



## Ionoluminiscencia de silicatos de utilización en cerámica a temperaturas criogénicas

J. GARCIA-GUINEA (1), D. HOLE (2), A. FINCH (3), V. CORRECHER (4), F.J. VALLE-FUENTES (5), N. CAN (6), P. D. TOWNSEND (2)

(1) Museo Nacional Ciencias Naturales, . Madrid E-28006 Spain

(2) Univ Sussex, Sch Engr & Informat Technol. E Sussex, UK

(3) Centre for Advanced Materials, University St Andrews. Fife KY16 9AL UK

(4) CIEMAT. Madrid E-28040 Spain

(5) Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV/CSIC) . Madrid E-28049 Spain

(6) Celal Bayar Univ, Faculty of Arts and Sciences, Physics Department, Manisa, Turkey

El requerimiento de propiedades físicas muy controladas en los nuevos materiales cerámicos precisa de nuevas técnicas de caracterización de defectos estructurales. Al incidir sobre un material un flujo de iones ligeros, como  $^1_1\text{H}^+$ ,  $^2_1\text{H}^+$ ,  $^3_2\text{He}^+$  y  $^4_2\text{He}^+$ , acelerados a energías de MeV, estos iones pueden penetrar varias micras en muchos materiales emitiendo un fuerte espectro luminiscente con mucha información sobre defectos estructurales. Se presentan algunos ejemplos de espectros de ionoluminiscencia de silicatos de uso cerámico con diferentes tipos de defectos como  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  en cuarzo,  $\text{Dy}^{3+}$  en circón, maclados tartán en microclina y estrés espontáneo y potasio en albita. En tectosilicatos a temperaturas criogénicas se aprecia una reorganización del par  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  mas un crecimiento de las emisiones espectrales ultravioleta-azules atribuibles a mecanismos de estrés en redes silicatadas. En nesosilicatos (circón) se observan diferencias como presencia de tierras raras ( $\text{Dy}^{3+}$ ) y reducción selectiva de algunos picos ultravioleta-azules (340 y 400 nm).

*Palabras Clave.- Ionoluminiscencia, Cuarzo Rosa, Circón, Albita, Microclina*

### Ionoluminescence of silicates for ceramic uses at cryogenic temperatures

Requirements on accurate physical properties need new characterization techniques for structural defects. The use of light ions such as  $\text{H}^+$  and  $\text{He}^+$  with MeV energies allows penetration to a depth of several microns in most materials producing strong luminescence to gain information on the defect structures present. Examples of ionoluminescence spectra of silicates for ceramic uses are included such as  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  coupled pairs in quartz,  $\text{Dy}^{3+}$  in zircon, hatch-twinning in microcline and spontaneous strain and sodium in albite. In cryogenic thermal conditions tectosilicates display both, reorganization of  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  centres plus a large enlargement of the UV-blue emissions by stress mechanisms. Nesosilicates, i.e., zircon, shows differences such as existence of REE and ( $\text{Dy}^{3+}$ ) and a selective reduction of some UV-blue peaks, e.g., at 340 and 400 nm.

*Key Words.- Ionoluminescence, rose-quartz, zircon, albite, microcline*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos y vítreos con bajas concentraciones de hierro y con colores claros (porcelana, esmaltes, refractarios) y sus materias primas correspondientes (arena, feldespato, circón, etc.) son luminiscentes. La emisión de luz se puede obtener irradiando la muestra con electrones (cátodoluminiscencia), con rayos X (radioluminiscencia), con láser (luminiscencia de estimulación óptica), calentando (termoluminiscencia), mecánicamente (mecanoluminiscencia), etc.. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos con otra técnica escasamente utilizada como es la luminiscencia de estimulación iónica o ionoluminiscencia (IL). Se comienza dando cuenta de algunas modificaciones realizadas en la instrumentación de esta técnica.

La implantación de iones en sólidos aislantes produce una fuerte luminiscencia que disminuye con la progresiva amorfización del material (1-2). La física del sistema de impacto de iones ofrece mejoras, entre las que cabe destacar: (i) Mayor eficiencia cuántica de luminiscencia en comparación con otras luminiscencias de superficie como la cátodoluminiscencia. (ii) Criostato que permite analizar muestras hasta 20 K con mejor

definición de las bandas espectrales. (iii) Utilización de monocristales alineados para corregir la polarización de la luz. (iv) Posibilidad de hacer medidas direccionales de luminiscencia, este detalle es muy importante porque se ha demostrado que la luminiscencia es una propiedad física anisótropa (3).

## 2. EQUIPO Y MEJORAS IMPLANTADAS

En el prototipo de IL de la Universidad de Sussex (Brighton, UK) se han realizado últimamente mejoras que se han aplicado al análisis comparativo de espectros ionoluminiscentes de silicatos de utilización en cerámica como cuarzo con pares cromáticos Fe-Mn (4-5), circón con tierras raras (6-7), microclina con macla tartán (8) y albita con estrés espontáneo (9). Los últimos análisis en este nuevo equipo se han orientado hacia el conocimiento de las relaciones defecto-emisión en la región espectral UV-azul de silicatos porque se cree que están relacionados con fenómenos de modulación y tensión de red y con emisiones Fe-Mn. Recientemente se acaba de construir un nuevo portamuestras que permite ofrecer mayor superficie

al haz de iones y utilizar coberturas de acero para reducir las emisiones azules a 340 nm, de los anteriores portamuestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que estas emisiones se solapan con las emisiones procedentes de las estructuras de los tectosilicatos.

**2. EQUIPO DE IONOLUMINISCENCIA**

El equipo instalado en la primera línea de las siete del acelerador Van de Graaff puede acelerar elementos ligeros ionizados positivamente (<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>2</sup>H<sup>+</sup>, <sup>3</sup>He<sup>+</sup> y <sup>4</sup>He<sup>+</sup>) hasta energías de 3 MeV (2). La primera fase de la construcción del equipo de IL ha consistido en ajustar la línea de iones a una nueva cámara de impacto junto con los sistemas de elevado vacío (< 10<sup>-5</sup> mbar) (Figura 1). Este elevado vacío es necesario para que los iones se propaguen desde el acelerador hasta la placa situada dentro de la cámara de impacto, reduciendo al máximo el número de colisiones con las moléculas del gas. Dicha cámara lleva acoplada una caja de alineamientos ópticos (lentes, posicionamiento micrométrico de la fibra óptica, cámaras de TV, etc) adquiridos en el comercio o prototipos realizados en el laboratorio. Completa el equipo un software específico que lo controla.

**2.1. El acelerador de iones**

Un arco propulsado por un motor eléctrico de 20 caballos (~14 kW) transporta electrones desde una terminal del acelerador a otro conectado a tierra. Este proceso carga eléctricamente el terminal aislado y crea un potencial positivo a tierra. Las partículas del gas seleccionado alimentan la fuente de iones a través de un sistema termo-mecánico, diseñado para regular la cantidad de gas utilizado controlando la presión (2 x 10<sup>-6</sup> mbar). La dosificación del gas se realiza por dilatación térmica

diferencial entre un tubo de acero y un cilindro de porcelana, ajustados a presión en forma de válvula de bola. La fuente de iones es una cápsula de vidrio rodeada por un electroimán; dentro de la cápsula, el gas es ionizado por una radiofrecuencia (rf) de 400 MHz. Los iones son repelidos desde la fuente iónica por un potencial positivo aplicado al otro electrodo (5 kV) para controlar la emisión de iones. El electroimán construye el plasma hacia el canal de salida en forma de menisco, actuando como una lente concentradora de iones. Los iones abandonan la fuente por un pequeño canal y llegan a la boca del tubo del acelerador. El acelerador esta formado por electrodos regularmente espaciados, aislados entre si por segmentos de vidrio y emplazados a potenciales progresivamente mas bajos, con series de resistores entre las terminales de alto y bajo voltaje. El centro del sistema esta ocupado por un tubo de alto vacío que se mantiene con bombas. Los iones positivos van hacia un potencial menor y se aceleran progresivamente hacia la parte baja del tubo. Todo el acelerador esta dentro de un tanque presurizado a unas 20 atmósferas con una mezcla de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> para aumentar la constante dieléctrica del espacio existente entre el alto voltaje y sus alrededores, ya que el terminal esta a 3 MeV y podría hacer arco con los objetos cercanos al potencial de tierra.

**2.2.- La conducción de iones y cámara de impacto**

El haz de iones sale del cuarto de maquinas a través de un orificio en el muro de hormigón, a través de una apertura micrométrica de tántalo ajustable con electroimanes cuadrupolares que pueden enfocarlo y desenfocarlo (Figura 1). Los iones guiados con una masa, carga y energías específicas, giran un ángulo de 45 grados hacia una de las siete líneas situadas

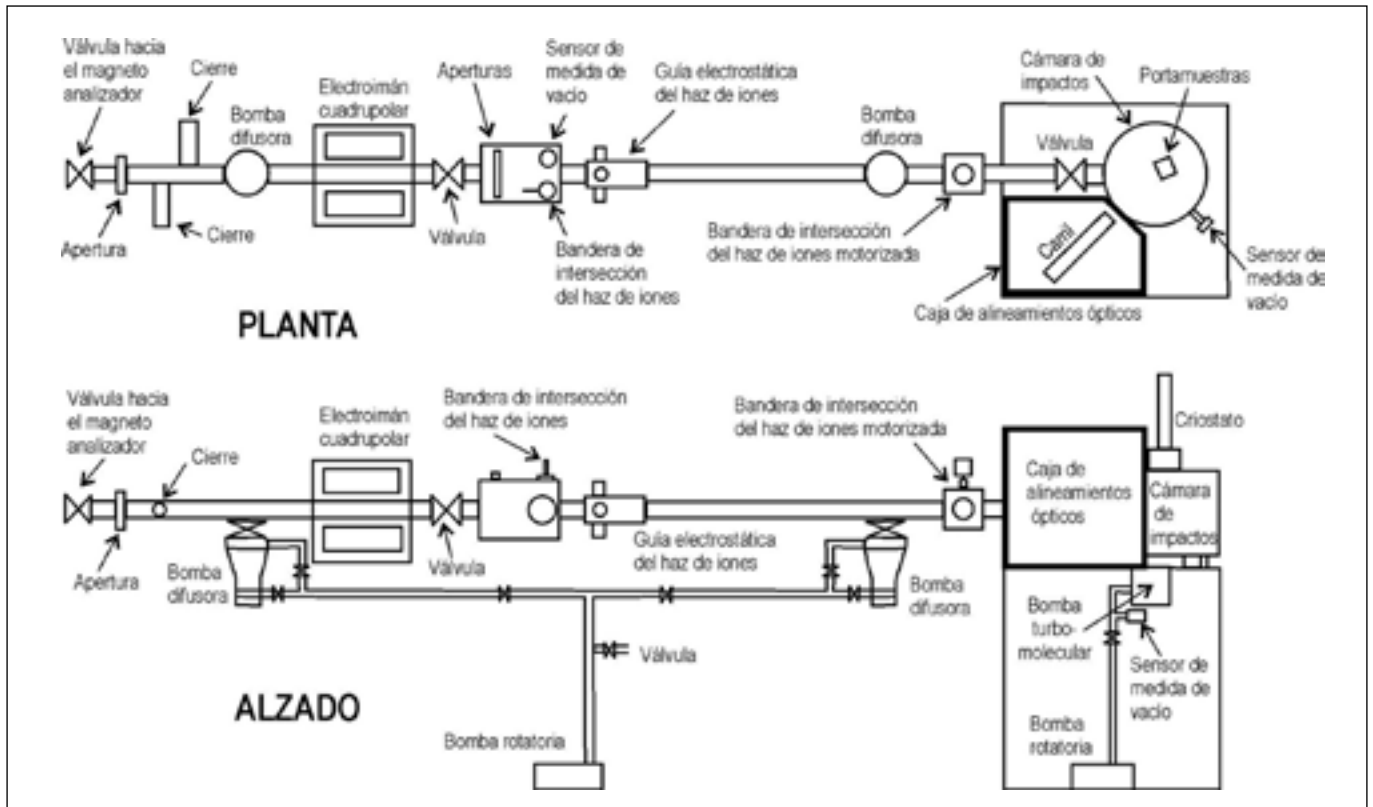


Figura 1.- Croquis de las líneas de conducción de iones desde la salida del acelerador hasta la cámara de impactos.

a diferentes ángulos del electroimán. Unas válvulas hidráulicas permiten cerrar y sellar cada línea independientemente, estando cada una de ellas dedicada en su parte terminal a un experimento diferente. El nuevo equipo tiene una longitud de 5.5 metros y básicamente se trata de secciones de tubo horizontal de acero que conectan la válvula del electroimán con la cámara de impactos. Cada sección tiene bombas para mantener alto vacío en toda la conducción. Una bandera rotatoria de vidrio de sílice permite interceptar el haz y ver una mancha de luminiscencia blanco-azulada para alinear y enfocar el haz. Una segunda bandera electromagnética cerca de la entrada de la cámara, controla el haz para minimizar las dosis de daño iónico sobre la muestra. La cámara de impacto de iones es un cilindro octogonal de acero con ocho ventanas. Una de ellas a 45° tiene un vidrio de sílice y a su través se puede ver la muestra emitiendo luz, otra ventana esta alineada con la fibra óptica, otra da acceso al sistema de alto vacío, otra al criostato con la muestra y las restantes están selladas.

### 2.3. El sistema óptico

A la altura de la ventana a 45° del haz de iones, se instaló una caja oscura para albergar la fibra óptica de cuarzo del espectrógrafo y los sistemas de alineamiento. Un juego de lentes de sílice fundida enfoca la luz de la ventana sobre la fibra óptica que esta montada sobre una platina XY (Figura 2).. La caja óptica tiene un sistema de periscopio de espejos de plata, una cámara de TV y una lámpara de mercurio para ajustar y calibrar las alineaciones ópticas. Reemplazando la fibra óptica se puede colocar un diodo láser de 1mW y 670nm que produce un punto rojo sobre la muestra observable también por la cámara de TV. La otra terminal de fibra esta conectada con el

espectrómetro mediante un monocromador F/4 Spectrapro 300i con un detector CCD Photek de imagen intensificada, que analiza entre 150 nm y 1100 nm.

### 3. MUESTRAS DE SILICATOS DE UTILIZACIÓN EN CERÁMICA

Para el análisis de IL se ha elegido un ejemplar de cuarzo rosado transparente masivo procedente del núcleo de un cuerpo pegmatítico de Oliva de Plasencia, de composición: SiO<sub>2</sub> 98.9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.065%, MgO 0.004%, Na<sub>2</sub>O 0.002%, TiO<sub>2</sub> 0.012%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.012%, MnO 0.023%, FeO 0.061, NiO 0.06%. Se trata de un cuarzo filoniano de utilización en cerámicas que requieren muy alta pureza y por presentar centros de color rosa interpretables por espectroscopia. Para mostrar las propiedades ionoluminiscentes de una materia prima refractaria se ha elegido un circón pegmatítico de Minas Geraes (Brasil) de composición: SiO<sub>2</sub> 32,6%, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,13%, ZrO<sub>2</sub> 65,5%, ThO<sub>2</sub> 0,03%, HfO<sub>2</sub> 0,74%, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 0,04%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,39%, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,04%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,47%. Para mostrar las propiedades ionoluminiscentes de un componente de la cerámica blanca (feldespato potásico) se ha elegido una microclina del filón porfídico de Zarzalejo (Madrid), de composición: SiO<sub>2</sub> 63,3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18,5%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,27%, CaO 1,36%, Na<sub>2</sub>O 2,04%, K<sub>2</sub>O 13,7%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,03%. Para mostrar las propiedades ionoluminiscentes de otro componente esencial de la cerámica blanca con menor punto de fusión (feldespato sódico) se ha elegido una albita hidrotermal-pegmatítica transparente de Minas Geraes (Brasil), de composición: SiO<sub>2</sub> 68,4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19,3%, Na<sub>2</sub>O 11,7%, K<sub>2</sub>O 0,16%, CaO 0,10%, MgO 0,025%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,090%, SO<sub>3</sub> 0,018%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,013%, NiO 0,009%, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,006%, GeO<sub>2</sub> 0,001%, SnO<sub>2</sub> 0,003% and PbO 0,006%.

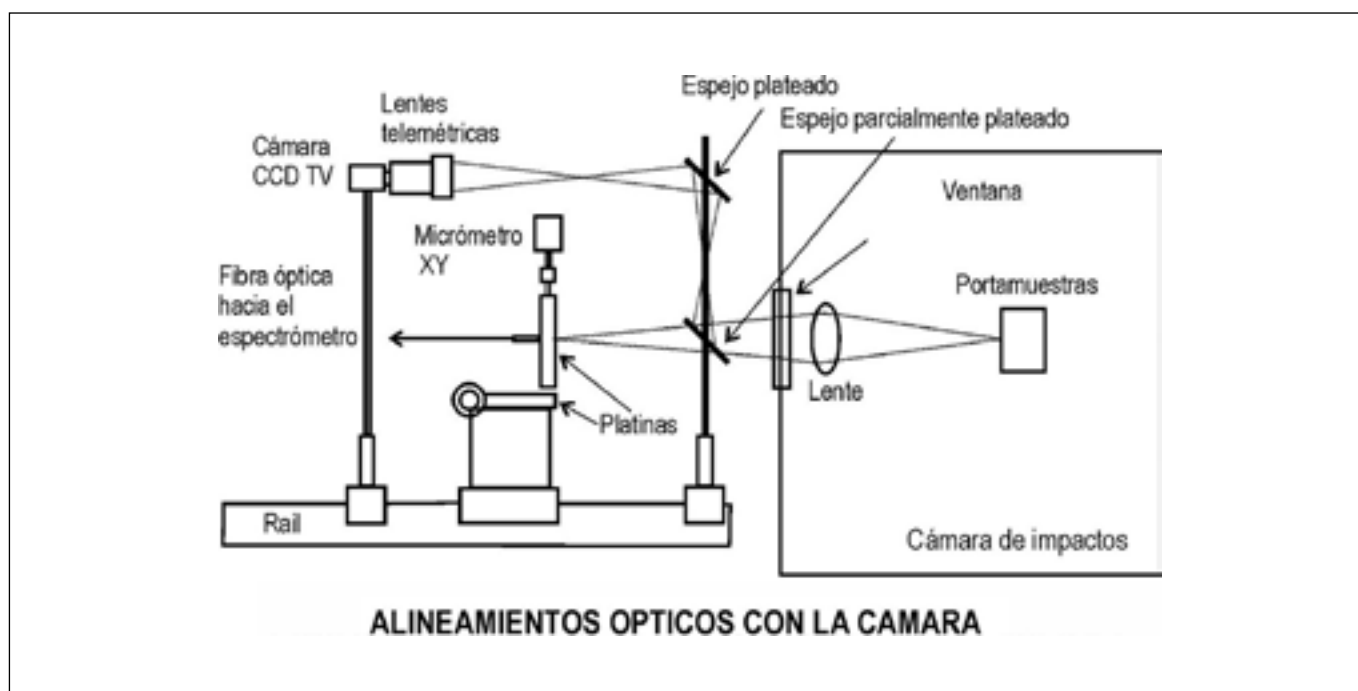


Figura 2.- Detalle de los alineamientos ópticos utilizados para recoger la luz emitida por la muestra con una fibra óptica para llevarla hasta el espectrómetro.

**4. RESULTADOS DE IL**

**4.1. Cuarzo de núcleo pegmatítico**

A temperatura ambiente (Figura 3a) el espectro IL muestra dos picos de igual intensidad fotónica a 340 nm y 396 nm, mas otros dos mas pequeños a 500 nm y 690nm. A temperatura criogénica (40 K) las emisiones presentan un fuerte crecimiento hasta las 15.000 u.a. y variaciones relativas entre ellos (Figura 3b). Se crea el par de pequeños picos UV a 235 nm y 256 nm; la emisión a 345 nm solo crece hasta unas 2000 a.u., mientras que el máximo del clásico pico azul del cuarzo se desplaza espectralmente 24nm hasta los 419 nm y crece hasta las 12.282 cuentas. Lo mas destacable del espectro IL es el crecimiento el pico 496 nm hasta las 15.282 u.a. y la desaparición del pico a 690 nm.

**4.2. Circón euhédrico macrocristalino de origen pegmatítico**

La figura 4 muestra dos espectros a 300 K y 50 K. A temperatura ambiente aparecen picos a 236, 256, 290, 314, 340, 400, 473, 485, 489, 546, 578, 707, 756 y 983 nm. Analizando a temperaturas criogénicas, crece la zona UV pero solo los picos a 259 y 290 nm mientras que se produce un descenso y suavización de todos los demás; a 314, 400, 486, 578, y 983 siendo lo más destacable la total desaparición del pico a 340 nm.

**4.3. Microclina de origen porfídico**

En la figura 5 se contemplan los espectros de microclina a 300 K y 50 K. El espectro a temperatura ambiente presenta las emisiones de luminiscencia de la microclina a 340 nm y 400 nm, una amplia banda con los picos a 556 y 600 nm y otra banda con emisiones a 680 y 704 nm. Bajo el criostato se aprecia la creación de nuevas emisiones a 234 y 254 nm (debido al efecto estructural) y 495 nm (debido a defectos puntuales), el crecimiento de 340 nm y 400 nm, la reducción de la amplia banda 556-680 y la redefinición y aumento del pico del hierro a 710 nm.

**4.4. Albita transparente hidrotermal pegmatítica**

La figura 6 recoge los espectros de albita a 300 K y 50 K. El primero, a temperatura ambiente, muestra emisiones a 257 nm y 290 nm seguidas de una amplia banda de longitudes de onda largas donde se pueden apreciar las emisiones a 560 nm y 735 nm. A 50 K se crea un máximo nuevo a 400 nm de ~47.000 a.u. junto a un nuevo 340 nm de ~40.000 a.u., aparece el doblete de 237 y 257 nm, aumenta mucho el de 290 nm, dos hombros a 495 y 560 nm y se perfila la emisión a 750 nm.

**5. DISCUSIÓN**

Los dos picos de igual intensidad fotónica a 340 nm y 396 nm en el espectro IL de cuarzo rosa podrían explicarse mediante una estructura muy defectuosa con centros  $[AlO_4]^\ominus$  para las emisiones a 396 nm (10) y por mecanismos de estrés residual en la red de tetraedros de  $SiO_4$  para el primer pico por

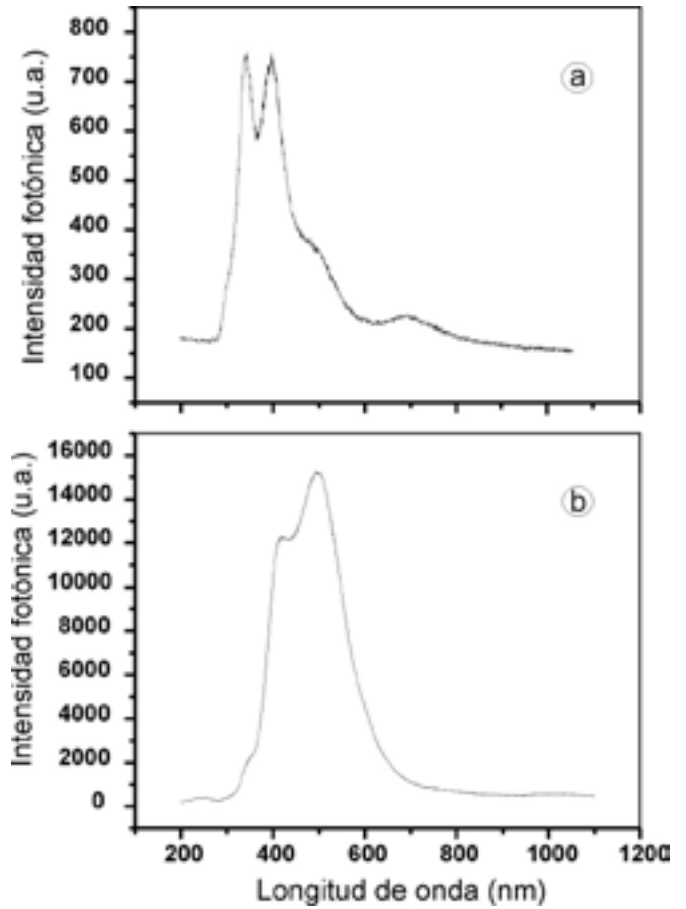


Figura 3.- Espectros ionoluminiscentes de cuarzo rosa de Oliva de Plasencia (Cáceres): (a) a temperatura ambiente muestra dos picos a 340 nm y 396 nm, (b) a 40 grados Kelvin la intensidad se multiplica por 20 y aparece el pico máximo a 496 nm.

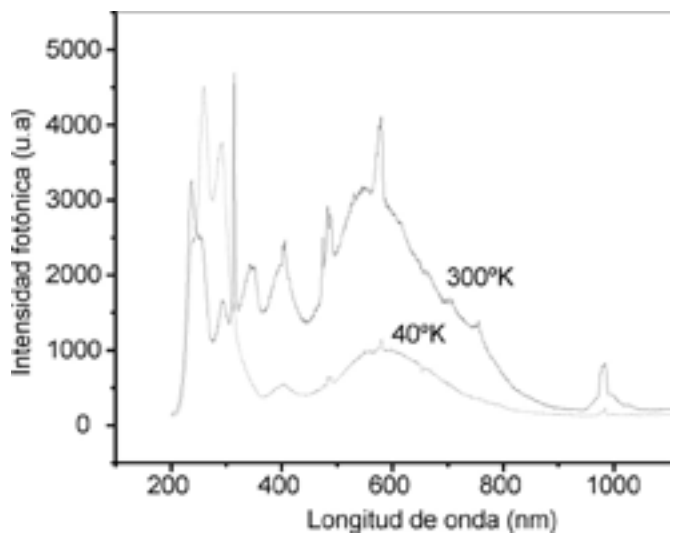


Figura 4.- Espectros ionoluminiscentes de circón pegmatítico de Brasil a 300 K y a 40 K

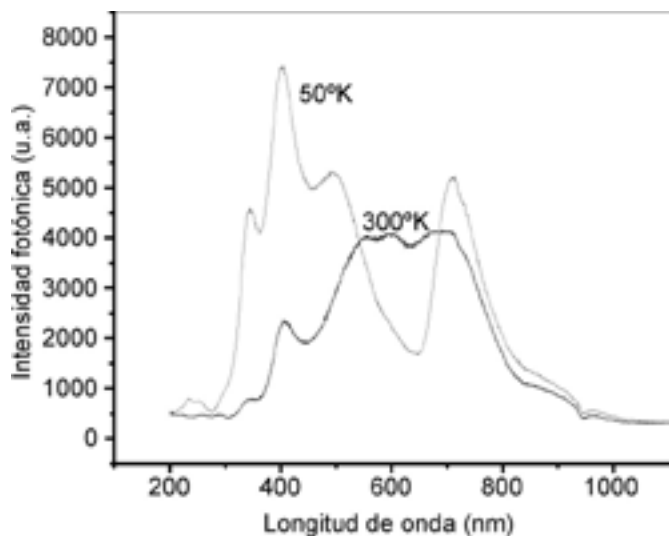


Figura 5.- Espectros ionoluminiscentes de microclina de Zarzalejo (Madrid) a 300 K y a 50 K

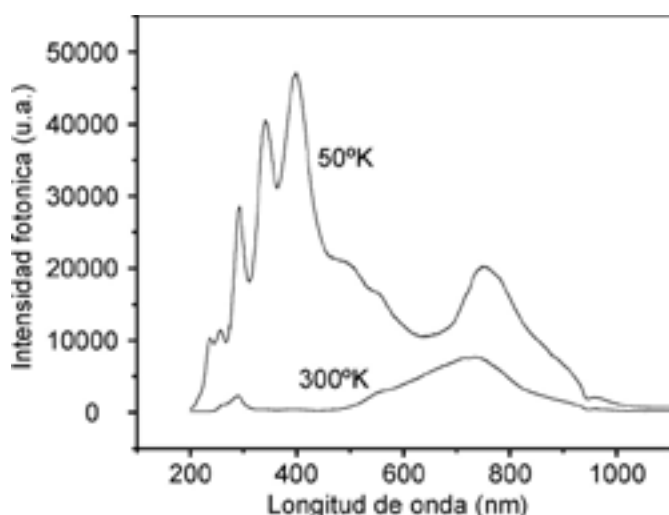


Figura 6.- Espectros ionoluminiscentes de albita de Minas Geraes (Brasil) a 300 K y a 50 K

tratarse de un tipo geológico de cuarzo tectonizado. Los otros dos picos de menor intensidad a 500 nm y 690 nm corresponderían respectivamente a defectos  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en posiciones tetraédricas. A 40 K, el gran crecimiento de todo el espectro, la aparición del par a 235 nm y 256 nm, el limitado crecimiento del pico 345 nm, el crecimiento y desplazamiento espectral del pico 419 nm y el fuerte crecimiento del pico de manganeso (496 nm) apuntan hacia mecanismos de estrés para todo el espectro y atribución de la coloración rosa a centros de  $Mn^{2+}$  en lugar de las agujas de dumortierita detectadas por SEM en esta misma muestra (4).

De forma muy diferente a lo observado en tectosilicatos (cuarzo y feldspatos), el circón presenta menor estrés a 40 K que a temperatura ambiente, con menor aumento de los picos de la región espectral UV (259 y 290 nm). Este hecho podría explicarse por tratarse de un tipo muy diferente de estructura

(nesosilicato) que admite mejor tierras raras. La desaparición del pico 340 nm a 40 K es exactamente contraria al caso de los tectosilicatos donde siempre se crea o aumenta bajando la temperatura. El espectro criogénico de IL perfila perfectamente las emisiones de  $Dy^{3+}$  a 314 nm, 486 nm y 578 nm como activador más frecuente en circones naturales (6-7). Otras emisiones con más difícil asignación de defecto asociado son las azules a 400 nm, porque coinciden con los centros  $[AlO_4]^-$  de los tectosilicatos, así como el grupo UV 290 nm, 236 nm y 259 nm que aumenta por estrés termal y que parece relacionado con la propia red silicatada.

La aparición del pico a 340 nm a temperatura ambiente, es privativa de feldspatos con maclado en tartán (8), sin embargo, todos ellos parecen mostrarlo a temperaturas criogénicas. En la región espectral UV-azul, la presencia criogénica del par 234 y 254 nm y más el crecimiento de las emisiones 340 nm y 400 nm, apunta hacia mecanismos de estrés en redes silicatadas. La redefinición criogénica del pico 495 nm asignado a centros de  $Mn^{2+}$  y 710 nm a centros  $Fe^{3+}$ , está bien documentada desde los primeros trabajos sobre luminiscencia de feldspatos (11). Los espectros IL de la albita son muy parecidos a los de la microclina con la única diferencia del pico a 290 nm atribuible a fases sódicas (8). Sin embargo es importante señalar el fuerte aumento del espectro criogénico en general y de los picos UV-azules en particular, es decir 237 y 257 nm, 290 nm, 340 nm y 400 nm, ya que la albita tiene un estrés espontáneo muy elevado (9).

## 6. CONCLUSIONES

El flujo de iones ligeros  $H^+$  acelerado a energías de mega-electrón-voltios penetra varias micras en estructuras silicatadas emitiendo un espectro luminiscente de elevada eficiencia cuántica que proporciona valiosa información sobre defectos estructurales (ionoluminiscencia). La utilización de varias especies iónicas y diferentes energías permite controlar profundidad, ionización y daño en la estructura de los materiales. A temperaturas criogénicas se aprecia un crecimiento generalizado de emisiones luminiscentes comunes en tectosilicatos en la región espectral ultravioleta-azul a ~240, ~260 nm, ~340 nm y ~400 nm frente a longitudes de onda más grandes y se interpreta por mecanismos de estrés en redes silicatadas. En el cuarzo rosa y en la microclina, la presencia de altas emisiones fotónicas a ~340 nm y ~400 nm en el espectro IL a temperatura ambiente podría explicarse mediante una estructura defectuosa con centros  $[AlO_4]^-$  para las emisiones a ~400 nm y por mecanismos de estrés residual en la red de tetraedros de  $SiO_4$  para las emisiones a ~340 nm. Ambas muestras están formadas en medios geológicos filonianos de elevado estrés tectónico. La explicación más plausible para la coloración rosa es mediante centros de  $Mn^{2+}$  y/o  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en una estructura fuertemente estresada y defectuosa. Esta hipótesis está inferida por el gran crecimiento del pico de manganeso (496 nm) en un marco de crecimientos de picos UV-azules por estrés criogénico. El nesosilicato circón presenta similitudes con los otros tectosilicatos por ejemplo crecimientos criogénicos de los picos UV-azul y presencia de picos ~240, ~260, ~340 y ~400 nm y también presenta diferencias como reducciones criogénicas de los picos ~240 y 340 nm, atribuibles a su gran diferencia estructural, y a la presencia de centros de  $Dy^{3+}$  a 314 nm, 486 nm y 578 nm.

## 7. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por NERC-UK (AAF y PDT) y por la CICYT (VC) (proyecto BFM2002-00048), por una beca de movilidad de investigadores del Ministerio de Educación y Cultura Español (JGG) y por otra de la Royal Society of London y el Consejo Científico y Tecnológico de Turquía (TUBITAK) (NC).

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. K.G. Malmqvist. «Ion beam induced luminescence» *Solid State Phenom* 63[4] 147-150 (1998)
2. R.J. Brooks, D.E. Hole, P.D. Townsend «Ion beam induced luminescence of materials» *Nucl Instrum Meth B* 190, 136-140 (2002).
3. A.A. Finch, D.E. Hole, P.D. Townsend (2003) «Orientation dependence of luminescence in plagioclase» *Phys Chem Mineral* 30 [6] 373-381 (2003).
4. J.S. Goreva, C. Ma, G.R. Rossman «Fibrous nanoinclusions in massive rose quartz: The origin of rose coloration» *American Miner* 86 [4] 466-472 (2001).
5. R.J. Brooks, A.A. Finch, D.E. Hole, Townsend P.D. «The red to near-infrared luminescence in alkali feldspar». *Contrib Mineral Petrol* 143 [4] 484-494 (2002)
6. P. Iacconi «Thermoluminescence of zircon». *Scanning Microscopy Supplement* 9, 13-34 (1995).
7. T. Karali, N. Can, P.D. Townsend, A.P. Rowlands, J.M. Hanchar «Radioluminescence and thermoluminescence of rare earth element and phosphorus-doped zircon» *American Miner* 85 [5-6] 668-681 (2000).
8. J. García-Guinea, H.M. Rendell, L. Sanchez-Muñoz «Luminescence spectra of alkali feldspars: some relationships between structural features and luminescence emission». *Radiat Protect Dosim* 66[1-4] 395-398 (1996).
9. E. Salje, B. Guttler, C. Ormerod «Determination of the degree of Al, Si order QOD in kinetically disordered albite using hard mode infrared-spectroscopy» *Phys. Chem. Miner.* 16 [6] 576-581 (1989).
10. M. Martini, A. Paleari, G. Spinolo A. Vedda «Role of [AlO<sub>4</sub>]<sup>o</sup> centers in the 380-nm thermoluminescence of Quartz». *Phys Rev B* 52[1] 138-142 (1995)
11. D.J. Telfer, G. Walker «Ligand Field Bands of Mn<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Luminescence Centres and their site occupancy in plagioclase feldspars» *Modern Geol* 6 199-210 (1978)

Recibido: 28.10.03

Aceptado: 21.04.04

