



UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

GESTIÓN DE BIBLIOTECAS

CARTA DE AUTORIZACIÓN

**CÓDIGO**

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 2

Neiva, 05 de noviembre de 2024

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

Heider Fabian Dussan Cerquera, con C.C. No. 1075294748,

Autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado o _____

Titulado: Síntesis y caracterización estructural del sistema MgB₂O₄ dopado con Ce³⁺ y co-dopado con Li⁺ mediante el método de Rietveld

presentado y aprobado en el año 2024 como requisito para optar al título de físico;

Autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que, con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permite la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que, de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores”, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Vigilada Mineducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
GESTIÓN DE BIBLIOTECAS

CARTA DE AUTORIZACIÓN



CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 2
--------	--------------	---------	---	----------	------	--------	--------

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma:

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: _____

Vigilada Mineducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
GESTIÓN DE BIBLIOTECAS

DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 4
--------	--------------	---------	---	----------	------	--------	--------

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: Síntesis y caracterización estructural del sistema MgB₂O₄ dopado con Ce³⁺ y co-dopado con Li⁺ mediante el método de Rietveld

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Dussan Cerquera	Heider Fabian

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Rivera Barrera	Gerardo

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Rivera Barrera	Gerardo

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Físico

FACULTAD: Ciencias Exactas y Naturales

PROGRAMA O POSGRADO: Física

CIUDAD: Neiva

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2024 **NÚMERO DE PÁGINAS:** 44

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas Fotografías Grabaciones en discos Ilustraciones en general Grabados
Láminas Litografías Mapas Música impresa Planos Retratos Sin ilustraciones Tablas o Cuadros

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento: No

MATERIAL ANEXO: No

Vigilada Mineducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 4
--------	--------------	---------	---	----------	------	--------	--------

PREMIO O DISTINCIÓN (*En caso de ser LAUREADAS o Meritoria*):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. dopado	doped	6. Cerio	cerium
2. co-dopado	co-doped	7. Cúbica	cubic
3. sólido	solid	8. iones	ions
4. cristalina	crystalline	9. Litio	lithium
5. refinamiento	refinement	10. Estequiométrica	stoichiometric

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

Este proyecto de investigación tiene como objetivo principal sintetizar y caracterizar una estructural matricial para un sistema MgB₂O₄, dopado con Ce³⁺ y co-dopado con Li⁺ en el sistema cristalino MgB₂O₄ mediante la síntesis en estado sólido y la caracterización estructural utilizando la técnica de Difractometría de Rayos X (DRX) y el Método de Rietveld.

Se logró sintetizar el sistema matricial MgB₂O₄:Ce³⁺ y MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ con sus debidas concentraciones. Los análisis de DRX confirmaron la naturaleza cristalina cúbica tipo espinela para la matriz, con algunas modificaciones en la estructura debido a la incorporación del Ce³⁺ y el Li⁺ como dopante y co-dopante. El tratamiento térmico fue clave para la obtención de una cristalinidad, con una temperatura de 900 °C durante 7 horas para el material obtenido y sintetizado, seguido de un proceso de calcinación de 30 minutos para las matrices MgB₂O₄:Ce³⁺ y MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺.

El sistema MgB₂O₄Ce0.5% presentó una mayor cristalinidad en comparación con la matriz MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺, que mostró un aumento del FWHM (ancho a media altura), lo que sugiere que al introducir 0.1% en masa de Li⁺ generó un aumento de la intensidad de algunos picos, lo que refleja la modificación estructural y el impacto de los dopantes en la matriz de MgB₂O₄. De acuerdo con la caracterización del material MgB₂O₄ se pudo evidenciar que el dopaje con Ce³⁺ y el co-dopaje con Li⁺ afectan la estructura cristalina, modificando la cristalinidad y las propiedades físicas del material.



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO

AP-BIB-FO-07

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

3 de 4

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

The main objective of this research project was to synthesize and characterize a matrix structure for MgB₂O₄ system, doped with Ce³⁺ and co-doped with Li in the MgB₂O₄ crystalline system by means of solid-state synthesis and structural characterization using the X-ray diffractometry (XRD) technique and the Rietveld method. The pure MgB₂O₄ matrix system, MgB₂O₄:Ce³⁺ and MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ were synthesized with their corresponding concentrations. The XRD analyses confirmed the cubic spinel-type crystalline nature for the pure matrix, with some modifications in the structure due to the incorporation of Ce³⁺ and Li⁺ as dopant and co-dopant. Thermal treatment was key to obtain good crystallinity, with a temperature of 900 °C for 7 hours for the pure material, followed by a 30-minute calcination process for the MgB₂O₄:Ce³⁺ and MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ matrices. The MgB₂O₄Ce0.5% system presented a higher crystallinity compared to the MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ matrix, which showed an increase in FWHM (width at half height), suggesting that introducing 0.1 mass% of Li⁺ generated an increase in the intensity of some peaks, reflecting the structural modification and the impact of the dopants in the MgB₂O₄ matrix. According to the characterization of the MgB₂O₄ material, it was possible to show that doping with Ce³⁺ and co-doping with Li⁺ affect the crystalline structure, modifying the crystallinity and physical properties of the material.



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	4 de 4
--------	--------------	---------	---	----------	------	--------	--------

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Presidente Jurado:

Firma:

Nombre Jurado: Gonzalo Pedraza Guerrero

Firma:

Nombre Jurado: Diego Alejandro Rasero Causil

Diego A. Rasero

Firma:



UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
PROGRAMA DE FÍSICA

**Síntesis y caracterización estructural del sistema MgB₂O₄
dopado con Ce³⁺ y co-dopado con Li⁺ mediante el
método de Rietveld**

Trabajo de Grado

Desarrollado por: **Heider Fabian Dussan Cerquera**

Código: **20152139762**

Director: **PhD. Gerardo Rivera Barrera**

Área: **Física del estado sólido**

Neiva – Huila

22 de octubre 2024



DEDICATORIA

A mis padres que me han apoyado y alentado incondicionalmente en este proceso académico, a mi hermano que siempre me inspiró hacer el mejor, a mis profesores que me incentivaron y alimentaron mi conocimiento, además mi formación integral. A mis compañeros de estudio con los cuales pude compartir momentos muy agradables en este proceso, pero en especial a mi amigo Jhonatan con el cual conformamos un gran equipo de estudio y de experiencias de vida.



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la vida por permitirme culminar este proyecto académico, a mis padres que confiaron y me alentaron en este proceso, agradezco a mi director de tesis el PhD. Gerardo Rivera Barrera por su constante acompañamiento y asesoría, Así mismo al MSc. Gonzalo Pedraza por convertirse en un orientador extra en mi proceso académico, a la profesional de apoyo de jefatura Sandra Tovar quien con su experiencia, cariño y apoyo, me protegió convirtiéndose en otra madre para mí, a la Universidad Surcolombiana por haberme permitido culminar esta parte de mi proyecto de vida.



RESUMEN

Este proyecto de investigación tiene como objetivo principal sintetizar y caracterizar una estructural matricial para un sistema MgB_2O_4 , dopado con Ce^{3+} y co-dopado con Li^+ en el sistema cristalino MgB_2O_4 mediante la síntesis en estado sólido y la caracterización estructural utilizando la técnica de Difractometría de Rayos X (DRX) y el Método de Rietveld.

Se logró sintetizar el sistema matricial $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Li}^+$ con sus debidas concentraciones. Los análisis de DRX confirmaron la naturaleza cristalina cúbica tipo espinela para la matriz, con algunas modificaciones en la estructura debido a la incorporación del Ce^{3+} y el Li^+ como dopante y co-dopante. El tratamiento térmico fue clave para la obtención de una cristalinidad, con una temperatura de 900 °C durante 7 horas para el material obtenido y sintetizado, seguido de un proceso de calcinación de 30 minutos para las matrices $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Li}^+$.

El sistema $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{Ce}0.5\%$ presentó una mayor cristalinidad en comparación con la matriz $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Li}^+$, que mostró un aumento del FWHM (ancho a media altura), lo que sugiere que al introducir 0.1% en masa de Li^+ generó un aumento de la intensidad de algunos picos, lo que refleja la modificación estructural y el impacto de los dopantes en la matriz de MgB_2O_4 . De acuerdo con la caracterización del material MgB_2O_4 se pudo evidenciar que el dopaje con Ce^{3+} y el co-dopaje con Li^+ afectan la estructura cristalina, modificando la cristalinidad y las propiedades físicas del material.



ABSTRACT

The main objective of this research project was to synthesize and characterize a matrix structure for MgB₂O₄ system, doped with Ce³⁺ and co-doped with Li in the MgB₂O₄ crystalline system by means of solid-state synthesis and structural characterization using the X-ray diffractometry (XRD) technique and the Rietveld method. The pure MgB₂O₄ matrix system, MgB₂O₄:Ce³⁺ and MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ were synthesized with their corresponding concentrations. The XRD analyses confirmed the cubic spinel-type crystalline nature for the pure matrix, with some modifications in the structure due to the incorporation of Ce³⁺ and Li⁺ as dopant and co-dopant. Thermal treatment was key to obtain good crystallinity, with a temperature of 900 °C for 7 hours for the pure material, followed by a 30-minute calcination process for the MgB₂O₄:Ce³⁺ and MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ matrices. The MgB₂O₄Ce0.5% system presented a higher crystallinity compared to the MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ matrix, which showed an increase in FWHM (width at half height), suggesting that introducing 0.1 mass% of Li⁺ generated an increase in the intensity of some peaks, reflecting the structural modification and the impact of the dopants in the MgB₂O₄ matrix. According to the characterization of the MgB₂O₄ material, it was possible to show that doping with Ce³⁺ and co-doping with Li⁺ affect the crystalline structure, modifying the crystallinity and physical properties of the material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Predominio de los principales tipos de interacción entre fotones y materia en función de la energía del fotón y el número atómico del material (Adaptado de KNOL, 2011).	6
Figura 2: Estructura cristalina de la sal de mesa (NaCl). (BLEICHER, 2000).	6
Figura 3: Celda unidad de la espinela.	7
Figura 4: Subunidades que componen la celda unidad de la espinela.	8
Figura 5: Estructura cristalina de MgB ₄ O ₇ o SrB ₄ O ₇ . Cada átomo de boro está coordinado por 3 o 4 átomos de oxígeno.	9
Figura 6: Modelo ilustrativo de la ley de Bragg (BLEICHER et al., 2000).	10
Figura 7: Polvo obtenido tras la homogeneización manual de los reactivos de partida, MgO y H ₃ BO ₃ , y dopante Ce ₂ O ₃ .	22
Figura 8: Horno utilizado para calcinación, sinterización y tratamientos térmicos para reutilización de compuestos. MFR-2016.	22
Figura 9: Patrones de difracción de Rayos-X de las muestras MgB ₂ O ₄ :Ce ³⁺ y MgB ₂ O ₄ :Ce ³⁺ :Li ⁺	24
Figura 10: Patrones de difracción de Rayos-X de las muestras MgB ₂ O ₄ :Ce ³⁺ y MgB ₂ O ₄ :Ce ³⁺ :Li ⁺	25
Figura 11: a) Refinamiento Rietveld del MgB ₂ O ₄ :Ce ³⁺ :Li ⁺ b) Lista Patrón del CaF ₂ (Fluoruro de calcio) con mayor porcentaje en peso (w%).	26
Figura 12: a) Refinamiento Rietveld del MgB ₂ O ₄ :Ce ³⁺ b) Lista Patrón del NaCl (Cloruro de Sodio) con mayor porcentaje en peso (w%) cuantificado.	27



LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Marca y grado de pureza de reactivos, dopante y co-dopante utilizados para la producción de MgB₂O₄ **21**

Tabla 2: Materiales producidos en el presente trabajo y su respectivo porcentaje de dopante y co-dopante. **22**

Tabla 3: Lista de Picos representativos de las muestras MgB₂O₄:Ce³⁺ y MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ **28**



CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVO GENERAL	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	4
3.1. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA ...	4
3.2. RED CRISTALINA	5
3.3. ESTRUCTURA ESPINELA	6
3.4. DEFECTOS EN SÓLIDOS	7
3.5. CRISTAL DE BORATO DE MAGNESIO	8
3.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	9
3.7. MÉTODO DE RIETVELD	10
3.7.1. CALCULO DE LA INTENSIDAD DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS – X	11
3.7.2. CÁLCULO DEL FACTOR DE ESTRUCTURA	11
3.7.3. FUNCIONES PARA MODELAR EL PERfil DE UN PICO DE DIFRACCIÓN	12
3.7.4. MODELO DEL FONDO DE UN PATRÓN DE DIFRACCIÓN	15
3.7.5. CRITERIOS DE AJUSTE PARA EL REFINAMIENTO	16
3.7.6. REQUISITOS PARA EL USO DEL MÉTODO RIETVELD ..	18
3.7.7. APLICACIONES	18
3.8. SOFTWARE XPERT HIGHSCORE PLUS	19
4. METODOLOGÍA	20
5. RESULTADOS	23
5.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS	23
6. CONCLUSIONES	29
6.1. PRINCIPALES CONCLUSIONES	29
6.2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	30
BIBLIOGRAFÍA	31



1. INTRODUCCIÓN

En este proyecto de grado se desea sintetizar el sistema MgB_2O_4 dopado con Ce^{3+} y co-dopado con Li^+ mediante métodos de síntesis en estado sólido, a su vez caracterizar la estructura cristalina del material resultante utilizando la técnica de DRX, también evaluar el impacto del dopaje y co-dopaje en las propiedades estructurales y cristalinas del MgB_2O_4 e implementar el método de Rietveld para realizar un refinamiento estructural cuantitativo.

El óxido de cerio presenta organización cúbica tipo fluorita con vacantes de oxígeno y proporción variable de iones Ce^{3+} y Ce^{4+} en superficie, que varía en función del entorno, confiriéndole propiedades catalíticas únicas. El MgB_2O_4 fue dopado con iones de tierras raras cerio Ce en forma de carbonato (Ce_2O_3) y también se codopo con un metal alcalino Li en forma de carbonato de litio (Li_2CO_3). Para preparar las muestras de MgB_2O_4 , $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}_{0.5\%}$ y $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}_{0.5\%}\text{Li}_{0.1\%}$ se siguió los resultados obtenidos por la proporción estequiométrica del material, además de los reactivos de partida MgO y H_3BO_3 , donde se utilizó el dopante Ce_2O_3 en la proporción de 0.5% de la masa total del compuesto.

La síntesis en estado sólido es otra ruta alternativa para producir cristales sólidos, a partir de la mezcla de reactivos y dopantes, con formación del compuesto a altas temperaturas. El proceso es más simple en comparación con la precipitación y la combustión, ya que no requiere la adición de agentes que ayuden en la reacción de formación del compuesto, pero requiere el uso de altas temperaturas y largos períodos de calcinación. Por ejemplo, la formación de triborato de litio (LiB_3O_5) ocurre a partir de una calcinación a 750 °C durante 14 horas y una segunda calcinación a 710 °C durante 4 horas (Pekpak et al., 2010)(Subanakov et al., 2014).

La calcinación de los compuestos se produce, la mayor parte del tiempo, en una mufla a 900 °C durante 7 horas, Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron con muestras en polvo.

La comparación entre los dos materiales se enfoca en el ancho a media altura (FWHM - Full Width at Half Maximum) de los picos, lo que proporciona información sobre el tamaño de los cristales, donde el **FWHM** indica la amplitud del pico en su mitad de máxima intensidad.

El documento se encuentra distribuido de la siguiente manera:

- Capítulo 2 presentación de objetivos.
- Capítulo 3 fundamentación teórica importante como base del desarrollo del proyecto.
- Capítulo 4 metodología la cual es necesaria para la construcción del material.
- Capítulo 5 presentación de resultados y análisis de las muestras.
- Capítulo 6 conclusiones y recomendaciones finales del proyecto.



2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia del dopaje con Ce^{3+} y el co-dopado con Li^+ en el sistema cristalino MgB_2O_4 a través de la síntesis de estado sólido y la caracterización estructural utilizando la técnica de Difractometría de Rayos X (DRX) con el Método de Rietveld con el fin de comprender las propiedades cristalinas y físicas del material.

2.2.OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ❖ Sintetizar el sistema MgB_2O_4 dopado con Ce^{3+} y co-dopado con Li^+ mediante el método de síntesis en estado sólido.
- ❖ Caracterizar la estructura cristalina del material resultante utilizando la técnica de DRX.
- ❖ Evaluar el impacto del dopaje y co-dopaje en las propiedades estructurales y cristalinas del MgB_2O_4 .
- ❖ Implementar el método de Rietveld para realizar un refinamiento estructural cuantitativo.



3. FUNDAMENTACIÓN TEORICA

3.1. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

La radiación ionizante es cualquier radiación, con o sin masa en reposo, capaz de arrancar electrones de los orbitales de átomos o moléculas. (Yoshimura, 2009). Los electrones adquieren suficiente energía para moverse a través de la materia y pueden interactuar con otros electrones o núcleos, dando como resultado la creación de átomos cargados llamados iones. Si la energía depositada por la radiación es baja, incapaz de arrancar electrones y provocar ionización, se clasifica como radiación no ionizante.

La radiación, al entrar en contacto con la materia, puede inducir directa o indirectamente la ionización. Las partículas cargadas (electrones, protones, partículas alfa y fragmentos de fisión) actúan a través de sus campos eléctricos transfiriendo energía a muchos átomos simultáneamente y por eso se denominan radiaciones ionizantes directas.

Los neutrones y la radiación electromagnética (radiación X y gamma) se denominan radiaciones ionizantes indirectas porque no tienen carga eléctrica e interactúan individualmente. Los neutrones actúan sobre los protones y neutrones en los núcleos atómicos a través de la fuerza nuclear fuerte. En el caso de los fotones, la interacción se produce mediante la acción de campos electromagnéticos que actúan sobre las partículas cargadas del medio, pudiendo producirse diversos efectos.

El efecto fotoeléctrico se caracteriza por la transferencia total de energía, procedente de los fotones, a un único electrón orbital, el cual, al ganar energía, es expulsado con una determinada energía cinética K. La vacante que deja el electrón expulsado es ocupada por un electrón de una capa más energética. En esta transición, el exceso de energía se libera en forma de radiación X característica de los electrones Auger. (Scaff, 1997).

El efecto de producción del par electrón-positrón consiste en interacciones de un fotón con el campo eléctrico del núcleo, en el que toda la energía del fotón se transfiere al núcleo que genera dos partículas: un electrón y un positrón. Para que se produzca la producción de pares, la energía necesaria del fotón debe ser de al menos 1,022 MeV (equivalente a dos masas en reposo del electrón) de modo que toda su energía se convierta en masa en reposo y energía cinética del par (Yoshimura, 2009).

Desde el punto de vista de las probabilidades de aparición, la Figura 1 muestra que, para elementos químicos con números atómicos altos, el efecto fotoeléctrico es más probable para energías bajas y la producción de pares para energías altas. (Yoshimura, 2009).

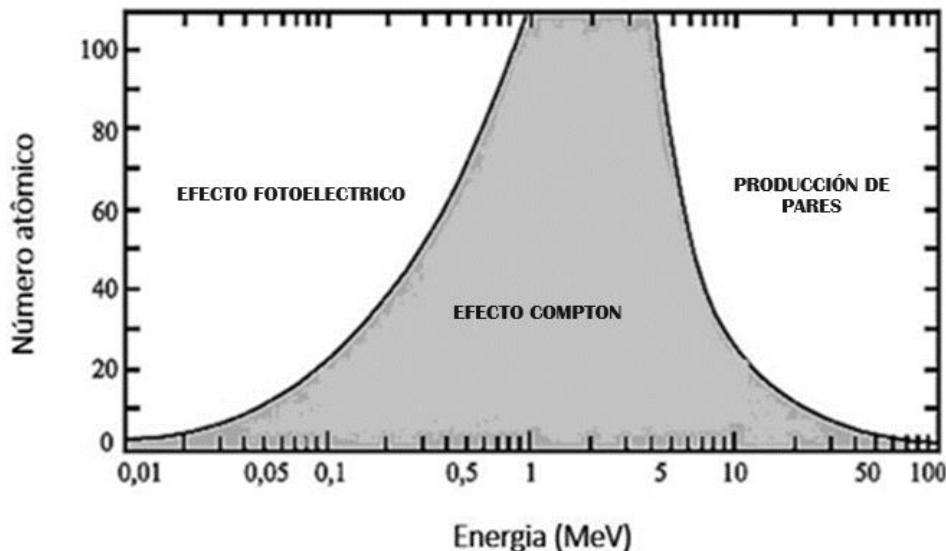


Figura 1: Predominio de los principales tipos de interacción entre fotones y materia en función de la energía del fotón y el número atómico del material (Adaptado de Knol, 2011).

3.2. RED CRISTALINA

Los cristales son disposiciones atómicas o moleculares cuya estructura se repite en forma periódica tridimensional, formando así una red cristalina. Un ejemplo sencillo es la sal de mesa, NaCl, cuya estructura consta de átomos de sodio y cloro dispuestos de tal manera que un átomo de sodio siempre tendrá átomos de cloro como vecinos y viceversa, como se muestra en la Figura 2. Sin embargo, en la práctica, una disposición cristalina perfecta es un concepto hipotético, ya que existe una amplia variedad de defectos cristalográficos, es decir, imperfecciones geométricas en la disposición regular de los átomos en un sólido cristalino.

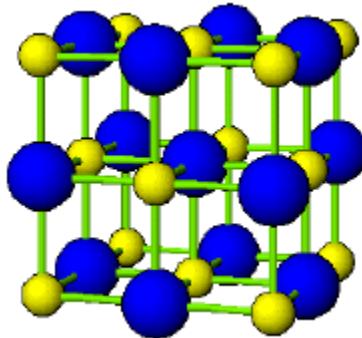


Figura 2: Estructura cristalina de la sal de mesa (NaCl). (Bleicher, 2000)

En una red cristalina ideal, los electrones están sujetos a un potencial periódico asociado con el campo eléctrico de la disposición regular de los iones en la red. Así, los niveles de energía de los iones en la red se pueden calcular, en principio, utilizando la ecuación de Schrödinger que, para un potencial periódico, da lugar a las bandas de energía de un sólido. (Kittel, 1996). Las bandas de energía se forman a partir de niveles de energía discretos de átomos aislados, que cuando se juntan se despliegan en niveles $(2\ell + 1)N$, donde N es el número de átomos en el cristal y $(2\ell + 1)$ es la degeneración del orbital de cada nivel, formando así una distribución casi continua de niveles de energía a lo largo del sólido, denominadas bandas de energía (Yukihara et al, 2011).

3.3. ESTRUCTURA ESPINELA

El término espinela data de la antigüedad, y originalmente se refería a las gemas rojas empleadas en joyería (espinela MgAl₂O₄). El origen del nombre puede derivar del latín spina, que significa “pequeña lanza”, en referencia a las formas agudas de los cristales. La lista de espinelas es muy amplia y presentan multitud de aplicaciones, que abarcan desde materiales refractarios hasta superconductores.(Sickafus, K. et al, 1999).

Las espinelas forman un amplio grupo de cristales inorgánicos cuya estructura está relacionada con la del propio mineral MgAl₂O₄. La fórmula general de las espinelas es AB₂X₄. La estructura cristalina de la espinela fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915. La mayoría de los compuestos tipo espinela pertenecen al grupo espacial Fd3m. Esta estructura de espinela se basa en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de oxígenos, donde los huecos octaédricos y tetraédricos están parcialmente ocupados. (Verwey, E. et al, 1947).

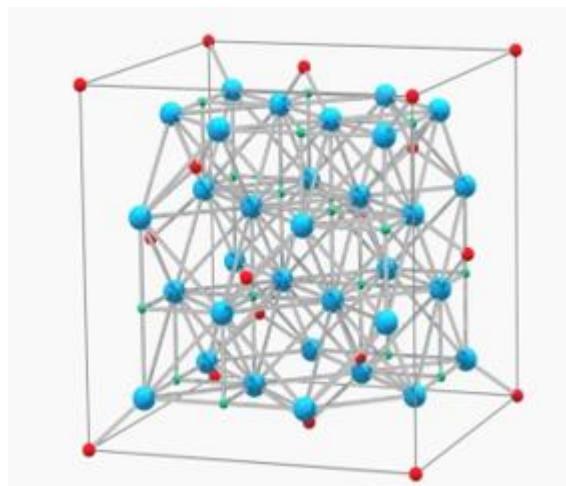


Figura 3: Celda unidad de la espinela.

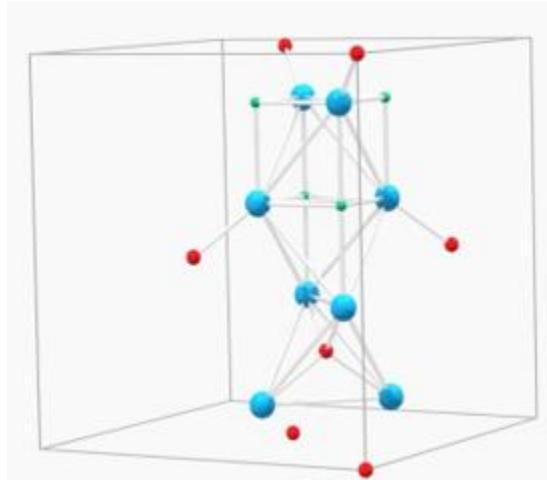


Figura 4: Subunidades que componen la celda unidad de la espinela.

En las figuras 3 y 4 se puede observar como la celda unidad está formada por ocho subunidades moleculares tipo AB_2X_4 con diferente estructura.

3.4. DEFECTOS EN SÓLIDOS

Los defectos pueden interpretarse como cualquier cambio que rompa la periodicidad de la red cristalina. Estas irregularidades alteran directamente varias propiedades de los materiales, lo que, a su vez, proporciona diversas aplicaciones tecnológicas para materiales y dispositivos, con características específicas que no se dan en cristales perfectos. (Santos, 2014).

Un defecto causado en una pequeña región de los sitios atómicos de la estructura del material se denomina defecto puntual. Los defectos puntuales se clasifican en defectos intrínsecos y defectos extrínsecos.

Los defectos intrínsecos son defectos formados únicamente con los átomos o iones que forman la red cristalina. Ejemplos de defectos intrínsecos son las vacantes (falta de átomos en una ubicación regular en la red cristalina); iones intersticiales (iones que ocupan posiciones en sitios que no forman parte de la red); anti-sitios (iones en sitios intercambiados).

Los defectos extrínsecos son imperfecciones provocadas por la incorporación de iones que no forman parte del cristal y que entran en algún lugar de la red. Estos iones se llaman dopantes o impurezas. Estos dopantes generan niveles de energía dentro de la banda prohibida, atrapando cargas que darán lugar a las emisiones luminiscentes del material.

3.5. CRISTALES DE BORATO DE MAGNESIO

El borato de magnesio, también descrito como tetraborato de magnesio o en todas sus configuraciones, es uno de los minerales de mayor interés para la industria cerámica. El boro y sus compuestos tienen una amplia gama de aplicaciones, que van desde la producción de fibras y vidrio hasta fines nucleares.

La abundancia de boratos, tanto sintéticos como naturales, está relacionada con la capacidad del boro para formar enlaces boro-oxígeno, formando así grandes cadenas de compuestos moleculares. (Chung, 2010). La estructura cristalina de los boratos está compuesta por bloques unitarios de BO_3 (trigonal plano) y BO_4 (tetraédrico), de modo que los bloques pueden condensarse, a través de átomos de oxígeno, formando cadenas tridimensionales de grupos aniónicos de mayor rigidez. (Chung, 2010). La estructura cristalina del tetraborato de estroncio ($\text{Sr B}_4\text{O}_7$) o MgB_4O_7 se muestra en la Figura 4, donde se puede observar que los átomos de boro están coordinados por 3 o 4 átomos de oxígeno.

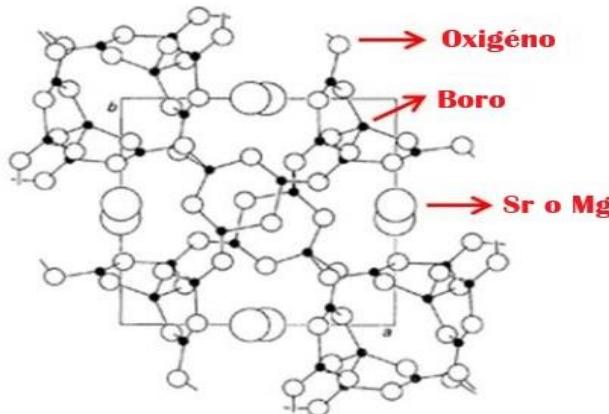


Figura 5: Estructura cristalina de MgB_4O_7 o SrB_4O_7 . Cada átomo de boro está coordinado por 3 o 4 átomos de oxígeno.

De la familia de los boratos, los más aplicados en dosimetría son: el tetraborato de magnesio (MgB_4O_7), borato de bario (BaB_2O_4), tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) y triborato de litio (LiB_3O_5). (Pekpak et al., 2010) (Anihia et al., 2011). Sin embargo, el tetraborato de magnesio destaca por no ser higroscópico, lo que facilita la producción y manipulación del material cuando se utiliza como dosímetro.

Aunque el MgB_4O_7 es un material con excelentes propiedades para la dosimetría TL, existen pocos modelos que describan el proceso de captura y recombinación de carga, que dan lugar a emisiones luminiscentes en la matriz. Porwal propuso el primer modelo para describir dicho proceso en una matriz de MgB_4O_7 pura y para el $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$. (Porwal et al. 2005).

3.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La Difractometría de rayos X es una técnica fundamental para identificar y analizar la microestructura de sólidos y moléculas, ya que permite obtener información como la geometría de la red cristalina, orientación de un cristal e identificación de la formación o no de fases cristalinas.

Cada compuesto cristalino tiene un difractograma característico. A través de comparaciones con estándares existentes, disponibles a través de bases de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD), se identifican las fases cristalinas de cada compuesto.

Físicamente, la difracción de rayos X (DRX) resulta de un proceso en el que estos rayos son dispersados por los electrones de los átomos de la muestra, sin cambiar la longitud de onda (dispersión coherente), de modo que la radiación X incidente simplemente se redirige sin pérdida de fuentes de energía. (Ashcroft, N. et al. 1968).

En un material en el que los átomos están dispuestos en el espacio de manera periódica, característica de las estructuras cristalinas, el fenómeno de difracción de rayos X ocurre en las direcciones de dispersión que satisfacen la Ley de Bragg, es decir, de modo que hay la interferencia constructiva de ondas dispersas requiere que se cumpla la condición de Bragg.

$$\lambda n = 2d \sin\theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, n es un múltiplo entero de λ y d es la distancia entre los planos cristalinos. La diferencia de trayectoria de los rayos reflejados, a través de planos adyacentes, es el doble de la distancia $d \sin\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia y la interferencia constructiva de la radiación de planos sucesivos se produce cuando la diferencia de trayectoria es un número entero n de longitudes de onda λ de los rayos incidentes [Figura 6].

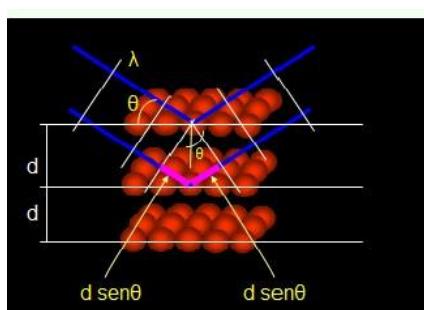


Figura 6: Modelo ilustrativo de la ley de Bragg (Bleicher et al., 2000).



El difractómetro consta básicamente de un tubo de rayos X, un porta muestras, donde incide la radiación, y un detector que capta la radiación X dispersada. El difractograma obtenido consiste en un registro de la intensidad de los rayos difractados versus el doble del ángulo de difracción (2θ), y los picos presentados en los difractogramas corresponden a la difracción del haz incidente por un determinado conjunto de planos cristalinos.

Los planos de difracción y sus respectivas distancias interplanares, así como las densidades de electrones en los átomos a lo largo de cada plano cristalino, son características específicas y únicas de cada sustancia cristalina, de modo que el patrón difractométrico obtenido equivale a una “impresión digital” del cristal.

3.7. MÉTODO DE RIETVELD

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados. (Young, R. 1995).

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (1)$$

En esta función, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente, W_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción. (Young, R. 1995).

El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación 1 no es lineal. (Young, R. 1995).

3.7.1. CALCULO DE LA INTENSIDAD DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS – X.

Rietveld sugirió la medición cuidadosa (muy lenta) de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas y vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromatitud del haz y absorción). (Young, R. 1995).

La intensidad de un pico de difracción de rayos-X se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (2)$$

Donde:

$Y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción

$y_{i,j}$ es la intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j

S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j

K_j representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j

$L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad

$F_{k,j}^2$ es el Factor de estructura de la fase j

$\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta K$ de la fase j

$P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria.

A = factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.

$y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

3.7.2. CÁLCULO DEL FACTOR DE ESTRUCTURA.

El factor de estructura nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unitaria. En el refinamiento Rietveld el factor de estructura se calcula con la siguiente fórmula:



$$F_k = \sum_j N_j F_j^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)][-M_j]} \quad (3)$$

Donde:

F_k es el factor de estructura

N_j es el sitio de ocupación de los átomos de la fase j que se encuentran en la unidad asimétrica.

F_j es el factor atómico de dispersión del átomo j.

h,k,l son los índices de Miller que producen la difracción

x_j, y_j, z_j son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

$$M_j = \frac{8\pi^2 \bar{u}_s^2 \operatorname{sen}^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{B_j \operatorname{sen}^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4)$$

\bar{u}_s^2 es el desplazamiento cuadrático medio del átomo j provocado por vibraciones térmicas.

$B_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2$ es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura.

3.7.3. FUNCIONES PARA MODELAR EL PERFIL DE UN PICO DE DIFRACCIÓN.

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. La forma de los picos observados en un patrón de difracción, la cual está determinada por la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas (slits), varía como una función de 2θ . (Young, R. 1995).

Algunas de las funciones que se utilizan para modelar el pico de difracción son las siguientes:

a) Gaussiana (G)

$$G = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right) \quad (5)$$



Donde:

H_k es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión.

$(2\theta_i - 2\theta_k)$ es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión.

b) Lorentziana (L)

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \frac{1}{[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}]} \quad (6)$$

Donde:

H_k es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión.

$(2\theta_i - 2\theta_k)$ es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión.

c) Pseudo-Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (7)$$

El modelo pseudo – Voigt está formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana. El parámetro $\eta = 0$ describe si la forma del pico del difracción es Gaussiana, $\eta = 1$ si es Lorentziana. Si el valor de η se encuentra entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas.

Las fórmulas del modelo pseudo-Voigt son:

$$\eta = N_A + N_B(2\theta) \quad N_A \text{ y } N_B \text{ son variables refinables} \quad (8)$$

$$H^2 = Utan^2\theta + Vtan\theta + W + \frac{I_G}{cos^2\theta} \quad (9)$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta_3)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$



$$\frac{H_l}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3 \quad (11)$$

Donde:

H es el ensanchamiento total del pico de difracción.

η es el parámetro de mezcla de la forma del pico de difracción y se obtiene al refinar NA y NB.

HG es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana.

HL es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Lorentziana.

El ensanchamiento total H se obtiene a través del refinamiento de U, V y W (ensanchamiento instrumental) e IG (ensanchamiento por tamaño de cristal).

d) Pseudo – Voigt modificada de Thompson – Cox – Hastings (TCHZ)

El modelo de Thompson – Cox – Hastings es una variante de la pseudo-Voigt, donde ambas utilizan la ecuación 7. La diferencia entre estas dos ecuaciones radica en la selección de cuales parámetros se refinan y cuales se calculan. En la pseudo – Voigt se refinan (η , H) y se calculan HG y HL y en la Thompson – Cox – Hastings (TCHZ) se refinan (HG , HL) y se calculan (η , H).

Las fórmulas del modelo TCHZ son:

$$H_G = Utan^2\theta + Vtan\theta + W + \frac{I_G}{cos^2\theta} \quad (12)$$

$$H_L = Xtan\theta + \frac{Y}{cos\theta} \quad (13)$$

$$H = (H_G^5 + 2.69269H_G^4H_L + 2.42843H_G^3H_L^2 + 4.47163H_G^2H_L^3 + 0.07842H_GH_L^4 + H_L^5)^{\frac{1}{5}} \quad (14)$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 [\frac{H_L}{H}]^2 + 0.11116 [\frac{H_L}{H}]^3 \quad (15)$$



donde H_G es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana, el cual se obtiene a través del refinamiento de U, V y W (ensanchamiento instrumental) e I_G (ensanchamiento por tamaño de cristal debido a la componente gaussiana).

H_L es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Lorentziana. Los términos de la ecuación 13 representan las contribuciones por microdeformaciones ($X \tan \theta$) y tamaño de cristal ($\frac{Y}{\cos \theta}$) originadas por el ensanchamiento lorentziano del pico de difracción. Estos valores se obtienen a través del refinamiento de X y Y.

H es el ensanchamiento total del pico de difracción originado por las contribuciones del ensanchamiento del pico de difracción debido a la componente gaussiana y Lorentziana respectivamente, η es el parámetro de mezcla de la componente gaussiana y Lorentziana de la forma del pico de difracción. (Young, R. 1995).

3.7.4. MODELO DEL FONDO DE UN PATRÓN DE DIFRACCIÓN.

El fondo puede tener diferentes orígenes, ya sea debido a la presencia de una fase amorfa en la muestra, a la fluorescencia producida por esta o bien es la señal del soporte. Por ello es importante el modelado de la intensidad del fondo y_{bi} , el cuál puede ser realizado de tres maneras: a) escribiendo manualmente una tabla que proporcione los valores del fondo durante cada paso, b) mediante una interpolación lineal entre puntos seleccionados del patrón de difracción, y c) utilización de una función que modele el fondo. En difractogramas en donde los picos de difracción están bien resueltos y se observa bien la línea base, el ajuste del fondo es relativamente fácil. Sin embargo, en difractogramas complejos en donde los picos de difracción no están bien resueltos, estos se confunden con la línea base del fondo por lo que es difícil estimar el fondo. Cuando se refina el fondo, se emplea una función, un polinomio que lo represente de la manera más precisa. El grado del polinomio puede incrementar de acuerdo con la complejidad del fondo; también aumenta el número de variables a refinar. La siguiente función es un ejemplo de un polinomio de quinto orden el cual se usa para el refinamiento del fondo. (Young, R. 1995).

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (16)$$

Donde:

y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i

B_m son las variables para refinar

$2\theta_i$ es un punto del patrón de difracción

BKPOS es el origen del polinomio.



3.7.5. CRITERIOS DE AJUSTE PARA EL REFINAMIENTO.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican al usuario el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así el usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuando se debe detener el refinamiento. (Young, R. 1995).

Los criterios de ajuste más utilizados son:

- a) El residuo del patrón pesado (R_{wp}). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^2 \quad (17)$$

Donde:

$y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i

$y_{i(calc)}$ es la intensidad calculada en el punto i

w_i es el peso asignado.

- b) El valor esperado (R_{exp}). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_{i(obs)}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Donde:

N es el número de datos observados

P el número de parámetros a refinar.

w_i es el peso asignado

$y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i

- c) El ajuste de “bondad” (χ^2). Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, R_{exp} podría ser muy pequeña y la χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobemente, R_{exp} podría ser grande y χ^2 podría ser menor que 1, el valor de χ^2 debe estar entre 1 a 1.3. El ajuste de “bondad” se define como;

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (19)$$

Donde:

R_{wp} es el residuo del patrón pesado.

R_{exp} es el residuo del valor esperado.

- d) Residuo del factor de Bragg (R_B). Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La fórmula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (20)$$

Donde:

$y_{k(obs)}$ es la intensidad observada de la k-ésima reflexión.

$y_{k(calc)}$ es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión.

Los valores del residuo, ya sea R_{wp} , R_{exp} , χ^2 o R_B son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo, pero no debe de ser sobre interpretado. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia.



2. No perder de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento.

Además de lo anterior, la estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como infrarrojo, Raman, microscopia, etc. (Young, R. 1995).

3.7.6. REQUISITOS PARA EL USO DEL MÉTODO RIETVELD.

Para poder aplicar el método Rietveld, se deben de tomar en cuenta los siguientes requisitos:

- Tener una muestra cristalina.
- Identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra.
- Contar con un programa (software) para realizar el refinamiento.
- Contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material: grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red, etc.
- Realizar una medición lenta de la muestra (tamaño de paso de 0.02 con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos dependiendo de la cristalinidad de la muestra y de la disposición de un difractómetro de rayos-X).
- Contar con la Función Instrumental del difractómetro de rayos-X.

3.7.7. APPLICACIONES.

El método Rietveld es una herramienta poderosa que permite obtener parámetros estructurales del patrón de difracción. Algunas de las aplicaciones del método Rietveld son:

- Refinamiento de las coordenadas de los átomos y factores de ocupación.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas.
- Refinamiento de parámetros reticulares.
- Estudio de microdeformaciones.
- Análisis de textura.

Cabe mencionar que la relevancia del método Rietveld se aprecia con mayor detalle en muestras policristalinas donde existe una superposición de picos de difracción, y por lo tanto



es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes o bien la existencia de un crecimiento preferencial. (Young, R. 1995).

3.8. SOFTWARE XPERT HIGHSCORE PLUS

Este software nos permite hacer un control mejorado del tipo de material obtenido en el proceso o en realizar investigaciones de los materiales que dan un inicio en la comprensión del patrón de difracción de rayos X del polvo obtenido en el proceso estequiométrico.

Después de la identificación de todas las fases presentes en la muestra mediante HighScore de Malvern Panalytical, este conjunto de programas todo en uno con la opción “Plus” continúa apoyándolo en sus análisis. Ya sea que esté interesado en la cuantificación con o sin el método Rietveld, en el ajuste de perfiles o en el tratamiento de patrones, HighScore Plus es la solución para ayudarlo a realizar sus análisis diarios.

Se escogió este software ya que es gratuito y su fácil manejo, pero su bases de datos son limitadas, en un comienzo se trabajó con el Macth!2 pero no se continuo ya que su periodo de prueba era corto y el costo para adquirirlo es alto, su interfaz es más compleja pero su base de datos es mucho más amplia.

4. METODOLOGÍA

Este capítulo describe la preparación de compuestos de MgB_2O_4 puros y dopados, mediante síntesis en estado sólido, y también los aparatos experimentales utilizados para la caracterización estructural del material.

Inicialmente, los materiales se produjeron mediante síntesis en estado sólido. La reacción química general que describe la producción de MgB_2O_4 se muestra en la Ecuación:



MgB_2O_4 fue dopado con iones de tierras raras cerio Ce en forma de carbonato (Ce_2O_3) y también se codopo con un metal alcalino Li en forma de carbonato de litio (Li_2CO_3). En la tabla se muestran los reactivos, dopante y co-dopante utilizados para producir los compuestos, con sus respectivas marcas y grados de pureza.

Tabla 1: Marca y grado de pureza de reactivos, dopante y co-dopante utilizados para la producción de MgB_2O_4 .

Reactivos (R), Dopantes (D) e co-dopantes (CD)	Marca	Grado de Pureza (%)
MgO (R)	Merck	$\geq 99,7$
H₃BO₃ (R)	Merck	99,5
Ce₂O₃ (D)	Sigma Aldrich	99,9
Li₂CO₃(CD)	Sigma Aldrich	$\geq 99,0$

Para la producción de MgB_2O_4 se utilizaron reactivos en forma de polvo de acuerdo con sus porcentajes en pesos mol con relación a la masa total de la matriz. La relación estequiométrica se definió según el diagrama de fases MgO-B₂O₃ propuesto por (Miyagawa et al. 1972) y (Subanakov et al. 2014).

Para preparar las muestras de MgB_2O_4 , $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}_{0.5\%}$ y $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}_{0.5\%}\text{Li}_{0.1\%}$ se siguió la misma proporción estequiométrica y además de los reactivos de partida MgO y H₃BO₃, se utilizó el dopante Ce₂O₃ en la proporción de 0,5% de la masa total del compuesto. El co-dopante Li (Li₂CO₃) se añadió a la matriz en una proporción de 0,1%, con relación a la masa total de MgB_2O_4 . En la Tabla se muestra la lista de materiales producidos y el porcentaje respectivo de dopante y co-dopante para cada uno.

Tabla 2: Materiales producidos en el presente trabajo y su respectivo porcentaje de dopante y co-dopante

Muestras	Dopaje (%)	Co-dopante de Li (%)
MgB₂O₄	-----	-----
MgB₂O₄:Ce	0,5	-----
MgB₂O₄:Ce,Li	0,5	0,1

Los reactivos y dopantes se homogeneizaron, con ayuda del mortero ágata, durante aproximadamente 10 minutos; la figura muestra la reacción de los polvos después de la homogeneización de los reactivos (MgO y H₃BO₃), con el dopante Ce_{0.5%} y el co-dopante Li_{0.1%}, se observó que el color blanco obtenido no cambiaba dependiendo del tipo de dopante y co-dopante utilizado. La calcinación de los compuestos se produjo, la mayor parte del tiempo, en una mufla, marca MFR-2016, a 700 °C durante 5 horas [Figura 8], utilizando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada.



Figura 7: Polvo obtenido tras la homogeneización manual de los reactivos de partida, MgO y H₃BO₃, y dopante Ce₂O₃.



Figura 8: Horno utilizado para calcinación, sinterización y tratamientos térmicos para reutilización de compuestos. MFR-2016.



Luego de la calcinación, el polvo resultante se homogeneizo, con ayuda del mortero ágata, durante aproximadamente 5 minutos para obtener un polvo fino que será usado para la difracción de rayos X (DRX) cuya técnica de caracterización nos permitirá analizar las propiedades físicas, como la composición de fases, la estructura cristalina y la orientación de muestras.

5. RESULTADOS

5.1. ANALISIS DE RESULTADOS

Difracción de Rayos X (DRX) para las muestras $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Li}^+$

En la Figura 9 y 10 se presentan los resultados de difracción de rayos X de polvos sintetizados de $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Li}^+$, con una concentración atómica de 0.5 % de Ce y 0.1% de Litio (% en masa) de una matriz MgB_2O_4 en una solución inicial. Para la preparación de las estructuras cristalinas, se empleó el método de síntesis en estado sólido, incluyendo reacción de combustión. En esta síntesis ocurren reacciones exotérmicas, que permite producir una variedad de materiales inorgánicos. Las muestras fueron sometidas a altas temperaturas que les permiten alcanzar y asegurar el proceso de cristalización y la formación polvo en corto tiempo con alta pureza, homogeneidad (Barros et al, 2000) (Costa et al., 2006).

La muestra MgB_2O_4 fue sometida a una temperatura de calcinación de 700 °C durante 5 horas, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. También se utilizó una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min para que las muestras alcancaran la temperatura ambiente. Adicionalmente las muestras $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Li}^+$ fueron sometidas a un proceso de calcinación para garantizar la fusión del Ce^{3+} y el Li^+ dentro de la matriz pura según su % en masa molar durante 10 minutos a 700 °C con la misma tasa de calentamiento y enfriamiento de la matriz pura, esto con la fin de garantizar el proceso de cristalización de la matriz.

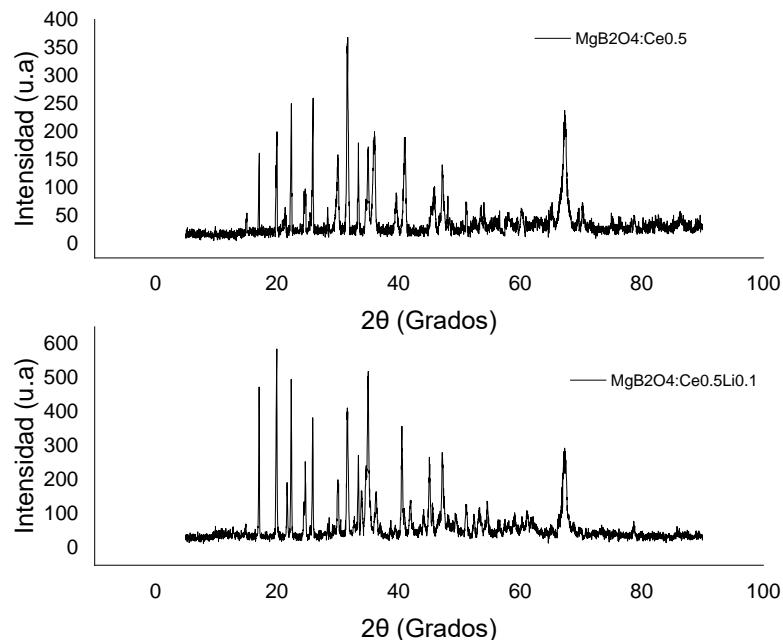


Figura 9: Patrones de difracción de Rayos-X de las muestras $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Li}^+$

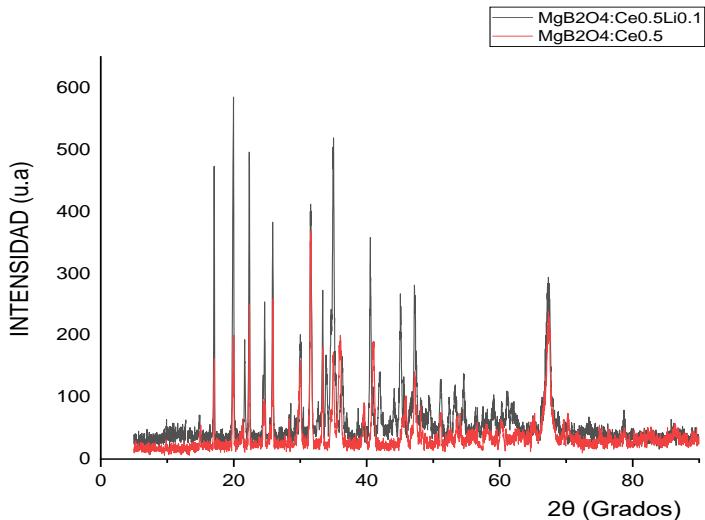


Figura 10: Patrones de difracción de Rayos-X de las muestras MgB₂O₄:Ce³⁺ y MgB₂O₄:Ce³⁺.Li⁺

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron con muestras en polvo, en un difractómetro Bruker, modelo D8 Advance. Los análisis se realizaron a temperatura ambiente, utilizando radiación K α de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), con el tubo de rayos X funcionando a 40 kV/40 mA, con pasos de 2θ (grados) = 0.020, en el rango de barrido de 2θ de 5° a 90°, con 0.2 s.

Los resultados mostrados en la Figura 9 y 10 del compuesto obtenido tras la homogeneización manual de los reactivos de partida MgO y H₃BO₃, en proporciones estequiométricas para obtener MgB₂O₄ siendo un material cristalino, ordenado y periódico. Con el aumento del tiempo de calcinación de 30 minutos para el dopaje y co-dopaje, el ácido bórico se descompone liberando 3.H₂O y transformándose en boro trivalente (B³⁺) que reacciona con el MgO para formar MgB₂O₄ sabiendo que no hay una pérdida de masa del material.

En la literatura se encuentran pocas referencias bibliográficas que describan la síntesis de la preparación del compuesto MgB₂O₄, sin embargo, tomamos referencias de (Souza, et al. 2014, 2016), (Subanakov et al. 2014) y (Rivera, 2019) para la producción del MgB₄O₇ que presentan las mismas características y técnicas para la síntesis del material cristalino permitiéndonos la producción del MgB₂O₄:Ce³⁺ y MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺.

Refinamiento del MgB₂O₄:Ce³⁺ y MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺

Para realizar el refinamiento Rietveld se utilizó el software libre XPert HighScore Plus, con el archivo original.bsml tomado directamente del difractómetro Bruker, modelo D8 Advance. El primer paso para realizar el refinamiento Rietveld es la identificación de las fases cristalinas presentes en el material, con su orientación con el mayor peso (w%) cuantificado.

En la **Figura 11**, se observa el difractograma obtenido al medir la muestra de **MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺**. Observando una mezcla de fases cristalinas las cuales fueron identificadas como (00-035-0816) Fluoruro de Calcio (CaF₂), además de haber otras listas de patrones presentes en la medición solo se tomó el de mayor peso (w%) cuantificado. En el apéndice A1, se da toda la información detallada de la estructura de referencia CaF₂, donde podemos identificar el pico de lista (Peak List) con la mayor intensidad del 100%, que nos da la orientación preferencial de la estructura **MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺** es **(2 2 0)**, con $d[\text{\AA}] = 1.93160$, $2\theta = 47.005$.

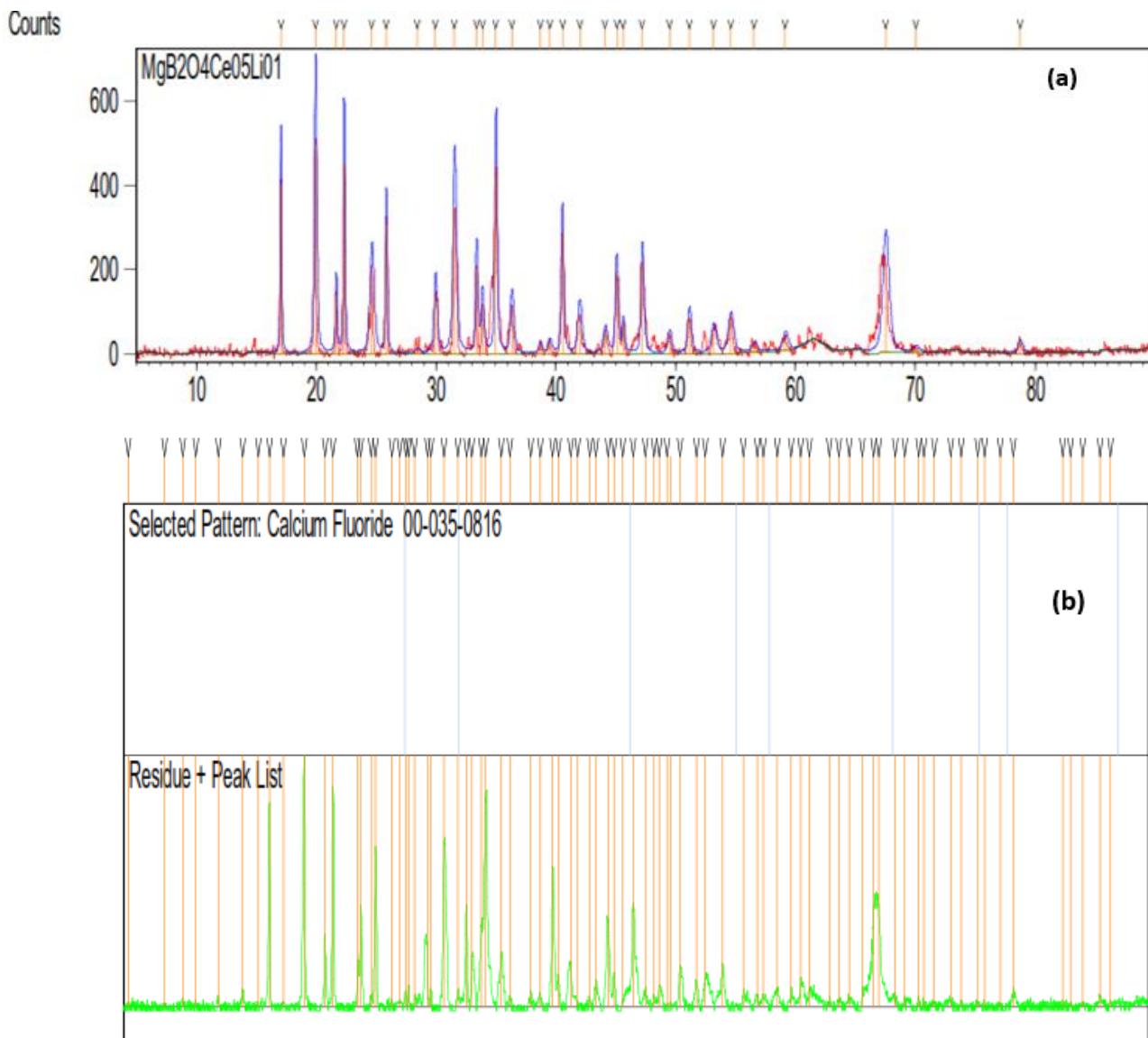


Figura 11: a) Refinamiento Rietveld del MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ b) Lista Patrón del CaF₂ (Fluoruro de calcio) con mayor porcentaje en peso (w%).

En la **Figura 12**, se observa el difractograma obtenido al medir la muestra de $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$. Se observa una mezcla de fases cristalinas las cuales fueron identificadas como (00-005-0628) Cloruro de Sodio (NaCl), además de haber otras listas de patrones presentes en la medición solo se tomó el de mayor peso (w%) cuantificado. En el apéndice A2, se da toda la información detallada de la estructura de referencia NaCl , donde podemos identificar el pico de lista (Peak List) con la mayor intensidad del 100%, que nos da la orientación preferencial de la estructura $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ es **(2 0 0)**, con $d[\text{\AA}] = 2.82100$, $2\theta = 31.693$.

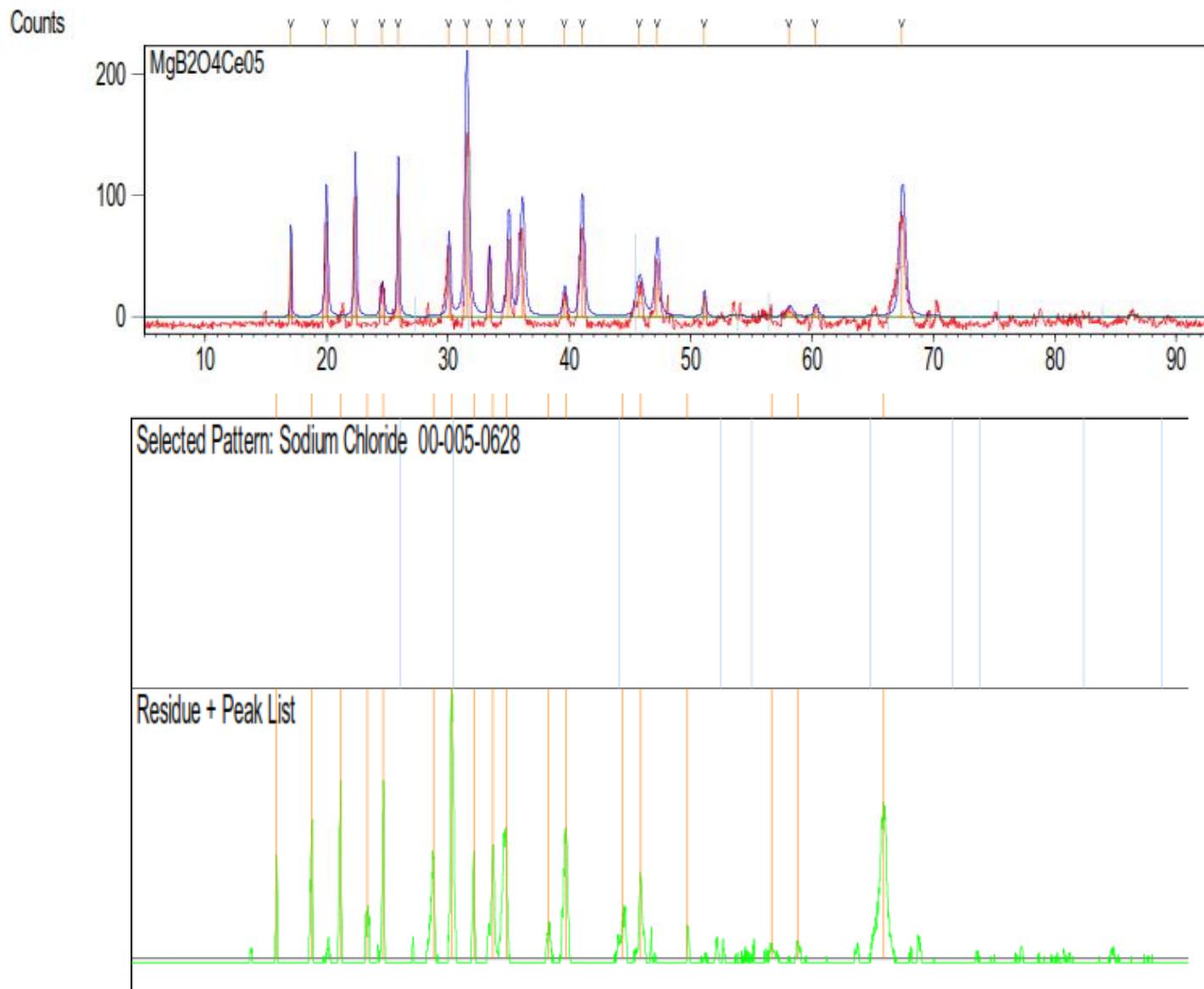


Figura 12: a) Refinamiento Rietveld del $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ b) Lista Patrón del NaCl (Cloruro de Sodio) con mayor porcentaje en peso (w%) cuantificado.

MgB₂O₄Ce_{0.5}%				MgB₂O₄Ce_{0.5}Li_{0.1}%			
No Peaks.	Pos. [°2Th.]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	No Peaks.	Pos. [°2Th.]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]
8	17,06	0,12	5,20	1	17,06	0,10	5,20
10	19,96	0,23	4,45	2	19,97	0,25	4,45
12	22,34	0,14	3,98	3	22,36	0,21	3,98
14	24,64	0,17	3,61	4	24,57	0,33	3,62
16	25,85	0,14	3,45	5	25,90	0,17	3,44
22	30,13	0,06	2,97	6	30,08	0,25	2,97
24	31,52	0,10	2,84	7	31,55	0,37	2,84
26	33,38	0,12	2,68	8	33,42	0,21	2,68
29	34,99	0,21	2,56	9	34,99	0,33	2,56
30	36,28	0,25	2,48	10	36,11	0,41	2,49
33	39,46	0,21	2,28	11	39,59	0,33	2,28
36	41,98	0,37	2,15	12	41,04	0,37	2,20
41	45,62	0,17	1,99	13	45,76	0,66	1,98
43	47,20	0,25	1,93	14	47,21	0,41	1,93
49	51,10	0,25	1,79	15	51,09	0,21	1,79
55	58,00	0,40	1,59	16	58,08	0,66	1,59
57	60,30	0,15	1,53	17	60,27	0,33	1,54
65	67,52	0,40	1,39	18	67,40	0,50	1,39

Tabla 3: Lista de Picos representativos de las muestras MgB₂O₄:Ce³⁺ y MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺

Los resultados mostrados en la **Tabla 3**, describen una serie de posiciones °2θ, parámetros de pico que describen los picos de difracción usados para confinar las intensidades de los picos mostrados en el DRX. Con el método de refinamiento de Rietveld, se seleccionó una lista de patrones de referencia de acuerdo con el porcentaje en peso (w%) de mayor a menor con un valor del 16% en peso de los elementos de la matriz MgB₂O₄:Ce³⁺ y del 13% en peso del MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺. De las listas suministradas por XPert HighScore Plus no obtuvimos unos patrones de referencia representativos en términos de porcentajes, porque de acuerdo con los resultados óptimos debemos obtener un (w%) de un 50% del material base suministrado.

La comparación entre los dos materiales se enfoca en el ancho a media altura (FWHM - Full Width at Half Maximum) de los picos, lo que proporciona información sobre el tamaño de los cristales, donde el **FWHM** indica la amplitud del pico en su mitad de máxima intensidad.



Un pico más estrecho (menor FWHM) indica una mayor **cristalinidad** y una menor presencia de defectos o tensiones internas, mientras que un **FWHM mayor** indica menor cristalinidad, partículas más pequeñas o la presencia de tensiones en la red cristalina. De acuerdo con los datos suministrados por la Tabla 3, Para la matriz $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, los picos tienen un **FWHM Left** relativamente menor en la mayoría de los casos, lo que indica una buena cristalinidad en este sistema dopado solo con Cerio. De estos tenemos a:

No Peaks.	Pos. [°2Th.]	FWHM Left [°2Th.]
1	17,06	0,12
16	25,85	0,14
22	30,13	0,06
30	36,28	0,25

Donde el pico 22 a 30.13° siendo el más estrecho, indicando una alta cristalinidad.

Para la matriz $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Li}^+$, los picos tienen un **FWHM mayor** en comparación con el material dopado con Ce, lo que sugiere una posible disminución en la cristalinidad. De acuerdo con esto tenemos:

No Peaks.	Pos. [°2Th.]	FWHM Left [°2Th.]
1	17,06	0,10
5	25,90	0,17
6	30,08	0,25
10	36,11	0,41

Donde tenemos que el pico 1 a 17.06° , es ligeramente más estrecho que en la muestra dopada con Ce, para el pico 5 a 25.90° , es mayor que en el material solo con Ce, el pico 6 a 30.08° , contiene mismo valor para Ce y el pico 10 a 36.11° es el más ancho.

La matriz pura del borato de magnesio (Mg_2BO_4), se describe como una red cristalina que adopta una estructura tipo espinela (AB_2O_4). Esta matriz es una estructura cúbica que puede ser modificada por la presencia de dopantes como el Cerio (Ce^{3+}) y el Litio (Li^+). La incorporación de estos elementos afecta tanto las posiciones atómicas como los parámetros cristalográficos. Al dopar y codo-par la matriz pura MgB_2O_4 con **Ce0.5%** y **Li0.1%** modifican las características de la red cristalina sin cambiar significativamente la estructura cúbica de la matriz pura.

Al observar los difractogramas se confirma el estado cristalino de las matrices evaluadas, ya que las matrices muestran **picos estrechos y bien definidos** a ciertos ángulos (2θ). Estos picos corresponden a las reflexiones que ocurren ordenadamente y periódica. Esto confirma que las muestras obtenidas mediante el método de síntesis en estado sólido, incluyendo reacción de combustión son efectivamente matrices cristalinas. Las matrices **$\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Li}^+$** , ambas dopadas con Ce^{3+} y co-dopadas con Li^+ . Podemos observar que al añadir Li^+ a la matriz **$\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$** , hay un aumento de intensidad, en toda la matriz incluso en la matriz pura. Este aumento de intensidad provoca un aumento representativo de la matriz cristalina **$\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$** , debido a su composición matricial.



6. CONCLUSIONES

Este capítulo se resume los principales resultados de este proyecto de investigación, cuyo objetivo es la síntesis y caracterización estructural del sistema MgB₂O₄, incorporando dopantes de Ce³⁺ y co-dopantes de Li⁺, utilizando la técnica de Difractometría de Rayos X (DRX) y el método cuantitativo de Rietveld. Al final se discuten las perspectivas del trabajo para futuros análisis.

6.1. Principales Conclusiones

Los análisis mediante difractometría de Rayos X (DRX), muestran que la cristalinidad de los materiales depende de las condiciones de preparación y de las temperaturas del tratamiento térmico utilizadas que fue de 900 °C durante 7 horas para la generación de la matriz ya obtenida (MgB₂O₄). Para la incorporación del Ce³⁺ y el Li⁺ a la matriz pura se inició un proceso calcinación de 30 minutos a 900°C. Los resultados de DRX indicaron que efectivamente las matrices de MgB₂O₄:Ce³⁺ y MgB₂O₄:Ce³⁺:Li⁺ corresponde a una estructura sólida cristalina de los polvos de MgB₂O₄, donde se evidenció una modificación en la estructura cristalina del material. Los picos observados en los difractogramas confirmaron la presencia de una estructura cristalina cúbica tipo espinela, característica del MgB₂O₄, con ligeras distorsiones debido a la incorporación del dopante y co-dopante, donde hay un aumento de intensidad debido a la incorporación del Li⁺ en la matriz evidenciando algunos aumentos de los parámetros de pico que describen el ancho y forma de los picos de difracción y son usados para confinar las intensidades de los picos.

Para la matriz cristalina de MgB₂O₄Ce_{0.5} se pudo determinar que tiene una mayor cristalinidad en comparación con el sistema matricial cristalino MgB₂O₄Ce_{0.5}Li_{0.1}, lo que se refleja en los valores de FWHM más pequeños para la mayoría de los picos. Para la matriz co-dopada con Li⁺ podríamos afirmar que los defectos en la estructura cristalina, puede ser debido al aumento del FWHM, especialmente en los picos a mayores ángulos.

Aunque el objetivo de evaluar el impacto del dopaje y co-dopaje en las propiedades estructurales y cristalinas del MgB₂O₄ se planteó inicialmente con el propósito de utilizar técnicas de caracterización óptica (UV-Vis), no fue posible llevar a cabo dicha evaluación debido a daños en el equipo y la no disponibilidad de recursos para un análisis externo. A pesar de esta limitación y falta de recursos, se realizaron análisis estructurales mediante Difractometría de Rayos X (DRX) y el método de Rietveld, lo que permitió obtener una visión clara de los cambios en la estructura cristalina. Estos resultados proporcionaron información relevante sobre la cristalinidad y la modificación estructural inducida por el dopaje con Ce³⁺ y el co-dopaje con Li⁺.



6.2.Sugerencias para trabajos futuros

- Realizar un análisis térmico Termogravimetría (TGA) o Análisis Térmico Diferencial (DTA) que permita entender la estabilidad térmica del sistema matricial MgB_2O_4 , $MgB_2O_4Ce_{0.5\%}$ y $MgB_2O_4Ce_{0.5\%}Li_{0.1\%}$.
- Estudiar la influencia del Ce^{3+} como dopante para diferentes concentraciones, utilizando al Li^+ como co-dopante fijo y comprobar el comportamiento del Ce^{3+} en la matriz MgB_2O_4 .
- Estudiar la influencia del Li^+ como co-dopante para diferentes concentraciones, utilizando al Ce^{3+} como dopante fijo en su máximo valor y comprobar el comportamiento del Ce^{3+} en la matriz MgB_2O_4 .
- Realizar un estudio más extensivo para las matrices sólidas cristalinas con el método de refinamiento de Rietveld con bases de datos cristalográficos confiables que permitan comparar los datos de difracción de rayos X y ajustar los modelos estructurales.
- Hacer una revisión de la técnica analítica de espectroscopia UV-visible para poder verificar la cantidad de luz absorbida por matriz MgB_2O_4 en función de la longitud de onda, dándonos información pertinente de las propiedades electrónicas y la concentración del material.



BIBLIOGRAFÍA

GARCIA, M. L. R. (2007). Introducción al método Rietveld. CdIe Energía., Editor, 12.

ROJAS CRUZ, F G, PARRA BORDA, J A, SÁCHICA CASTILLO, E H, CRUZ PACHECO, A F, SEGURA PEÑA, S, & PARRA VARGAS, C A. (2020). Síntesis Y Caracterización Estructural Del Sistema PR₃-XEUXBA5CU8O₁₈. Ciencia en Desarrollo, 11(1), 111–117. <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n1.2020.8216>.

FERNANDEZ FERNANDEZ, R. (2017). Fabricación, recubrimiento y caracterización de nanopartículas de óxido de cerio para tratamiento terapéutico de tumores.

SANCHEZ, E., ANGELL, C. A., & TORRES MARTÍNEZ, L. M. (2001). Preparación y propiedades eléctricas de conductores mixtos de litio basados en oxi-sistemas vítreos. BOLETIN-SOCIEDAD ESPANOLA DE CERAMICA Y VIDRIO, 40(2), 125-130.

YUKIHARA, E.G.; MILLIKEN, E.D.; OLIVEIRA, L.C.; ORANTE-BARRO, V.R.; L.G., JACOBSON.; BLAIR, M.W. Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials. J.Lumin, v. 133, p. 203–210, 2013.

BAHL, S.; PANDEY, A.; LOCHAB, S.P.; ALEYNIKOV, V.E.; MOLOKANOV, A.G.; KUMAR, P. Synthesis and thermoluminescence characteristics of gamma and proton irradiated nanocrystalline MgB₄O₇:Dy,Na. J.Lumin, v. 134, p. 691–698, 2013.

PEKPAK, E.; YILMAZ, A.; ÖZBAYOGLU., G. An overview on preparation and TL characterization of lithium borates for dosimetric use. The Open Mineral Processing Journal, v. 3, p. 14-24, 2010.

SUBANAKOV, A.K.; BAZAROVA, Z.H.G.; NEPOMNYSHCHIKH, A.I.; PEREVALOV, A.V.; BAZAROV, B.G. Synthesis and characterization of dysprosium doped magnesium tetraborate. Inorg. Mater., v. 50, p. 485–488, 2014.



YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: Interação da radiação com a matéria. Rev. Bras. Fis. Med., 3(1): 57-67, 2009.

SCAFF, LUIZ A.M. Física da Radioterapia, Sarvier, São Paulo, 1997.

KNOL,G.F. Radiation Detection and Measurement (John Wiley & Sons, Hoboken), 4^a ed, 2011.

KITTEL, C.; McEUEN, P. Introduction to solid state physics. New York: Wiley, 1996.

YUKIHARA, EDUARDO G.; McKEEVER, STEPHEN WS. Optically Stimulated luminescence: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, 2011.

K.E.SICKAFUS, R. HUGHES "Spinel compounds: structure and property relations" J.Am.Ceram.Soc. **82**(12) pp.3277-3278 (1999).

E.J.W.VERWEY, E.L.HEILMANN "Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structure. I. Cation arrangement in spinels" J.Chem.Phys. **13**(4) pp.174-178 (1949).

SANTOS, R. D. S. Modelagem computacional dos defeitos substitucionais na hidroxiapatita. Dissertação(Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

CHUNG, M. P. Handbook on Borates: Chemistry, Production, and Applications. Nova Science Publishers, 2010.

ANISHIA, S.R.; M. T., JOSE; O., ANNALAKSHMI; RAMASAMY, V. Thermoluminescence properties of rare earth doped lithium magnesium. J.Lumin, v. 131, p. 2492–2498, 2011.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Apostila: Introdução à difração de raios-x em cristais. Universidade Federal do Ceará, 2000.

PORWAL, N.K.; KADAM, R.M.; SESHAGIRI, T.K.; NATARAJAN, V.; DHOBALE, A.R.; PAGE, A.G.. EPR and TSL studies on MgB4O7 doped with Tm: role of BO3²⁻ in TSL glow peak at 470 K. Radiat. Meas , v. 40, p. 69–75, 2005.



ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics. Florida: Saunders College, 1976.
ATTIX, F. H. Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry. Madison: Willey Interscience, 1968.

MIYAGAWA, S.; HIRANO, S.; SOMIYA, B; BULL, T. Phase relations in the system MgO-B₂O₃. Tokyo Inst. Technol., v. 108, p. 33-42, 1972.

SOUZA, L.F.; VIDAL, R.M.; SOUZA, S.O.; SOUZA, D.N. Thermoluminescent dosimetric comparison for two different MgB₄O₇:Dy production routes. Radiat. Phys. Chem, v. 104, p.100-103, 2014.

SOUZA, L.F. Produção e caracterização de compostos à base de MgB₄O₇ para aplicação em dosimetria. Teses doctoral. Universidade Federal de Sergipe (UFS). 2016.

RIVERA, B.G. Produção e Caracterização de Sistemas Vítreos de Boratos de Magnésio para Aplicações em Dosimetria. Teses doctoral. Universidade Federal de Sergipe (UFS). 2019.

R. A. Young, The Rietveld Method, International Union Crystallography, Oxford Science Publications, 1995.

APENDICE 1 Y 2

Name and formula

Reference code:	00-005-0628
Mineral name:	Halite, syn
Compound name:	Sodium Chloride
PDF index name:	Sodium Chloride
Empirical formula:	ClNa
Chemical formula:	NaCl

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	5,6402
b (Å):	5,6402
c (Å):	5,6402
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm^3):	2,16
Measured density (g/cm^3):	2,17
Volume of cell (10^6 pm^3):	179,43
Z:	4,00
RIR:	4,40

Subfiles and Quality

Subfiles:	Common Phase Educational pattern Forensic Inorganic Mineral NBS pattern Pharmaceutical
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Colorless
Creation Date:	1/01/1970
Modification Date:	1/01/1970
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. Temperature of Data Collection:	Pattern taken at 26 C
Optical Data:	B=1.542
Color:	Colorless
Melting Point:	804°
Additional Patterns:	See ICSD 18189 (PDF 72-1668).

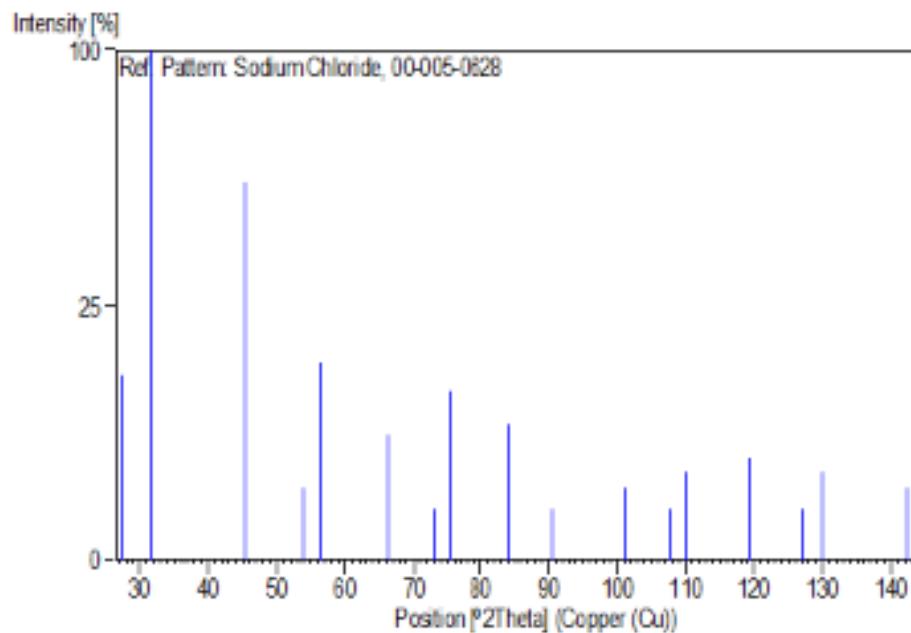
References

Primary reference: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ. 539, II, 41, (1953)
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy*, 7th Ed., II, 4

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I (%)
1	1	1	1	3,26000	27,335	13,0
2	2	0	0	2,82100	31,693	100,0
3	2	2	0	1,99400	45,450	55,0
4	3	1	1	1,70100	53,854	2,0
5	2	2	2	1,62800	56,479	15,0
6	4	0	0	1,41000	66,229	6,0
7	3	3	1	1,29400	73,066	1,0
8	4	2	0	1,26100	75,304	11,0
9	4	2	2	1,15150	83,973	7,0
10	5	1	1	1,08550	90,409	1,0
11	4	4	0	0,99690	101,193	2,0
12	5	3	1	0,95330	107,809	1,0
13	6	0	0	0,94010	110,046	3,0
14	6	2	0	0,89170	119,505	4,0
15	5	3	3	0,86010	127,170	1,0
16	6	2	2	0,85030	129,894	3,0
17	4	4	4	0,81410	142,240	2,0

Stick Pattern





Name and formula

Reference code:	00-035-0816
Mineral name:	Fluorite, syn
Compound name:	Calcium Fluoride
PDF index name:	Calcium Fluoride
Empirical formula:	<chem>CaF2</chem>
Chemical formula:	<chem>CaF2</chem>

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	5,4630
b (Å):	5,4630
c (Å):	5,4630
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	163,04
Z:	4,00
RIR:	2,40

Subfiles and Quality

Subfiles:	Common Phase Educational pattern Forensic Inorganic Mineral NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Colorless
Creation Date:	1/01/1970
Modification Date:	1/01/1970
Sample Source or Locality:	The sample was obtained from the U.S. Geological Survey
Color:	Colorless. These data were recollected to add weak peaks missing in the earlier pattern
Temperature of Data Collection:	The mean temperature of data collection was 24.5 C
Additional Patterns:	To replace 4-864
Optical Data:	B=1.433
Additional Patterns:	See ICSD 28730 (PDF 75-97); See ICSD 29008 (PDF 75-363); See ICSD 60368 (PDF 77-2093); See ICSD 60370 (PDF 77-2095); See ICSD 60559 (PDF 77-2245)
Additional Patterns:	See 77-2093 for calculated data.

Primary reference:
Structure:
Optical data:
Other:

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, **21**, 52, (1985)
Bragg, W., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **89**, 468, (1914)
Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* 539, **1**, 69, (1953)
Hanawalt, J. et al., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 457, (1938)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	3,15461	28,267	92,0
2	2	0	0	2,73141	32,761	1,0
3	2	2	0	1,93160	47,005	100,0
4	3	1	1	1,64714	55,765	33,0
5	2	2	2	1,57706	58,476	1,0
6	4	0	0	1,36563	68,674	10,0
7	3	3	1	1,25327	75,850	9,0
8	4	2	0	1,22160	78,184	1,0
9	4	2	2	1,11523	87,373	17,0
10	3	3	3	1,05140	94,217	7,0
11	4	4	0	0,96576	105,804	4,0
12	5	3	1	0,92340	113,064	6,0
13	6	0	0	0,91046	115,570	1,0
14	6	2	0	0,86375	126,202	8,0
15	5	3	3	0,83314	135,208	3,0
16	6	2	2	0,82358	138,556	2,0

Stick Pattern

