}$		2.0160	
$\bar{2}$	0	3	0	1.9478	1.9521	2
0	0	3	1	1.9447	1.9451	3
1	1	2	0	1.9376	1.9420	3
$\bar{3}$	1	1	$\bar{1}$	1.8751	1.8731	2
$\bar{1}$	1	3	0	1.7916	1.7938	15
2	0	2	1	1.7519	1.7506	1
3	1	1	$\bar{1}$	1.5861	1.5848	1
0	2	0	0	1.7129	1.7125	18
$\bar{3}$	1	2	0	1.6525	1.6586	3
3	1	0	0	1.6475	1.6563	4
0	2	1	0	1.6459	1.6466	4
$\bar{2}$	0	4	0	1.5418	1.5432	4
1	1	3	0	1.5367	1.5372	9
0	0	4	0	1.4980	1.4979	2
$\bar{3}$	1	3	0	1.4924	1.4964	8
3	1	1	0	1.4872	1.4931	11
0	2	2	0		1.4868	
$\bar{4}$	0	1	0	1.4829	1.4917	8
$\bar{4}$	0	2	0	1.4699	1.4776	5
2	2	0	0	1.4645	1.4663	7
$\bar{4}$	0	1	1	1.4599	1.4598	4
$\bar{4}$	0	1	$\bar{1}$		1.4598	
0	2	3	$\bar{1}$		1.4604	
$\bar{1}$	1	4	0	1.4331	1.4329	1
$\bar{2}$	2	2	0	1.4107	1.4120	6
$\bar{4}$	0	3	0	1.3773	1.3836	2

Tabla 2.3. Continuación.

$h$	$k_1$	$l$	$k_2$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	I (%)
2	2	1	0	1.3710	1.3731	3
$\bar{2}$	2	3	0	1.2858	1.2874	1
1	1	4	0	1.2522	1.2530	1
$\bar{4}$	0	4	0	1.2433	1.2477	2
2	2	2	0	1.2375	1.2390	3
$\bar{1}$	1	5	0	1.1795	1.1793	2
2	0	4	0	1.1766	1.1788	3
$\bar{2}$	2	4	0	1.1458	1.1464	4
$\bar{3}$	1	5	0	1.1309	1.1324	2
0	2	4	0	1.1275	1.1275	3
$\bar{4}$	2	1	0	1.1208	1.1248	1
$\bar{1}$	3	1	0	1.1126	1.1129	3
$\bar{5}$	1	3	0	1.0919	1.0972	2
4	2	0	0	1.0878	1.0927	2
1	3	1	0		1.0876	
$\bar{4}$	2	3	0	1.0726	1.0762	1
5	1	0	0	1.0708	0.9286	2
$\bar{1}$	3	2	0		1.0708	
$\bar{2}$	0	6	0	1.0528	1.0529	1
1	1	5	0	1.0501	1.0504	2
$\bar{4}$	2	4	0	1.0062	1.0084	2

<sup>a</sup> $k_2$  es un índice para el vector a lo largo del eje  $b^*$  con una periodicidad de  $q (= 0.40) \times b^*$ .  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $\beta$  fueron calculados a partir de las distancias interplanares de  $hk_1l0$ . Las distancias interplanares  $hk_1l k_2$  fueron calculadas a partir de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $\beta$ , así como  $q = 0.40$ .

### 2.2.2 Conclusiones

Se estableció el diagrama de fases para el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire. En el sistema binario  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  únicamente la fase  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  es estable, mientras que en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  se tienen las fases  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  y  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  presenta una solución sólida que se extiende en un área del sistema ternario. En el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  se tiene una solución sólida total, de fórmula  $\text{Sc}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), con estructura cúbica tipo C, la cual satisface la ley de Vegard.

Existe una solución sólida, de fórmula  $\text{In}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{TiO}_5$  ( $0 \leq x \leq 0.42$ ) con estructura tipo Pseudobrookita a lo largo de la línea de unión entre los compuestos  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  e  $\text{In}_2\text{TiO}_5$ .

El compuesto  $\text{Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  es inestable a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . No obstante, existe una nueva fase isoestructural a  $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$  (Unison- $X_1$ ) monoclinico, de fórmula  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ , en el sistema pseudobinario “ $\text{Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”- $\text{In}_2\text{TiO}_5$  (relación molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:In}_2\text{O}_3 = 1\text{:}4\text{:}2$ ). Se propone que la distribución de cationes para esta nueva fase es la siguiente:  $(\text{In}_{0.80}\text{Sc}_{0.20})[\text{Sc}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}]\text{O}_{3.40}$ , donde el paréntesis significa el sitio octaédrico y el corchete denota el sitio bipirámide trigonal en la estructura de  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  monoclinico (Unison  $X_1$ ).

## **CAPÍTULO 3**

### **Propiedades Termoluminiscentes de $\text{Sc}_2\text{O}_3$**

### 3.1 Introducción a las propiedades termoluminiscentes

La termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz de un aislante o semiconductor cuando este es calentado. No debe confundirse con la luz emitida por una sustancia cuando es calentada hasta la incandescencia. La TL es la emisión de una energía previamente absorbida como resultado de un estímulo térmico. La excitación inicial del material (típicamente por irradiación) es la fuente de energía, mientras que el calentamiento actúa sólo como un disparador que ayuda en la liberación de esta energía acumulada. El término Luminiscencia Térmicamente Estimulada (TSL, por sus siglas en inglés) es más descriptivo y también muy utilizado [25].

El fenómeno de TL puede ser descrito de la siguiente manera: una muestra sólida, usualmente un material aislante, es excitado al ser irradiado por radiación ionizante a una temperatura dada. Esta irradiación puede tomar lugar en el laboratorio o alternativamente insertando la muestra en un medio ambiente radiactivo (dosimetría personal o de medio ambiente). Al final de esta etapa, la muestra es colocada en un horno (a esta etapa se le conoce como etapa de “lectura” o periodo de calentamiento) en el cual la temperatura es elevada gradualmente, típicamente a una razón de calentamiento constante y la emisión de luz es registrada como función de la temperatura (o el tiempo) utilizando un detector sensible a la luz tal como un fotomultiplicador. El gráfico de la intensidad de luz emitida en función de la temperatura es llamado “curva de brillo” termoluminiscente. Normalmente, la forma de la curva de brillo puede ser de uno o más picos, algunos de los cuales pueden estar traslapados. La forma de la curva de brillo depende del dispositivo sensible a la luz, así como también de la razón de calentamiento utilizado. La curva de brillo obtenida posterior a la irradiación no se repetirá por el sólo hecho de enfriar y recalentar al mismo, es necesario volver a irradiar para que esta se presente de nuevo [25].

Una característica importante de las curvas de brillo es su dependencia con la dosis de excitación. Esto da pie a una de las aplicaciones más importantes del fenómeno de la TL: la “dosimetría termoluminiscente”, la cual es empleada para cuantificar la cantidad de radiación ionizante que una persona u objeto ha recibido durante cierto periodo de tiempo. Ejemplos de campos donde se hace uso de esta técnica son la dosimetría clínica, personal y ambiental, así como la industria alimentaria y fechado de material arqueológico. En este tipo de aplicaciones, una dependencia lineal con la dosis en amplios rangos es altamente deseable [25].

El origen del fenómeno de TL es la imperfección de la estructura cristalina del material, que provoca que algunos electrones libres se sitúen en niveles energéticos superiores (trampas) a su nivel fundamental al ser irradiados. Cuando se aporta calor al material, parte de la energía se transmite a estos electrones, que al superar un límite de energía, pueden escaparse de la trampa estructural en la que se encontraban y descender a su nivel de energía más bajo o fundamental, emitiendo en ese momento la energía sobrante en modo de luz (la termoluminiscencia). Cuanto mayor sea la radiación que se reciba, mayor será el número de electrones atrapados y mayor será la luz que se emita cuando dicho material se caliente [25].

La termoluminiscencia es usualmente observada en materiales cristalinos, aunque el fenómeno también ocurre en materiales amorfos tales como vidrios. Los modelos físicos que explican la ocurrencia de los picos de brillo de TL están basados en la consideración de que el material termoluminiscente es una red cristalina ordenada. En un cristal, el estudio de TL es realmente el estudio de las imperfecciones en la red. En principio, un cristal perfecto sin impurezas o defectos no se espera que exhiba ninguna TL. Por supuesto, tales cristales no existen. La asociación de imperfecciones específicas con un cierto pico de TL es un trabajo difícil. Puede ocurrir que cierta impureza o defecto es abundante en una muestra dada (por decir ~1%), pero no contribuye a la TL medida. Por otra parte, otras imperfecciones, algunas veces indetectables por otros medios debido a sus muy bajas concentraciones, puede encontrarse que son las responsables de la señal de TL medida. Así, esta técnica es una herramienta muy sensible para detectar imperfecciones en cantidades muy pequeñas, pero usualmente no ofrece una manera simple de identificarlas. Para las aplicaciones en dosimetría, esta inhabilidad de identificar las imperfecciones usualmente no es importante [25].

El campo de aplicación de radiaciones, así como el tipo de radiación, el rango de dosis, la reusabilidad, respuesta a la dosis, estabilidad y la sensibilidad que se requiere detectar, son algunos de los factores que determinan el que un material pueda o no ser empleado en dosimetría de radiaciones como dosímetros termoluminiscentes. La búsqueda de nuevos materiales con más y mejores propiedades útiles para su aplicación en la detección y cuantificación de la dosis de radiación, ha generado en nuestra institución la formación de un grupo de investigación para la búsqueda sistemática de nuevos materiales con aplicación en dosimetría de radiaciones.

Por tal motivo, se comenzó el estudio de las propiedades termoluminiscentes a los compuestos de inicio relacionados con este trabajo:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Entre las características que se evaluaron se encuentran la respuesta a la dosis, reproducibilidad y estabilidad.

### 3.2 Procedimiento experimental

Los compuestos de inicio que fueron tomados para estudiar sus propiedades de TL fueron de origen comercial (Rare Metallic Co. Ltd; Japón), todos en forma de polvos con 99.9 % de pureza. Antes de realizar los estudios de TL, estos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 850 °C por un día para eliminar humedad y gases. Alrededor de 30 mg de cada óxido fueron colocados en porta muestras de aluminio para ser expuestos a radiación beta ( $\beta$ ) y posteriormente medir su respuesta al calentamiento (TL).

El equipo utilizado para medir la TL fue una unidad TL/OSL-DA-15, marca Risø, equipado con una fuente de radiación  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}$ . Para cada medición se realizó una corrida de borrado previo a la irradiación de las muestras. Estas fueron irradiadas a una razón de dosis de 5 Gy/min y las mediciones de TL se realizaron en atmósfera de  $\text{N}_2$  con una razón de calentamiento de 2 °C/s, desde la temperatura ambiente (~22°C) hasta 450 °C.

### 3.3 Resultados y discusión

Las figuras 3.1 – 3.4 muestran las curvas de brillo de los compuestos de inicio  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Como puede verse en cada figura, los cuatro compuestos presentan termoluminiscencia, siendo la de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de mayor intensidad, del orden de  $10^6$ ; mientras que en los otros tres óxidos sus intensidades son del orden de  $\sim 10^2$ . Por lo anterior, la realización de un análisis más detallado de sus características de TL fue llevado a cabo en  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Asimismo, se obtuvieron las curvas de brillo de algunos compuestos intermedios en la solución sólida  $\text{Sc}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) con estructura cúbica tipo C obtenida en este trabajo, encontrándose que la emisión termoluminiscente aumenta significativamente conforme disminuye el contenido de In(III) en la solución sólida, terminando en una curva semejante a la de la figura 3.1.

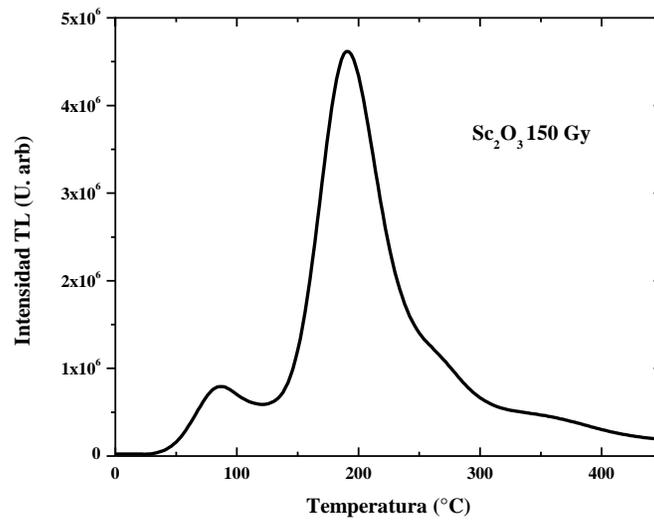


Figura 3.1. Curva de brillo de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de polvo.  
La muestra se expuso a dosis de 150 Gy de radiación β.

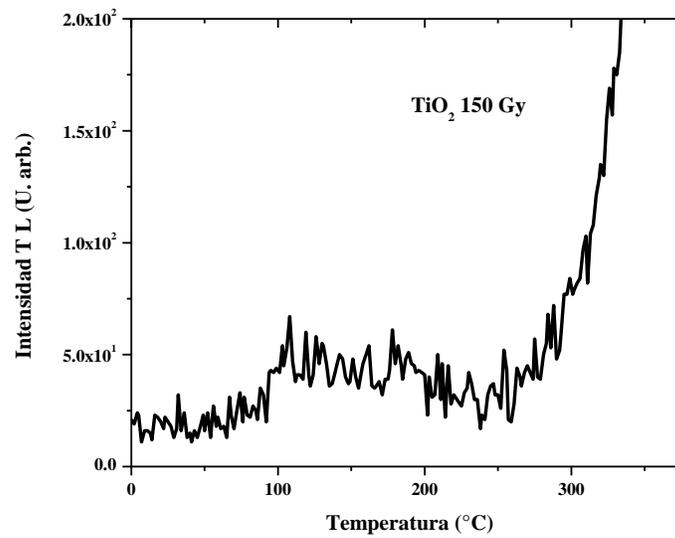


Figura 3.2. Curva de brillo de TiO<sub>2</sub> en forma de polvo.  
La muestra se expuso a dosis de 150 Gy de radiación β.

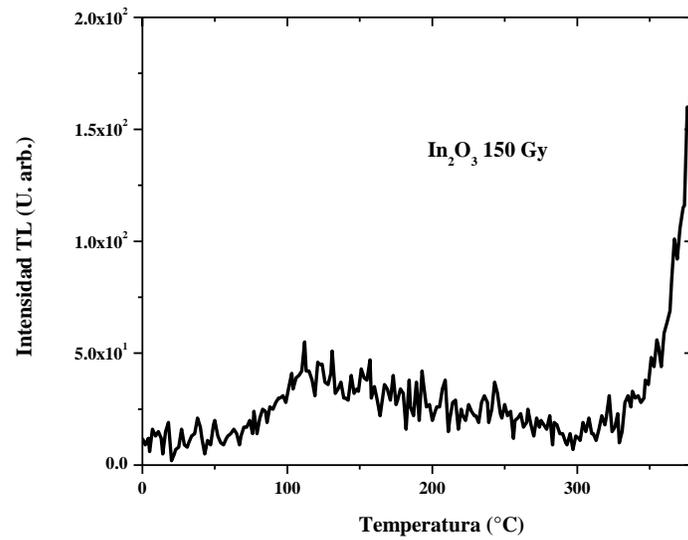


Figura 3.3. Curva de brillo In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de polvo. La muestra se expuso a dosis de 150 Gy de radiación  $\beta$ .

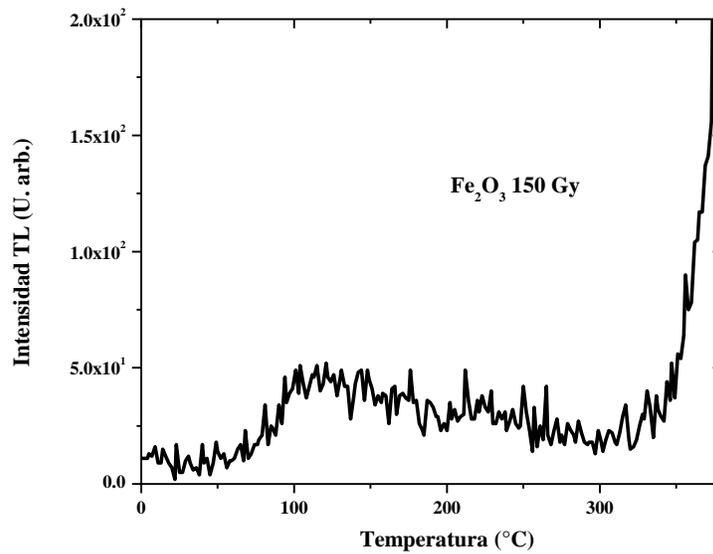


Figura 3.4. Curva de brillo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de polvo. La muestra se expuso a dosis de 150 Gy de radiación  $\beta$ .

### *Propiedades de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

El Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra una brecha energética prohibida de aproximadamente 6 eV [26], por lo cual es considerado aislante. Entre sus características de cristal, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una estructura cúbica conocida como Tipo C (figura 3.5), la cual está relacionada con aquella de la fluorita, CaF<sub>2</sub>. Los iones Sc(III) hexa-coordinados son de dos tipos. En vez de 8 vecinos en los vértices de un cubo, hay dos menos. Para un cuarto de los iones Sc(III) estos son los extremos de una diagonal del cuerpo y, para los restantes, los extremos de la diagonal de una cara [2].

La curva de brillo de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 3.1) exhibe dos máximos, uno a ~76 °C y el otro en ~192 °C, compuestos por la superposición de varios picos individuales. En la figura 3.6 se muestra la evolución en intensidad y forma de las curvas de brillo termoluminiscente de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de polvo, expuesto a irradiación de partículas β con dosis en el rango de 0.08 a 10.67 Gy. Puede observarse que las curvas de brillo mantienen su forma para todas las dosis utilizadas, con muy poca variación en la posición de los picos. Lo anterior nos lleva a considerar que la cinética que rige la TL de este material es de primer orden. En la misma figura, puede notarse que la señal es notable a partir de los 0.33 Gy.

La figura 3.7 proporciona la dependencia de la TL integrada (TLI) en función de la dosis. En ella puede observarse que la TLI tiene un comportamiento lineal con la dosis, principalmente a partir de 0.17 Gy, sin indicios de saturación.

En la figura 3.8 se muestra la evolución en intensidad y forma de las curvas de brillo termoluminiscente de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de polvo, expuesto a irradiación de partículas β con dosis en el rango de 5 a 150 Gy. La TLI con respecto a la dosis (figura 3.9) se ajusta a una línea recta hasta aproximadamente 70 Gy.

Las características termoluminiscentes de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pudieran estar relacionadas con las “vacancias” naturales de aniones que existen en sitios tetraédricos de la estructura del cristal (figura 3.5). Es conocido que en compuestos iónicos, las vacancias de iones negativos son regiones de carga positiva localizada por la ausencia del anión que normalmente ocuparía dicha posición. Esto debido a que las cargas negativas de los iones alrededor de la vacancia no están neutralizadas. Así, cuando Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es irradiado con radiación ionizante, muchos electrones son liberados y son atraídos por fuerzas de Coulomb hacia los sitios de carga positiva localizada, donde pueden ser atrapados en las vacancias, en cierta manera, “sustituyendo” a los aniones. Este tipo de sistemas son conocidos como centros F [27].

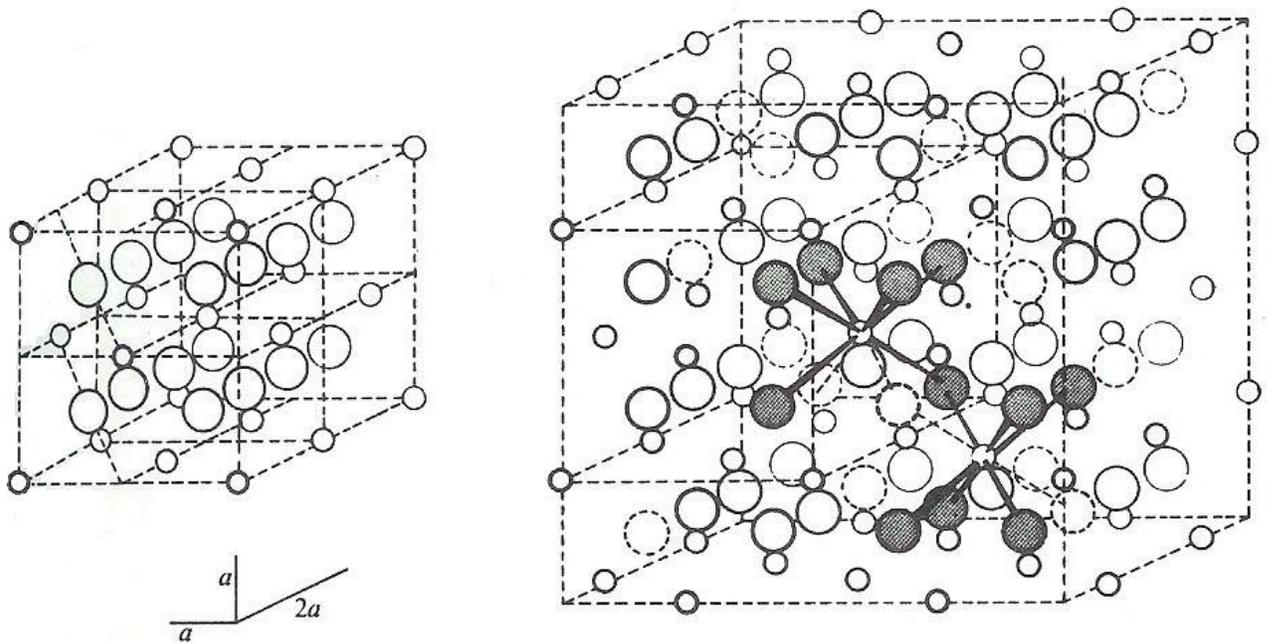


Figura 3.5. Estructura de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , mostrando su relación con la estructura de fluorita (izquierda). En el diagrama de la derecha se muestran las dos clases de grupo de coordinación de los iones metálicos.  
Fuente: [2]

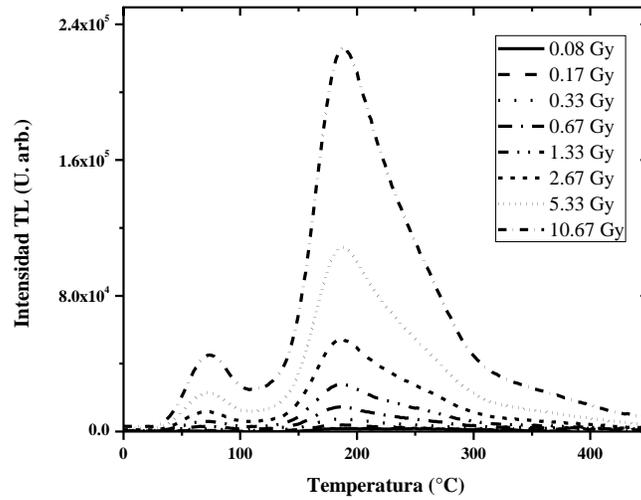


Figura 3.6. Curvas de brillo termoluminiscente de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en forma de polvo. La muestra se expuso a un rango de dosis de 0.08-10.67 Gy.

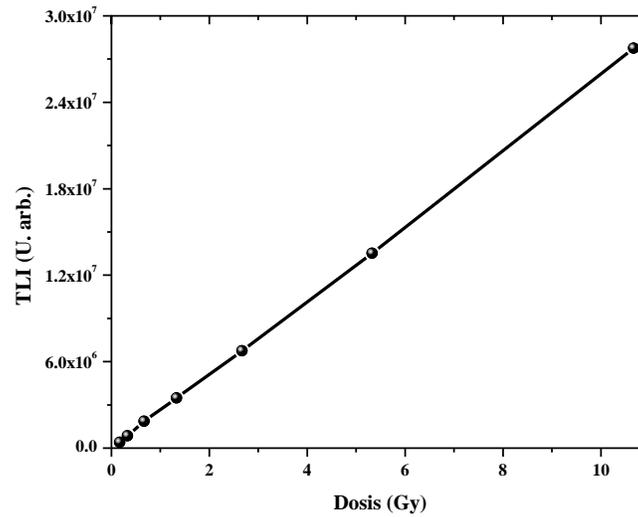


Figura 3.7. TL integrada en función de la dosis de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en forma de polvo al ser expuesto a radiación  $\beta$  en un intervalo de dosis de 0.08 - 10.67 Gy.

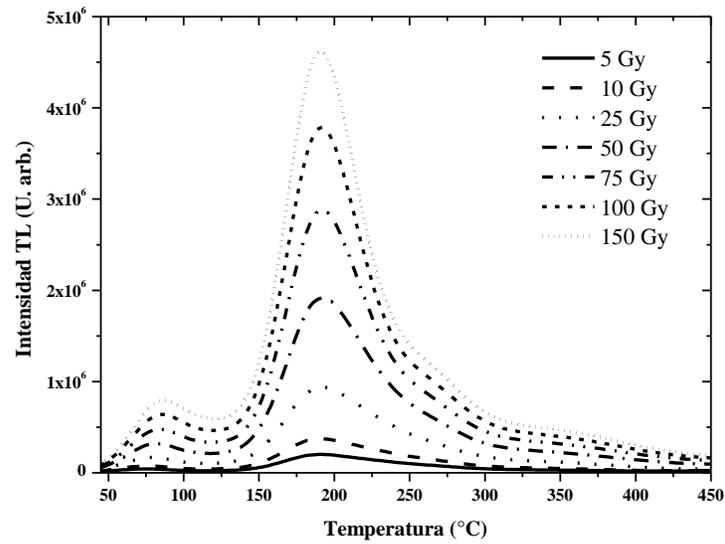


Figura 3.8. Curvas de brillo termoluminiscente de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en forma de polvo. La muestra se expuso a un rango de dosis de 5-150 Gy.

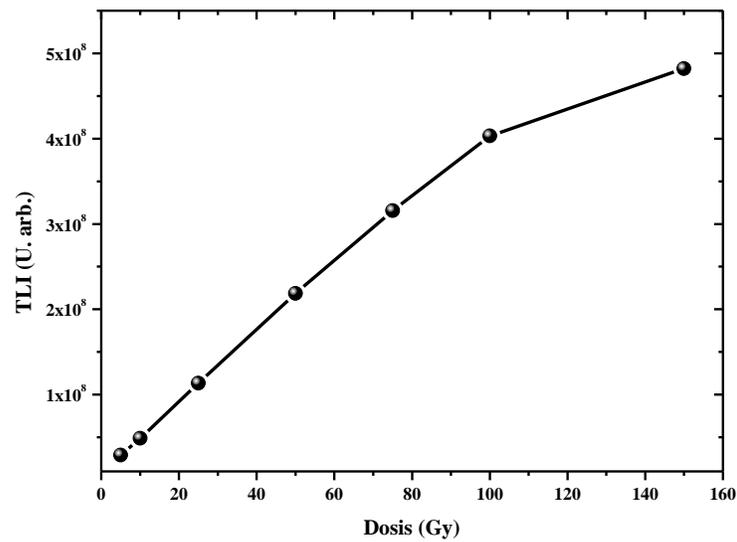


Figura 3.9. TL integrada en función de la dosis de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en forma de polvo al ser expuesto a radiación  $\beta$  en un intervalo de dosis de 5-150 Gy.

Las curvas de reproducibilidad termoluminiscente (figura 3.10) fueron obtenidas a una dosis de 50 Gy en cuatro muestras de 30 mg de óxido de escandio. En la figura, puede observarse que este compuesto posee una excelente reproducibilidad. Para determinar la reusabilidad de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , una muestra de este óxido fue irradiado a una dosis de 50 Gy para obtener su curva de TL. Lo anterior se repitió por diez ocasiones (10 ciclos) para la misma muestra. La figura 3.11 muestra las curvas de reusabilidad de cada ciclo. Puede advertirse que existe muy poca variación entre ellas. El gráfico de la TLI de cada curva de brillo en función del ciclo (figura 3.12) arroja una línea recta aproximadamente horizontal.

Por último, se realizó una medición del decaimiento de la TL integrada en función del tiempo transcurrido entre la irradiación de la muestra, y la medición de TL correspondiente, con una irradiación de 50 Gy con partículas beta y a una razón de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C/s}$ . La curva se muestra en la figura 3.14. Los puntos en la gráfica fueron obtenidos evaluando el área bajo las curvas de brillo mostradas en la figura 3.13. Se observa un aumento rápido de la TLI durante las primeras 10 h, un periodo de estabilidad entre las 10 y 28 h, así como una lenta disminución entre 28 y 96 h, posteriores a la irradiación de la muestra. No se obtuvo una estabilidad de la TLI en función del tiempo. Probablemente sea necesario llevar a cabo tratamientos térmicos para buscar estabilizar dicha curva.

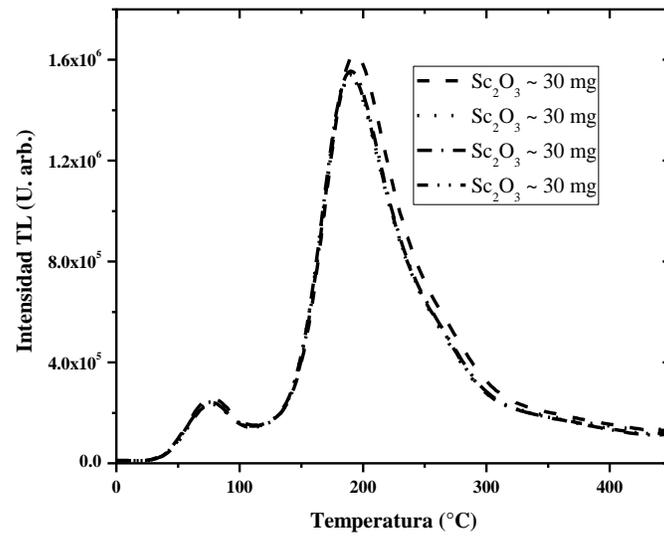


Figura 3.10. Curvas de reproducibilidad termoluminiscente de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  a dosis de 50 Gy.

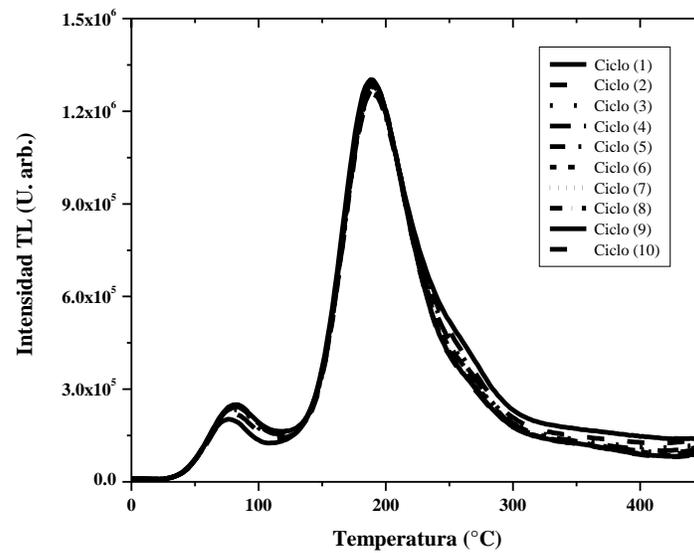


Figura 3.11. Curvas de reusabilidad termoluminiscente de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  a dosis de 50 Gy.

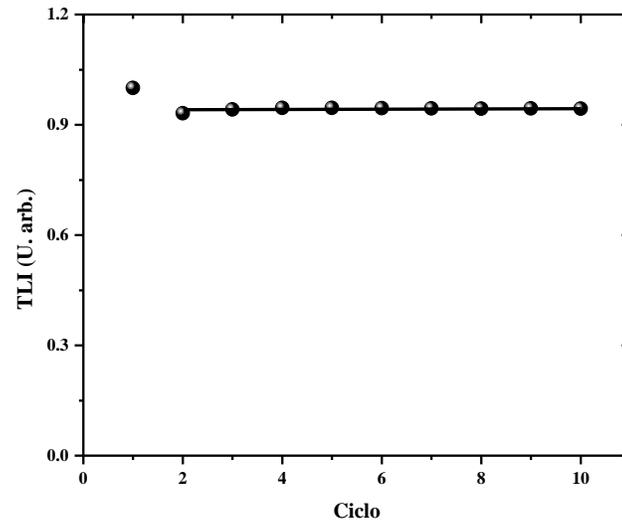


Figura 3.12. Curva de TLI em função de ciclo de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

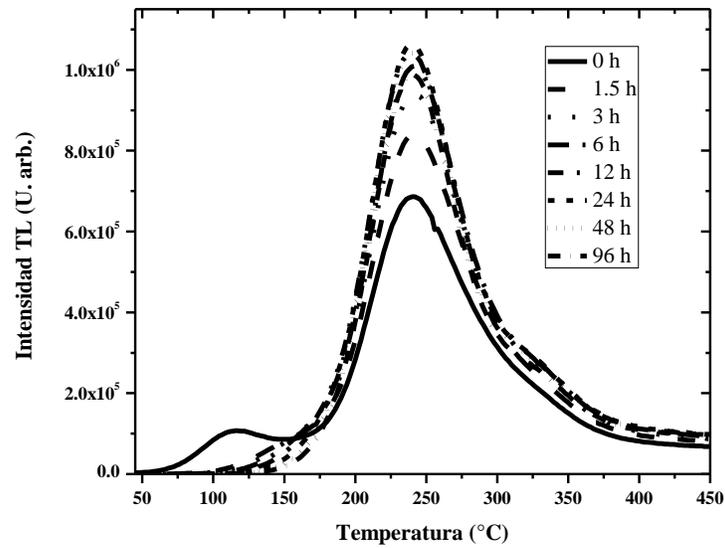


Figura 3.13. Curvas de brilho termoluminescente de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , obtidas a diferentes intervalos de tempo entre a exposição de la muestra (50 Gy) y la lectura de TL correspondiente

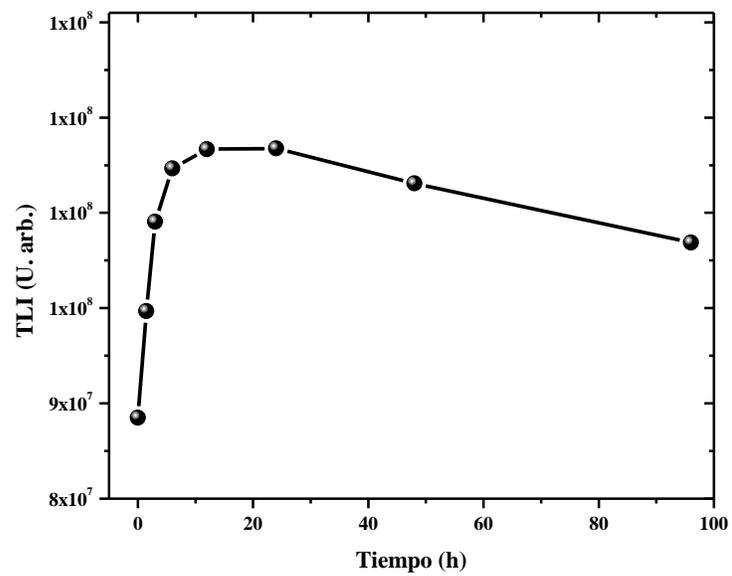


Figura 3.14. TL integrada en función del tiempo de espera entre la exposición de la muestra de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  a 50 Gy de radiación beta y la lectura de TL correspondiente.

### 3.4 Conclusiones

Se realizó un estudio de las propiedades termoluminiscentes de los óxidos  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . De estos,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  mostró características más deseables para su posible aplicación en dosimetría termoluminiscente.

La curva de brillo de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  exhibió dos máximos, uno a  $\sim 76^\circ\text{C}$  y el otro a  $\sim 192^\circ\text{C}$ , compuestos por la superposición de varios picos individuales. La evolución en intensidad y forma de las curvas de brillo termoluminiscente de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en forma de polvo, expuesto a irradiación de partículas  $\beta$  con dosis en los rangos de 0.08-10.67 Gy y 5-150 Gy, mostró que dichas curvas mantienen su forma para todas las dosis utilizadas, con muy poca variación en la posición de los picos. Lo anterior no lleva a considerar que la cinética que rige la TL de este material es de primer orden.

La dependencia de la TLI en función de la dosis, indica que la TLI tiene un comportamiento lineal con la dosis, principalmente a partir de 0.17 Gy y hasta aproximadamente 70 Gy. Esto es indicativo de que  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  es un posible candidato para dosimetría termoluminiscente en el rango de dosis arriba mencionado.

Las características termoluminiscentes de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  pueden relacionarse con las “vacancias” naturales de aniones que existen en los sitios tetraédricos de la estructura del compuesto.

Las mediciones de reproducibilidad y reusabilidad termoluminiscente de óxido de escandio, mostraron características satisfactorias para su aplicación.

El comportamiento de la TLI en función del tiempo transcurrido entre la irradiación y la medición de TL correspondiente mostró un rápido aumento durante las primeras 10 h, un periodo de estabilidad entre las 10 y 28 h, y finalmente una lenta disminución entre 28 y 96 h posteriores a la irradiación. No se obtuvo estabilidad de la TLI en función del tiempo.

## **CONCLUSIONES GENERALES**

1. En este trabajo se establecieron las relaciones de fase en el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a 1300 °C en aire, mediante el método de enfriamiento rápido. No se encontraron nuevos compuestos en el sistema ternario, sin embargo se encontraron una serie de soluciones sólidas con estructuras cristalinas interesantes como son: estructura cúbica tipo C, estructura hexagonal tipo Hematita y estructura ortorrómbica tipo Pseudobrokita. En el sistema pseudobinario  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$ , se encontró una solución sólida de fórmula  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) la cual satisface la ley de Vegard. En el sistema binario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se encontraron las soluciones sólidas de fórmula  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.57$ ), y  $\text{Fe}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.23$ ), mostrando la estructuras cúbica tipo C y hexagonal tipo Hematita, respectivamente. Este sistema binario no se encuentra reportado en la bibliografía.
2. Se evaluaron las relaciones de fase en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  a 1300 °C en aire, mediante el método de enfriamiento rápido. En este sistema se encontró una nueva fase ternaria de fórmula  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  en una composición  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:In}_2\text{O}_3 = 1\text{:}4\text{:}2$  (en relación molar). Esta nueva fase resultó ser isoestructural a  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  (Unison X<sub>1</sub>) con estructura monoclinica (grupo espacial  $C2/m$ . No. 12).  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  es transparente en el rango visible y se localiza sobre la línea que une a  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  y “ $\text{Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. Tomando como base la tendencia de sus cationes a tomar determinados números de coordinación postulamos la siguiente distribución de cationes para la fase  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ :  $(\text{In}_{0.80}\text{Sc}_{0.20})[\text{Sc}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}]\text{O}_{3.40}$ , El paréntesis significa el sitio octaédrico y el corchete denota el sitio bipirámide trigonal en la estructura de  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  monoclinico (Unison X<sub>1</sub>).
3. Se realizó una medición sistemática de las propiedades termoluminiscentes de los compuestos de inicio de este trabajo. El análisis se enfocó en  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , ya que este presentó características sobresalientes con respecto a los otros óxidos y que además, lo proyectan como un posible candidato para aplicaciones en dosimetría de radiaciones. La curva de brillo de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  exhibió dos máximos, uno a ~ 76 °C y el otro a ~ 192 °C, compuestos por la superposición de varios picos individuales. La evolución en intensidad y forma de las curvas de brillo termoluminiscente de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en forma de polvo, expuesto a irradiación de partículas  $\beta$  con dosis en los rangos de 0.08-10.67 Gy y 5-150 Gy, mostró que dichas curvas mantienen su forma para todas las dosis utilizadas, con muy poca variación en la posición de los picos. Lo anterior no lleva a considerar que la cinética que rige la TL de este material

es de primer orden. La dependencia de la TLI, como función de la dosis, mostró que la TL integrada tiene un comportamiento lineal con la dosis, principalmente a partir de 0.17 Gy y hasta aproximadamente 70 Gy. Lo anterior hace de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  un posible candidato como dosímetro termoluminiscente en todo este rango de aplicación.

## **RECOMENDACIONES**

1. Se recomienda llevar a cabo trabajos que conduzcan a la obtención de  $\text{Sc}_2\text{In}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$  monocristal, para realizar estudios de difracción de rayos X de monocristal y así, corroborar su estructura cristalina.
2. Continuar con el estudio de las propiedades termoluminiscentes de los compuestos que se obtuvieron tanto en los sistemas binarios, como en los ternarios.
3. Realizar mediciones de variación de las propiedades termoluminiscentes en las soluciones sólidas que se presentan en los sistemas binarios y ternarios que fueron estudiados en este trabajo.
4. Se recomienda someter a diferentes tratamientos térmicos a  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , con el fin de encontrar el tratamiento idóneo a través del cual, el material sea estabilizado y así, facilite su aplicación como dosímetro termoluminiscente.
5. Se propone realizar un estudio a otros materiales que presenten la estructura cúbica tipo C (tal como algunos sesquióxidos de elementos de las tierras raras), ya que posiblemente puedan presentar TL, por sus características de estructura cristalina.

## BIBLIOGRAFÍA

1. C. P. Khattak and F. F. Y. Wang. "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths". K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Editores). North-Holland Publishing Co. Capítulo 29, 525 (1979).
2. A. F. Wells. "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford. Cap. 6, 208 y Cap. 12, 450 (1974).
3. B. D. Cullity and S. R. Stock. "Elements of X-Ray Diffraction". Tercera Edición, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458. Capítulo 11, 331, (2001).
4. F. Brown, M. J. R. Flores, N. Kimizuka, Y. Michiue, M. Onoda, T. Mohri, M. Nakamura, and N. Ishizawa. "Phase Relations in the System  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  at 1100 °C in Air". J. Solid State Chem. 144, 91-99 (1999).
5. F. Brown, N. Kimizuka, Y. Michiue, T. Mohri, M. Nakamura, M. Orita, and K. Morita. "New Compounds  $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ ,  $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ , and Their Solid Solutions (A: Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures". J. Solid State Chem. 147, 438-449 (1999).
6. Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Watanabe, M. Orita and H. Ohta. "Orthorhombic  $\text{InFe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{3.33}$ ". Acta Cryst. Sect. C55, 1755-1757 (1999).
7. N. Kimizuka, F. Brown, M. J. R. Flores, M. Nakamura, Y. Michiue, and T. Mohri. "The Phase Relations in the System  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  at 1100 and 1350°C". J. Solid State Chem. 150, 276-280 (2000).
8. Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Onoda, M. Nakamura, M. Watanabe, M. Orita and H. Ohta. "Crystal Structure of  $\text{InTi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3.375}$  and Phase Relations in the Pseudobinary System  $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at 1300 °C". Chem. Mater. 12, 2244-2249 (2000).
9. F. Brown, N. Kimizuka and Y. Michiue. "Orthorhombic  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  ( $0.50 \leq x \leq 0.69$ ) and Monoclinic  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  ( $0.73 \leq x \leq 0.75$ ) in the System  $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at 1300°C in Air II: Synthesis and Crystal Structures". J. Solid State Chem. 157, 13-22 (2001).
10. Y. Michiue, M. Onoda, M. Watanabe, F. Brown and N. Kimizuka. "Modulated Structure of the Pseudo-hexagonal  $\text{InFe}_{1-x-4\delta}\text{Ti}_{x+3\delta}\text{O}_{3+x/2}$  ( $x = 0.61$ ) Composite Crystal". Acta Cryst. Sect. B57, 458-465 (2001).
11. Y. Michiue, M. Onoda, A. Watanabe, M. Watanabe, F. Brown and N. Kimizuka. "Crystal Structure of Pseudorhombohedral  $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$  ( $x = 2/3$ )". J. Solid State Chem. 163, 455-458 (2002).
12. Defa Wang, Zhigang Zou and Jinhua Ye. "Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution over a new visible-light-driven photocatalyst  $\text{In}_{12}\text{NiCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ ", Chemical Physics Letters, vol. 411, 285-290 (2005).
13. Y. Ogo, H. Yanagi, T. Kamiya, K. Nomura, M. Hirano and H. Hosono. "Epitaxial Film Growth, Optical, Electrical, and Magnetic Properties of Layered Oxide  $\text{In}_3\text{FeTi}_2\text{O}_{10}$ ", Journal of Applied Physics 101, 103714 (2007).

14. R. Bernal, K. R. Alday-samaniego, C. Furetta, E. Cruz-Zaragoza, G. Kittis, F. Brown, C. Cruz-Vazquez. "Thermoluminescence Characterization of  $\text{LiMgF}_3:\text{DyF}_3$  Phosphors Exposed to Beta Radiation", *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 162, 699-708, (2007).
15. E. Sanchez Mora, E. Gomez Barojas, E. Rojas Rojas, R. Silva Gutierrez. "Morphological, Optical and Photocatalytic Properties of  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Multilayers". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1412-1415 (2007).
16. B. I. Pokrovskii, Yu. Ya. Mikhailov and N. Komissarova. "New Phases in the System Sc-Ti-O". *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 190, No. 5, 1117-1120 (1970)
17. L. P. Lyashenko, I. V. Kolbanov, L. G. Shcherbacoba, E. I. Knerel'man, and G. I. Davydova. "Effect of a Nonequilibrium State on Phase Relation in the System  $\text{TiO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  (40-50 mol %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )". *Inorganic Materials*, Vol. 40, No. 8 (2004)
18. L. H. Brixner. "Preparation and Properties of the  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Type Rare Earth Titanates". *Inorg. Chem.* 3, 1065 (1964).
19. R. D. Shannon. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". *Acta Cryst.*A32, 751 (1976).
20. J. Ito. "Synthesis of scandium pseudobrookite,  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ ". *The American Mineralogist*, Vol. 56, (1971).
21. Senegas, P. Manaud, and J. Galy. "Sur un Nouveau Type d'Oxides Doubles  $\text{M}^{\text{IV}}\text{In}_2\text{O}_5$  (M = Ti, V): Etude Cristalochimique" *Acta Crystallogr. Sect. B* 31, 1614 (1975).
22. R. S. Roth. "Pyrochlore-Type Compounds Containing Double Oxides of Trivalent and Tetravalent Ions". *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 56, 17 (1956).
23. A. Ambrosini, A. Duarte, K. R. Poeppelmeier, M. Lane, C. R. Kannewurf, and T. O. Mason. "Electrical, Optical, and Structural Properties of Tin-Doped  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$  Solid Solutions (M = Y, Sc)" *J. Solid State Chemistry* 153, 41-47 (2000).
24. G. Lastra-Medina, V. E. Alvarez-Montaña, F. Brown. "Phase Equilibria in the Ternary System  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$  at 1300 °C in Air". Enviado para publicación.
25. R. Chen, S. W. S. McKeever. "Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena". World Scientific, Singapore, (1997).
26. A. V. Emeline, S. V. Petrova, V. K. Ryabchuk, and N. Serpone. "Photochemical and Photophysical Processes on the Surface of Wide Band Gap Insulator Particulates: Gas/Solid System Involving Scandia ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) Particles". *Chem. Mater.* 10, 3484-3491 (1998).
27. C. Furetta, P. S. Weng. "Operational Thermoluminescence Dosimetry". World Scientific, (1998).

## **ANEXO I**

**Algunas Estructuras Cristalinas de Compuestos Relacionados con este Trabajo de Tesis**

Las estructuras presentadas en este anexo se muestran desde dos puntos de vista: el primero está basado en los elementos constituyentes en la celda unitaria, tal y como se esquematizan comúnmente en los libros de texto: mediante proyecciones del plano  $xy$  a lo largo del eje  $z$ ; siendo el valor de este la coordenada  $z$  de la proyección. El segundo se basa en el apilamiento de capas bidimensionales con empaquetamiento compacto. En este último la posición de las capas en el apilamiento se denota por la posición de los intersticios A, B o C generados por la capa precedente [2].

Figura:

A.1 (a). Estructura cristalina de  $\text{CaF}_2$  (fluorita).

A.1 (b). Estructura cristalina de  $\text{CaF}_2$  (fluorita).

A.2 (a). Estructura cristalina cúbica tipo C.

A.2 (b). Estructura cristalina cúbica tipo C (con empaquetamiento compacto).

A.3 (a). Estructura cristalina de  $\text{TiO}_2$  tipo Rutilo.

A.3 (b). Estructura cristalina de  $\text{TiO}_2$  tipo Rutilo.

A.4. Estructura cristalina hexagonal tipo Hematita.

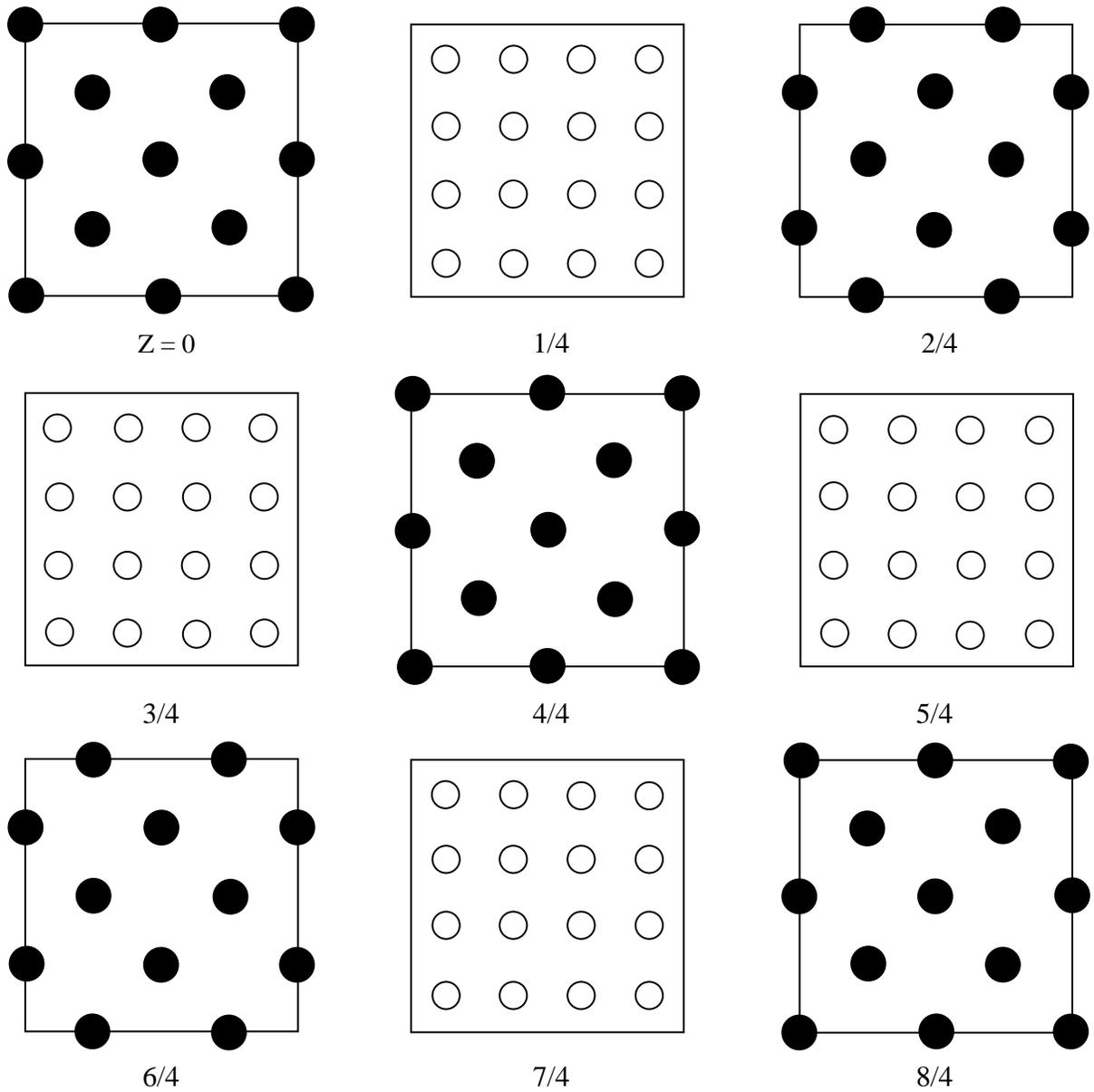


Figura A.1 (a). Estructura cristalina de  $\text{CaF}_2$  (fluorita).

● : Ca; ○ : F

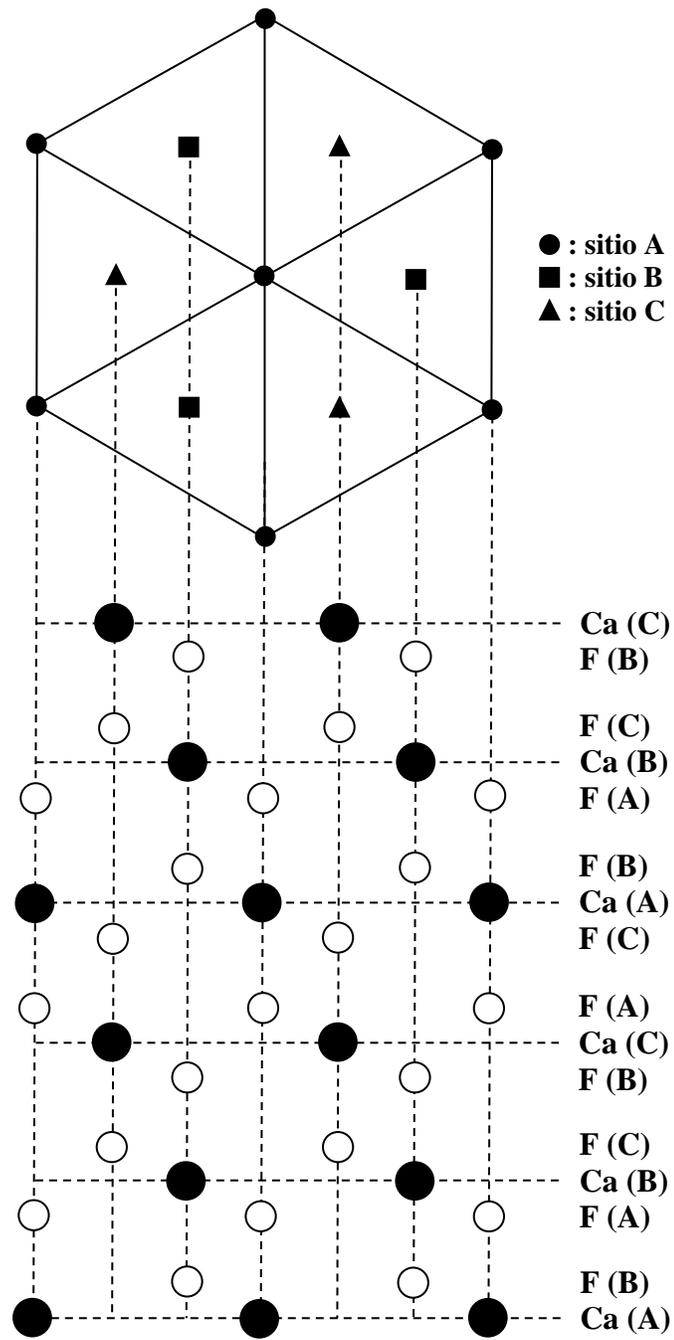


Figura A.1 (b). Estructura cristalina de  $\text{CaF}_2$  (fluorita).

● : Ca; ○ : F

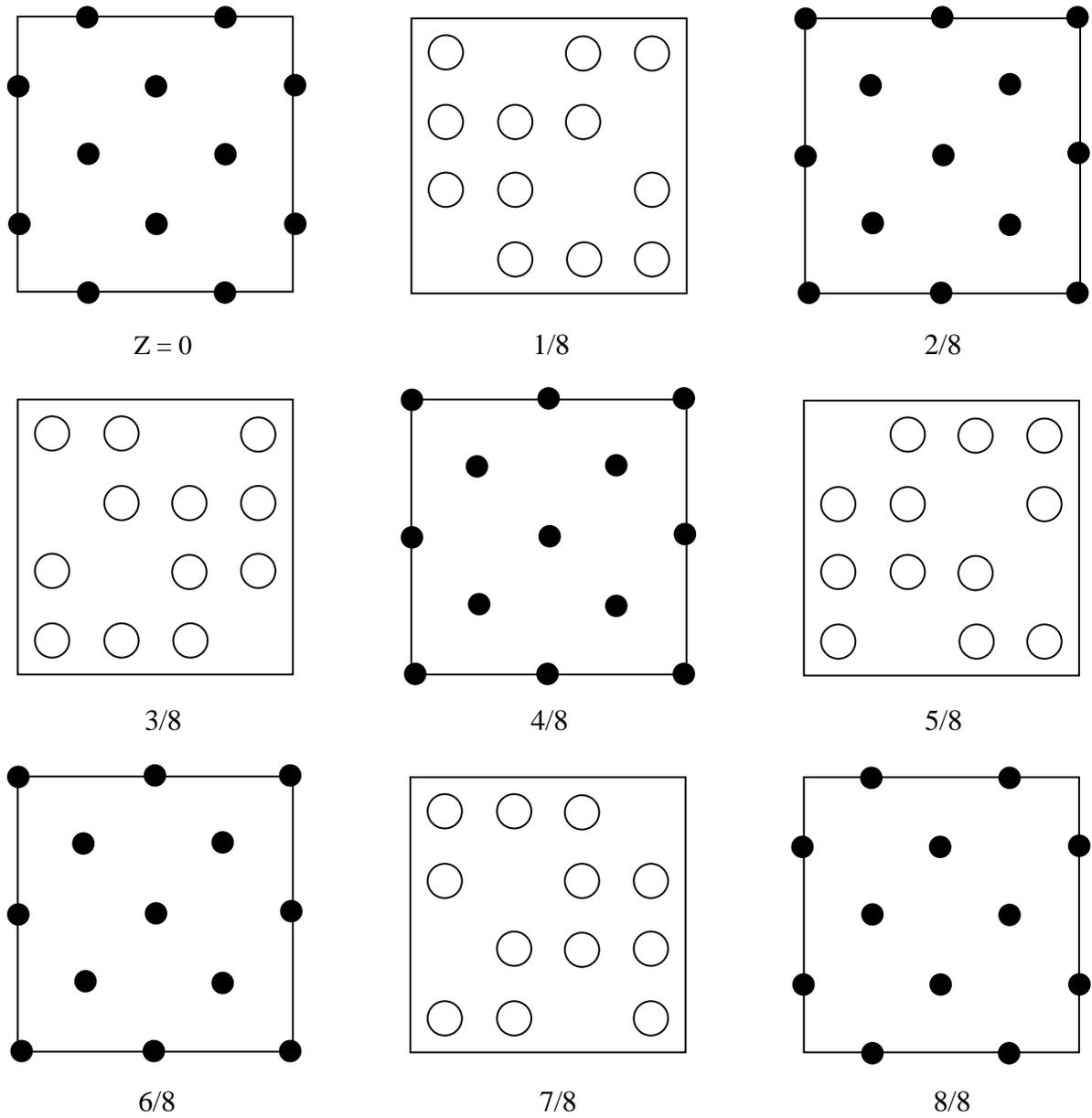


Figura A.2 (a). Estructura cristalina cúbica tipo C.

● : M; ○ : O

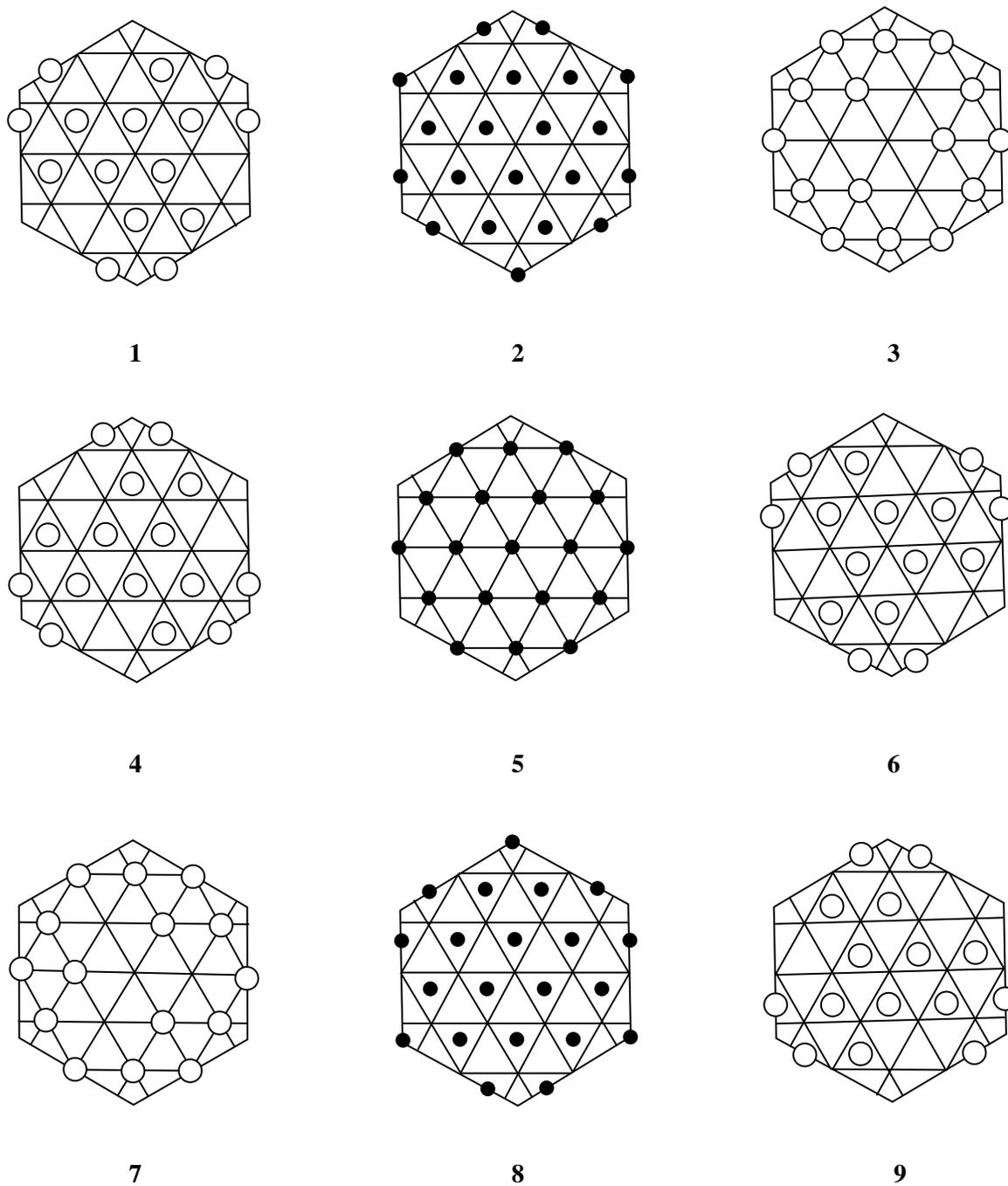
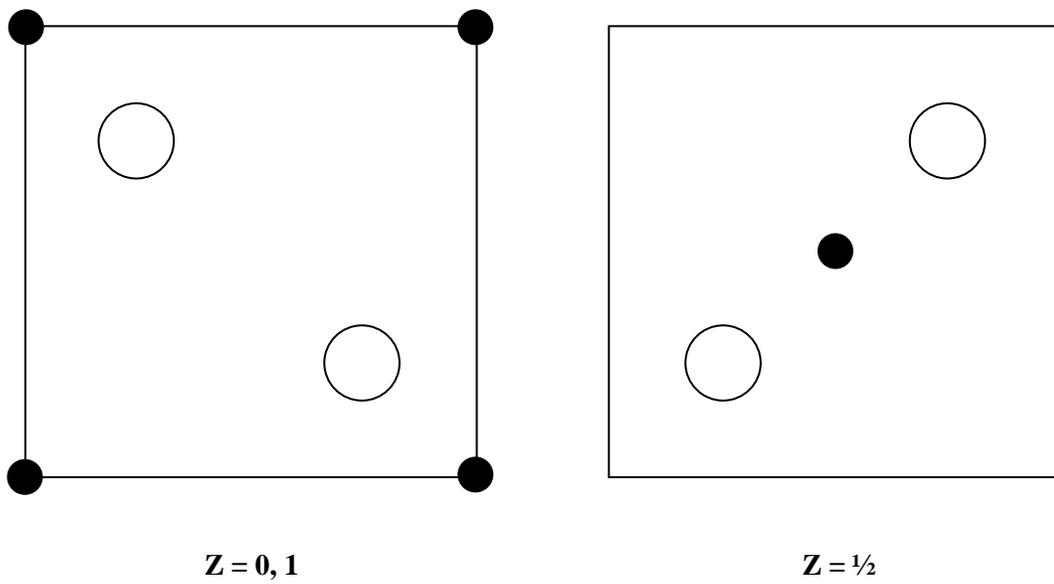
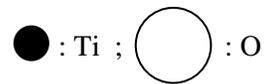


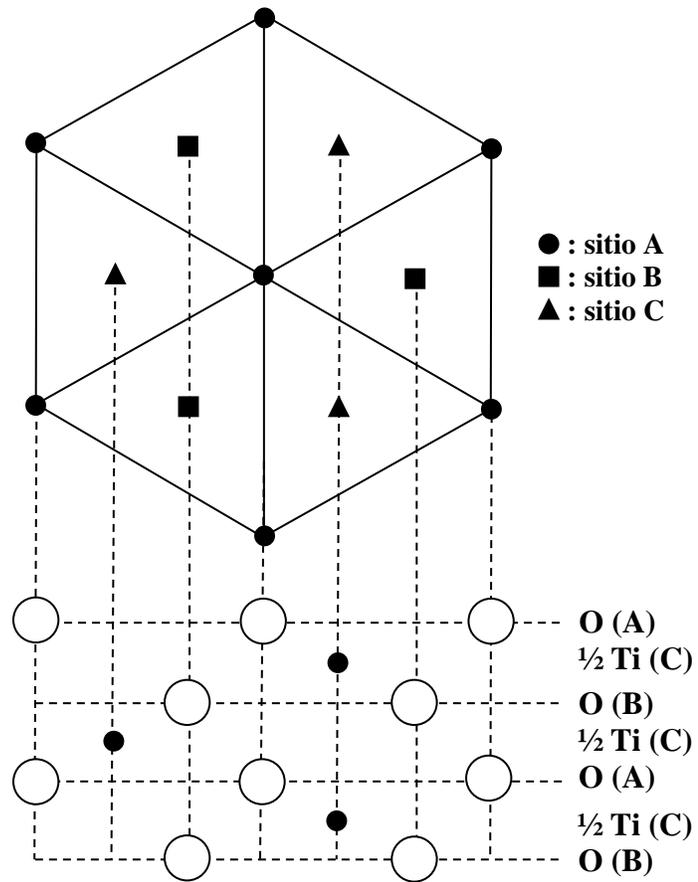
Figura A.2 (b). Estructura cristalina cúbica tipo C (con empaquetamiento compacto).

● : M ; ○ : O



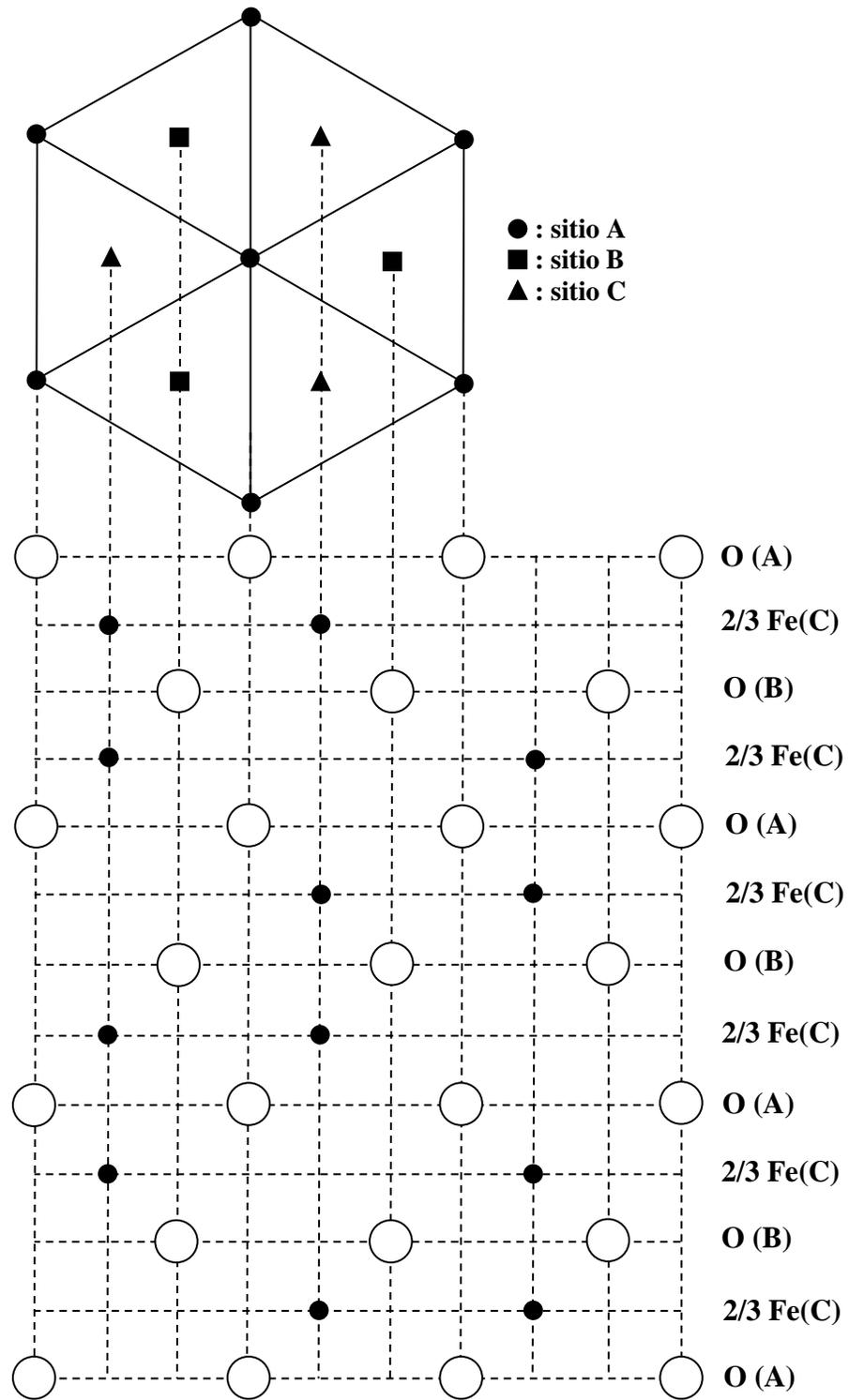
A.3 (a). Estructura cristalina de  $\text{TiO}_2$  tipo Rutilo.





A.3 (b). Estructura cristalina de TiO<sub>2</sub> tipo Rutilo.





A.4. Estructura cristalina hexagonal tipo Hematita.



**ANEXO II**

**Publicación Relacionada con esta Tesis de Maestría**