



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

**PROPIEDADES ÓPTICAS DE TETRABORATO DE LITIO ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)
IMPURIFICADO CON IONES DE MANGANESO (Mn^{2+}) Y EUROPIO
(Eu^{3+})**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
Maestría En Física Aplicada

PRESENTA:
Pablo Marco Trejo García

ASESORES:
Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino
Dr. Raúl Aceves Torres

Puebla, Pue

Julio 2016

Título: Propiedades Ópticas De Tetraborato De Litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)
Impurificado Con Iones De Manganeso (Mn^{2+}) Y Europio (Eu^{3+})

Estudiante: Pablo Marco Trejo García

COMITÉ

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales
Presidente

Dr. Eduardo Moreno Barbosa
Secretario

Dr. Ricardo Agustín Serrano
Vocal

Dr. Benito Flores Desirena
Suplente

Dr. M. Rodolfo Palomino Merino
Asesor

Dr. Raúl Aceves Torres
Asesor

Resumen

Mediante la técnica de síntesis por enfriamiento del fundente se sintetizaron tres muestras de tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), tetraborato de litio dopado con Manganeseo ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ 0.5 wt%) y tetraborato de Litio dopado con Manganeseo dopado con Europio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}:\text{Eu}$ 0.5 wt%, 0.5 wt% respecto al Europio). Para dopar las muestras se usó polvo de MnCl_2 y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

La caracterización de las muestras se hizo a través de difracción de rayos X, absorción, excitación y emisión. Los espectros de difracción de rayos X para las muestras fueron medidos con la finalidad de corroborar la estructura de las muestras. A partir de los espectros de absorción se determinó el ancho de banda prohibido directo e indirecto para cada una de las muestras. Las múltiples bandas obtenidas en los espectros de emisión aportaron información acerca de las transiciones electrónicas presentes en cada una de las muestras dopadas.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Técnicas de caracterización (Luminiscencia, difracción de rayos X, absorción)..... | 2 |
| 2. Teoría | 4 |
| 2.1. Absorción interbanda..... | 4 |
| 2.1.1. Transiciones interbanda..... | 5 |
| 2.1.2. Ancho de banda prohibido directo e indirecto..... | 7 |
| 2.1.3. Obtención del ancho de banda..... | 7 |
| 2.2. Luminiscencia..... | 8 |
| 2.2.1. Luminiscencia interbanda (materiales de gap directo)..... | 10 |
| 2.2.2. Luminiscencia interbanda (materiales de gap indirecto)..... | 11 |
| 2.2.3. Materiales dopados..... | 12 |
| 2.2.4. Dopantes..... | 14 |
| 2.2.5. Luminiscencia experimental..... | 15 |
| 2.3. Difracción de rayos X..... | 15 |
| 2.3.1. Ley de Bragg..... | 15 |
| 2.3.2. Tamaño de grano..... | 17 |
| 2.3.3. Fórmula de Scherrer..... | 18 |
| 2.3.4. Obtención de los patrones de difracción de rayos X..... | 19 |
| 2.4. Diagrama de fases..... | 19 |
| 3. Técnica experimental | 21 |
| 3.1. Síntesis..... | 21 |
| 3.2. Caracterización..... | 23 |
| 4. Resultados y discusión | 24 |
| 4.1. DRX..... | 24 |
| 4.2. Absorción y ancho de banda..... | 26 |
| 4.3. Emisión y excitación..... | 28 |
| 5. Conclusiones | 32 |
| 6. Apéndices | |
| 6.1.1. Configuración de la mufla..... | 33 |
| 6.1.2. Obtención de espectros de emisión..... | 34 |
| 7. Bibliografía | 36 |

1. Introducción

El desarrollo de nuevas tecnologías ha demandado cada vez y con mayor frecuencia la síntesis de materiales que posean ciertas propiedades, esto ha generado una búsqueda intensiva de métodos para fabricarlos; entre éstos se encuentra el método de enfriamiento del fundente el cual permite sintetizar materiales cristalinos y amorfos. Éste consiste, grosso modo, en preparar una mezcla con los precursores necesarios, calentar esta mezcla hasta fundirla y finalmente dejarla enfriar para obtener el producto.

A partir de este método se han sintetizado una gran variedad de semiconductores con y sin dopantes. Éstos han sido ampliamente estudiados en los últimos años obteniéndose resultados promisorios. El objetivo principal de dopar semiconductores se debe principalmente al cambio en la luminiscencia y en las propiedades ópticas, las cuales dependen del ion usado. El resultado de esta inclusión influye en el diseño o modificación de dispositivos ópticos tales como las fibras ópticas, guía de onda y láseres. Ejemplo de iones dopantes son el Eu^{3+} y el Mn^{2+} . El ion Manganese ha sido usado como dopante en una amplia variedad de semiconductores debido a la gran cantidad de características que éste posee, por ejemplo, cuando el manganeso se encuentra como ion dentro de ZnS se ha usado como material para pantallas electroluminiscentes [1]. Pavle et al. usaron Manganese como dopante para nanoalambres semiconductores [2]; también se ha usado como detector de radiación cuando actúa como dopante en el tetraborato de litio [3]. Cuando el ion Mn^{2+} es usado como dopante en una amplia gama de materiales el espectro de emisión es conformado por dos bandas anchas con máximos en alrededor de 430 y 520 nm [4, 5, 6]. Por su parte, el ion Europio se puede encontrar con valencia 2+ o 3+. Cuando se usa con valencia 3+, el ion Europio es usado para encontrar la estructura local que lo rodea dentro de un vidrio o cristal debido a la relativa simplicidad de su estructura en los niveles de energía con estados base no degenerados ${}^7\text{F}_0$ y estados excitado ${}^5\text{D}_0$ [7], además se ha usado en pantallas fluorescentes, lámparas y lectores ópticos.

Los vidrios de borato están clasificados como semiconductores y pertenecen a un sistema importante e interesante el cual cuenta con aplicaciones ópticas, térmicas, eléctricas y con propósitos biológicos [8]. Particularmente el tetraborato de litio pertenece a éste sistema y ha atraído la atención de muchos investigadores debido a la cantidad de aplicaciones que tiene, por ejemplo como sensor de superficie de onda acústica (SAW), como sensor en bulto de superficie de onda acústico o como dosímetro en radioterapia cuando es dopado con Mn^{2+} [9].

En este trabajo, con la finalidad de aportar información relacionada con las propiedades ópticas para futuras aplicaciones, se sintetizaron muestras de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ y $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}$ a partir del método de síntesis por enfriamiento del fundente. Estas muestras fueron caracterizadas a través de: propiedades ópticas tales como absorción, excitación, fotoluminiscencia; y de difracción de rayos X con la finalidad de corroborar la estructura cristalina, el tamaño de grano y el volumen de celda.

Así mismo, este trabajo está estructurado de la siguiente manera, en el Capítulo 1 se presenta un preámbulo relacionado con las técnicas de caracterización y el fenómeno de luminiscencia; más a fondo, en el Capítulo 2 se presenta la teoría relacionada con los fenómenos de absorción interbanda y luminiscencia, también se aborda en este capítulo lo relacionado a los dopantes, a la difracción de rayos X y a los diagramas de fases.

En el Capítulo 3 se encuentran la técnica experimental de este trabajo; aquí se presenta el camino para sintetizar el material, la descripción del equipo usado y los resultados de la caracterización a través de la absorción, fotoluminiscencia y difracción de rayos X. En la parte final de este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas.

Finalmente se anexan dos apéndices con la finalidad de explicar algunos detalles relacionados con la obtención de espectros y configuración de una mufla. Éstos no tienen otro objetivo distinto al de servir de ayuda a todos aquellos que inician un viaje por la ciencia a través de estos caminos.

1.1 Técnicas De Caracterización

Existen diversas técnicas para caracterizar un material, estas dependen del área en la cual nos centremos al momento de estudiar. En particular, en esta tesis nos enfocamos en los resultados obtenidos a través de la difracción de rayos X y de caracterizaciones ópticas tales como la absorción y la fotoluminiscencia; éstas últimas nos generan un panorama de lo sucedido cuando la luz interactúa con un material.

La difracción de rayos X es una técnica rápida y eficiente cuando de determinar la estructura de un material se trata. En esta técnica lo que se hace básicamente es irradiar el material con una longitud de onda específica la cual debe ser del orden de la distancia que existe entre los planos cristalinos de un material y obtener la respuesta que éste aporta. Esta respuesta viene dada a través de la interferencia (constructiva o destructiva) de las ondas reflejadas por el material; lo que obtenemos es de un sensor. La longitud de onda usada es de 1.54 y es generada por la línea $k-\alpha$ del cobre.

La absorción ocurre cuando la frecuencia de la luz que incide sobre un medio es resonante con las frecuencias de transición de los átomos del medio, en este caso el haz que atraviesa dicho medio es atenuado.

Existen muchas maneras en la cual se puede depositar energía en un material para que el resultado de lugar a la luminiscencia. “La luminiscencia describe los procesos de emisión de radiación óptica de un material por causas distintas a la incandescencia de éste” (McKinlay, 1981). Un material luminiscente absorbe radiación, almacena una fracción de ésta y finalmente la expulsa en forma de radiación óptica. El fenómeno de luminiscencia puede ser originado de distintas maneras, y cada una de estas puede ser descrita por el prefijo agregado a la palabra “LUMINISCENCIA”; por ejemplo la fotoluminiscencia (*en la cual se basa este trabajo*) es la luminiscencia de un material debida a la excitación de este mediante fotones. Otro ejemplo es la triboluminiscencia (seguramente observado por el lector en algún

experimento con cinta scotch o al romper en la oscuridad un dulce con sabor a frutas muy famoso y en forma de dona usando unas pinzas), que es el fenómeno de luminiscencia generado por la fricción o la molienda de un material; un tercer ejemplo es la bioluminiscencia, ésta es generada por los organismos vivos tales como las luciérnagas.

En la Figura 1 se muestran dos ejemplos de materiales fotoluminiscentes sintetizados en el laboratorio de materiales de la BUAP.

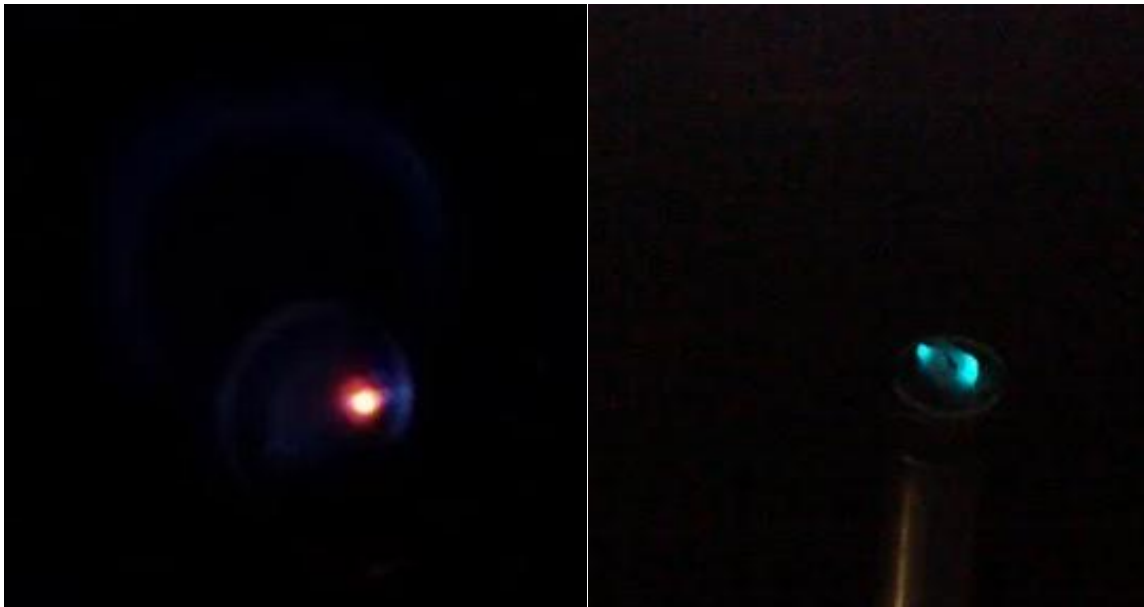


Figura 1 A) $Al_2O_3:Eu$ $E_{ex}=325\text{ nm}$ B) $SiO_2\text{ PMMA TMSPM Gd}$ $E_{ex}=325\text{ nm}$

2. Teoría

2.1 Absorción Interbanda

La absorción es un proceso en el que la radiación electromagnética es captada por la muestra, la importancia de este proceso se debe a que nos permite conocer los procesos físicos que ocurren cuando los electrones son excitados entre las bandas de un sólido. Para entender como ocurre la absorción se han propuesto, quizá, varios modelos; pero en esta sección trataremos brevemente a dos de ellos.

El primero de ellos es el modelo clásico que fue propuesto por Henrick Antoon Lorentz en 1878 justo después de la teoría de ondas electromagnéticas de Maxwell. Este modelo involucra e introduce el concepto de dipolos osciladores atómicos y supone la existencia de diferentes tipos de osciladores dentro de un medio, cada uno de ellos con su frecuencia de oscilación característica. Esta propuesta se hizo debido a que fue mostrado con la teoría electromagnética que un dipolo electromagnético emitiría ondas.

Para entender básicamente cómo funcionaba este modelo suponemos que hay una gran cantidad de dipolos dentro de cada átomo (la carga negativa es el electrón y la carga positiva es el núcleo) con lo cual tendremos variadas frecuencias de transición por átomo. Además de esto supondremos que la carga positiva (+q) se encuentra en la posición \mathbf{r}_+ y la carga negativa (-q) se encuentra en \mathbf{r}_- . El momento dipolar eléctrico será entonces:

$$\mathbf{p} = q(\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-)$$

Durante la oscilación del dipolo el núcleo permanece más o menos estable debido a su gran masa comparada con la del electrón, en cambio el electrón oscilará con una frecuencia angular ω_0 . Esto hará que la magnitud del momento dipolar cambie conforme al tiempo tal como lo muestra la siguiente ecuación:

$$p(t) = -ex(t)$$

Donde $x(t)$ es el desplazamiento del electrón desde su posición de equilibrio. De esta manera el dipolo radiará ondas electromagnéticas con una frecuencia angular ω_0 .

Finalmente supongamos la presencia de una onda electromagnética de frecuencia ω ; ésta interactuará con el dipolo haciéndolo oscilar a una frecuencia ω . Si ω coincide con una de las frecuencias naturales de oscilación del dipolo ($\omega = \omega_0$) tendremos la existencia del fenómeno de resonancia. Con esto se inducirán oscilaciones de gran amplitud además del hecho de transferencia de energía de la onda hacia el átomo, esta última afirmación se verá reflejada como un decaimiento en la intensidad de la onda, esto es, habrá absorción de energía por parte del átomo.

El segundo modelo (cuántico) lo discutiremos en las subsecciones precedentes, éste grosso modo nos dice que el átomo “brinca” a un estado excitado debido a la absorción de un fotón de energía $\hbar\omega = E_2 - E_1$ con E_2 y E_1 las energías cuantizadas de los estados inicial y final. Una vez que éste ha sido excitado regresará a su estado base mediante una serie de

transiciones en las cuales la energía absorbida será expulsada mediante la emisión de fotones o ultimadamente como calor. Los fotones reemitidos serán direccionados en todas direcciones (no necesariamente en la dirección de la onda usada para excitar), con lo cual habrá un decremento en el flujo de energía en la dirección del haz, esto se traduce como una absorción de energía.

2.1.1 Transiciones Interbanda

En el esquema siguiente (Figura 2) se muestra de manera simplificada un diagrama relacionado con las transiciones interbanda, en éste se observan dos bandas separadas. El espacio vacío entre las dos bandas se conoce como “band gap (E_g)”.

Durante la transición un electrón salta de una banda de baja energía a otra de mayor energía cuando absorbe un fotón. Este suceso solo puede pasar si hay un electrón en el estado inicial de la banda con menor energía, además, el principio de exclusión de Pauli exige que el estado final (en la banda de arriba) deba estar vacío.

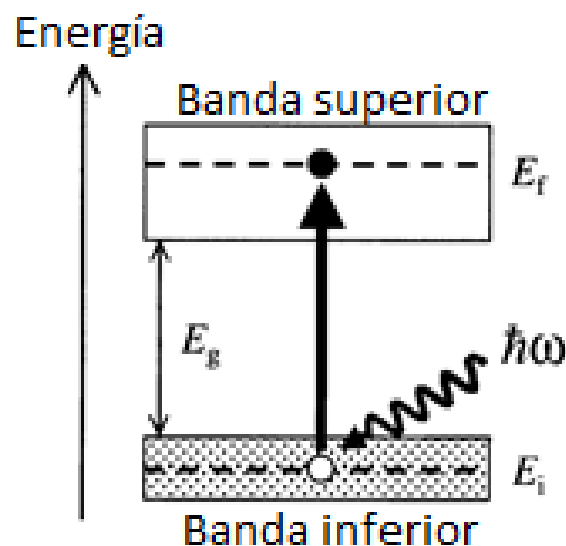


Figura 2. Diagrama que muestra el proceso de absorción óptica entre un estado con energía E_i y un estado final E_f [OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS, MARK FOX, OXFORD MASTER SERIES]

Aplicando la ley de conservación de la energía tendremos que:

$$E_f = E_i + \hbar\omega$$

Donde E_i es la energía del electrón en la banda de baja energía, E_f es la energía del estado final (banda superior), y $\hbar\omega$ es la energía del fotón; es importante notar que la energía mínima del fotón para que un electrón cambie su estado debe ser $\hbar\omega > E_g$.

En el caso de cristales, existe un rango continuo de energías que se encuentran entre las bandas superior e inferior, de esta manera las transiciones interbanda serán posibles para un rango continuo de frecuencias, de esta manera, las transiciones interbanda darán lugar a un espectro de absorción continuo que va desde el límite inferior de E_g hasta un valor superior compuesto por múltiples bandas. Este espectro contrasta con el generado por átomos aislados el cual consiste en líneas discretas. En la Figura 3 se puede apreciar el espectro de absorción en el rango de 300-700 nm para una muestra de polyfluoreno.

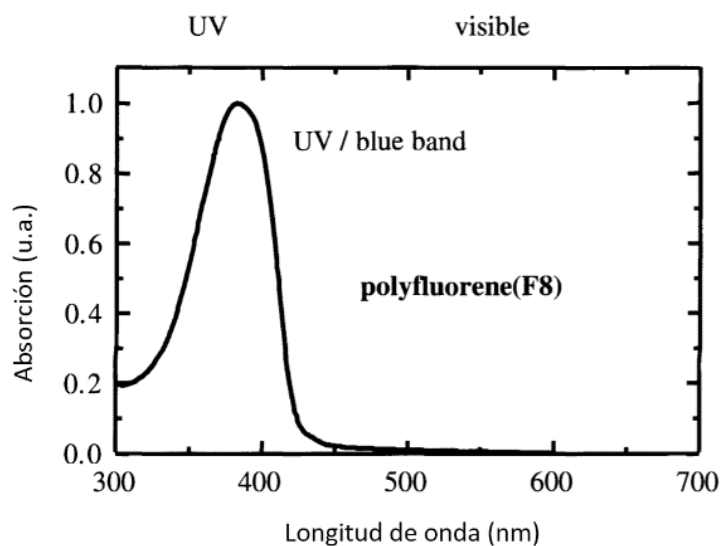


Figura 3. Espectro de absorción de (9,9-dioctylfluoreno) [OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS, MARK FOX, OXFORD MASTER SERIES]

2.1.2 Ancho De Banda Prohibido Directo E Indirecto.

La diferencia entre estos dos tipos de gap radica en la manera en la cual el electrón excitado llega la banda de conducción. En el primer caso (gap directo) la estructura de bandas del semiconductor es tal que el máximo en la banda de valencia y el mínimo en la banda de conducción están localizados en el mismo punto del vector k de la zona de Brillouin ($k=0$). En el caso de gap indirecto el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden en el mismo punto de la zona de Brillouin ($k \neq 0$). En las transiciones directas existe conservación de energía y del momentum, esto no sucede en las transiciones indirectas donde la conservación del momentum se lleva a cabo a través de la interacción adicional de los electrones con la red, es decir, con los fonones. (Figura 4)

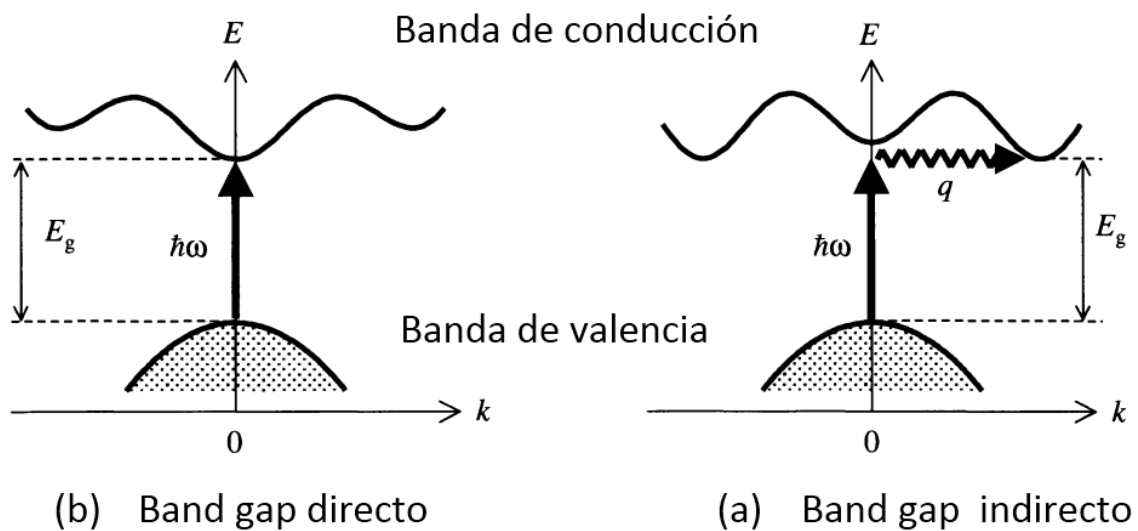


Figura 4. Transiciones interbanda en sólidos. A) Band gap directo, b) band gap indirecto. [OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS, MARK FOX, OXFORD MASTER SERIES]

2.1.3 Obtención Del Ancho De Banda.

Experimentalmente, para obtener un espectro de absorción, se incide el haz sobre la muestra y a través de un arreglo óptico se separa éste en dos, uno de estos llega directamente a un fotodetector y el otro incide sobre la muestra, el haz reflejado por la muestra es captado por otro sensor. Finalmente son comparadas las respuestas obtenidas por los dos detectores y así el espectro es conformado. Los espectros de emisión en este trabajo han sido medidos usando el espectrofotómetro Cary 100.

La relación del coeficiente de absorción con la energía de la banda prohibida para un semiconductor cristalino está dada por la relación:

$$(\alpha)^n = (\hbar\nu - E_g)$$

Con $n=1/2$ para el caso de gap indirecto y $n=2$ para gap directo, h la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es el ancho de la banda prohibida.

Para determinar el gap, lo que se hace es graficar $h\nu$ VS $(\alpha)^n$, se selecciona la región del espectro en la cual la relación entre estas variables es lineal (línea recta en el espectro), se calcula la ecuación de la recta, se resuelve para $y=0$ y el valor obtenido corresponde al del ancho de banda prohibido. Ejemplo gráfico de dicho procedimiento se muestra en la Figura 5.

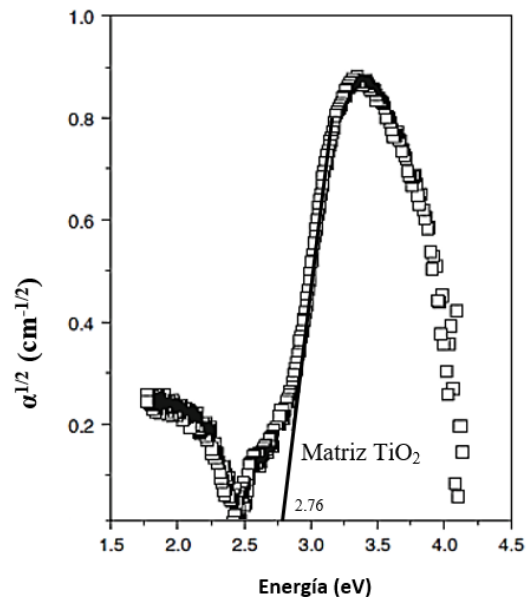


Figura 5. Se observa gráficamente como se obtiene el valor del gap para una muestra. La energía para la cual la línea recta intersepta el eje de las abscisas corresponde al gap del material.

2.2 Luminiscencia

Se le conoce como luminiscencia a los procesos de emisión de luz debida a los átomos excitados en un material. Esta luz, es emitida en todas direcciones, y tiene una frecuencia distinta a la del haz incidente (Optical Properties of Solids, Oxford University Press, Mark Fox). Nótese que existen procesos intermedios entre la absorción y la emisión de la luz. El retraso en tiempo de la emisión con respecto a la absorción de luz es determinada por el tiempo de vida de los estados excitados del material. Si el tiempo de vida τ es menor a 10^{-8} s el proceso se conoce como fluorescencia (es el caso de las lámparas de neón y las lámparas fluorescentes), si el tiempo transcurrido es mayor a 10^{-8} segundos el proceso se denomina fosforescencia (ejemplo de ello se puede encontrar en los señalamientos viales).

Los átomos emiten luz por emisión espontánea cuando los electrones en estados excitado caen a un nivel menos excitado a través de transiciones radiativas. Estas transiciones se conocen como Luminiscencia. La luminiscencia puede ocurrir por distintos mecanismos; entre ellos la electroluminiscencia en la que la emisión de luz es causada debido a la corriente que circula a través de un material, otro mecanismo es la fotoluminiscencia (mecanismo estudiado en este trabajo) en el cual la luz es emitida después de que el material absorbe un fotón de una mayor energía.

Dependiendo de la duración de la emisión, el proceso se puede dividir en dos, la fluorescencia ($<10^{-5}$ segundos) y la fosforescencia ($>10^{-5}$ segundos). Los procesos involucrados en la emisión de luz, son más complicados que los existentes en la absorción pues en este caso se deben contemplar los mecanismos de relajación del material.

En la Figura 6 se muestra el mecanismo de emisión en un material. Se puede observar que el fotón es emitido cuando un electrón cae de nivel. Para que suceda este hecho, primero debemos haber excitado al electrón mediante otro fotón, al mismo tiempo, debemos contemplar el principio de exclusión de Pauli, pues el fotón no puede ser emitido a menos que exista un estado vacío en la banda de estados base.

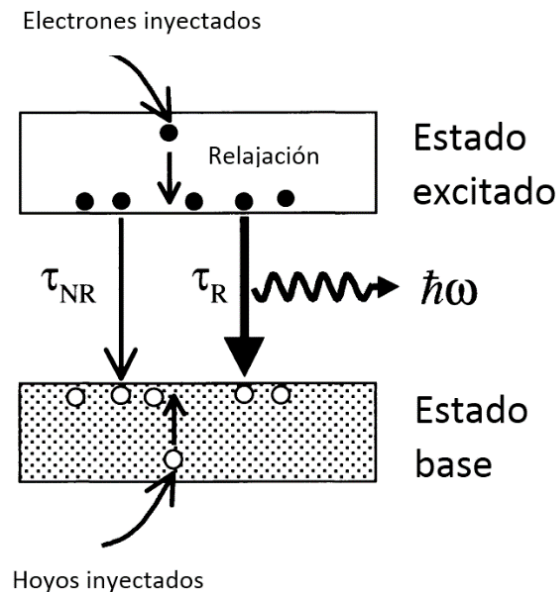


Figura 6. Diagrama de emisión espontánea a través de procesos radiativos. [OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS, MARK FOX, OXFORD MASTER SERIES]

La tasa de cambio para emisión espontánea en el caso de transiciones radiativas entre dos niveles, está determinada por el coeficiente A de Einstein. Si el nivel superior (mayor energía) tiene una población N en el tiempo t, entonces la tasa para emisión radiativa será:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{radiativa}} = -AN$$

Resolviendo la ecuación tenemos:

$$N(t) = N(0)e^{-\left(\frac{t}{\tau_R}\right)}$$

Donde se ha renombrado el factor $1/A$ como “ τ_R ” el cual se conoce como tiempo de vida radiativo de la transición.

Para que el electrón “pase” de un estado excitado a uno base, además de los mecanismos radiativos, el electrón puede perder la energía de excitación mediante la relajación no-radiativa. En estos casos, por ejemplo, puede perder la energía calentándose o transferir la energía a defectos o impurezas. Si los mecanismos no-radiativos se llevan a cabo más rápido que los procesos radiativos, entonces el material emitirá muy poca luz.

Sea “ N ” la población de electrones en un estado excitado. La eficiencia luminiscente “ η_R ”, que es la relación entre la cantidad de procesos radiativos y los no radiativos, se calcula usando la ecuación anterior y la ecuación del cambio de la población de un estado excitado cuando procesos no-radiativos son posibles:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)$$

Donde τ_R es el tiempo de vida de una transición radiativa y τ_{NR} es el tiempo de vida de una transición no radiativa. Así dividiendo la ecuación para procesos solamente radiativos entre la anterior (que contempla procesos radiativos y no radiativos), tenemos:

$$\eta_R = \frac{AN}{N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}\right)}$$

De esta ecuación se puede observar que si $\tau_R \ll \tau_{NR}$ entonces la eficiencia se acerca a la unidad y así, la mayor cantidad de luz será emitida. En el caso $\tau_R \gg \tau_{NR}$ la emisión será muy pequeña. También se puede observar de esta ecuación que para que haya eficiencia luminiscente, se necesita que el tiempo de vida de los procesos radiativos sea mucho menor que el tiempo de vida para los procesos no radiativos.

2.2.1 Luminiscencia Interbanda (Materiales De Gap Directo)

Ocurre cuando un electrón en la banda de conducción cae a la banda de valencia mediante la emisión de un fotón. Este proceso reduce el número de hoyos en la banda de valencia y el número de electrones en la banda de conducción. Dicho de otra manera, la luminiscencia corresponde a la aniquilación de pares electrón-hueco, y se le conoce como recombinación radiativa electrón-hueco.

El tiempo de duración de estos procesos se encuentra en un rango de tiempo que va de 10^{-8} hasta 10^{-9} segundos, así que es de esperarse una alta eficiencia luminiscente.

En la Figura 7 se muestra el diagrama del proceso de emisión para materiales de gap directo, en éste, el hoyo y el electrón que se recombinan, tienen el mismo vector de onda “K”, y la emisión corresponde al fotón con energía E_g . Cabe mencionar que la luminiscencia está cerca de la energía de band gap.

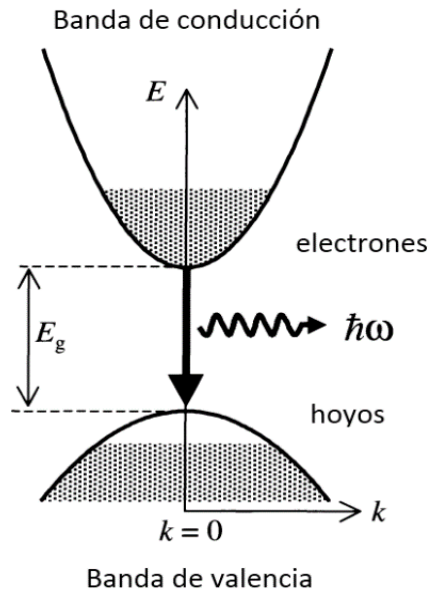


Figura 7. Esquema del proceso de emisión interbanda. [OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS, MARK FOX, OXFORD MASTER SERIES]

2.2.2 Luminiscencia Interbanda (materiales de gap indirecto)

La emisión de fotones en el caso de materiales de gap indirecto es un tanto más complicado que en materiales de gap directo debido a que en este caso además del fotón emitido, debe existir un fonón que sea emitido o absorbido con la finalidad de conservar el momentum pues en este caso el máximo y mínimo de las bandas de valencia y de conducción respectivamente no coinciden (Figura 8). Este nuevo requerimiento hace que este tipo de emisiones sean procesos conocidos como de segundo orden. Además el tiempo de vida radiativo es más largo que en el caso de materiales de gap directo y, a partir de la ecuación que define a la eficiencia luminiscente se observa que el material tendrá una luminiscencia menor.

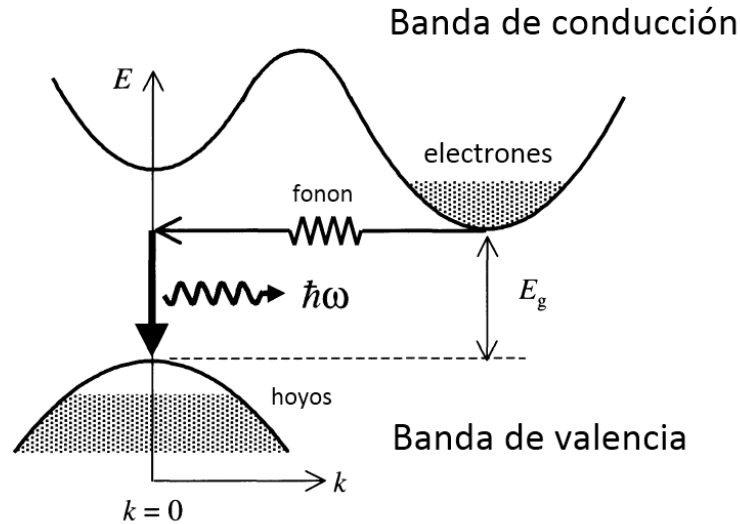


Figura 8. Esquema del proceso de emisión para materiales de gap indirecto. [OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS, MARK FOX, OXFORD MASTER SERIES]

2.2.3 Materiales Dopados

La acción de dopar se define como aquella en la que se introducen impurezas en un semiconductor con la finalidad de cambiar su comportamiento. Desde el enfoque óptico, es de esperarse que al dopar un material las propiedades ópticas (absorción, emisión y excitación) de éste cambien. Un ejemplo en la mente de todos es el del zafiro y rubí (zafiro dopado con cromo), lo primero que se observa es el cambio en la absorción de ambos, el zafiro es transparente al visible mientras que el rubí absorbe fuertemente en el azul y en la región verde/amarillo dando lugar a su característico color rojo.

Para entender los principios básicos de cómo funciona un material dopado debemos tomar en cuenta que la cantidad de iones dopantes dentro de la red es muy pequeña, de ésta manera no interactúan los iones dopantes entre sí; que la interacción con el cristal que los contiene es alta y tiene un fuerte efecto en el espectro de éste; y que al tratarse de material, éste estará compuesto por moléculas, mismas que pueden vibrar con la energía introducida en ellas.

Puesto que los modelos de transiciones de bandas corresponden a los de un átomo aislado, éstos no serán aplicados directamente al caso de un material dopado, sin embargo, son una buena base para comprender el estudio en este tipo de materiales.

Para comprender los mecanismos o procesos que se llevan a cabo cuando se introduce un átomo dopante en un sólido cristalino debemos hacer uso de un modelo que implica la interacción electrón fonón. Cabe mencionar que no entraremos en detalle acerca de cómo puede ser este tipo de interacción, solamente consideraremos la posibilidad de que esta interacción puede ocurrir.

Como ya se mencionó, estamos tratando con moléculas, de manera que cuando se hace una transición electrónica es posible que esta pueda cambiar su estado vibracional, este hecho generara un nuevo tipo de transiciones que se conocen como transiciones vibrónicas-electrónicas. En la siguiente Figura se muestra un diagrama de este tipo de transiciones.

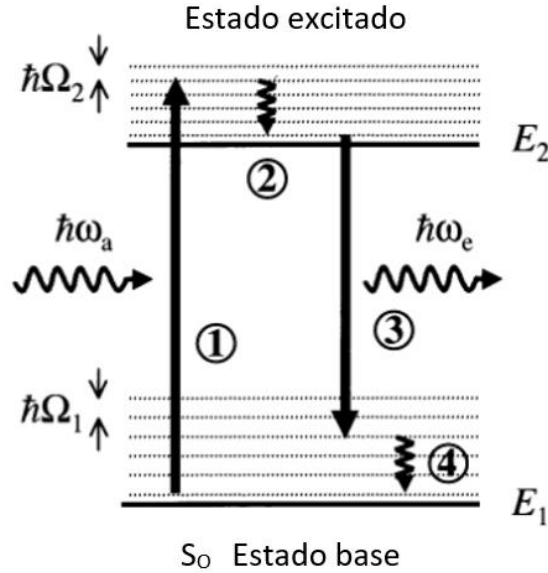


Figura 9. Diagrama de transiciones vibracional-electrónicas dentro de una molécula. [OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS, MARK FOX, OXFORD MASTER SERIES]

Para una molécula, la energía de una oscilación vibracional de frecuencia angular Ω es igual a $(n + 1/2) \hbar \Omega$ con n número cuántico. De esta manera la energía para el estado base sería

$$E = E_1 + (n_1 + 1/2) \hbar \Omega_1$$

Y la energía para un estado excitado con energía E_2 sería:

$$E = E_2 + (n_2 + 1/2) \hbar \Omega_2$$

Ahora consideremos el caso en el que la molécula se encuentra en el estado base y no cuenta con energía debido a la vibración de ésta ($n_1=0$); a su vez, esta molécula es excitada mediante la absorción de un fotón (**paso 1**). La energía del fotón absorbido estará dada por:

$$\hbar \omega_a = \left(E_2 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega_2 \right) - \left(E_1 + \frac{\hbar \Omega_1}{2} \right) = \hbar \omega_0 + n_2 \hbar \Omega_2$$

Con ω_a la frecuencia angular absorbida por el fotón y

$$\hbar \omega_0 = E_2 - E_1 + 1/2 \hbar (\Omega_2 - \Omega_1)$$

Puesto que n_2 solo puede tomar valores enteros, se tendría un espectro de absorción discreto, sin embargo en la práctica estas líneas se vuelven anchas lo que da lugar a un espectro continuo.

Una vez que la molécula se encuentra en estado excitado esta tendrá una gran cantidad de energía vibracional, éste exceso de energía es rápidamente perdida a través de procesos de relajación (**paso 2**). Una vez que la molécula ha perdido esta energía vibracional se encontrará en el nivel excitado de menor energía, momento en el cual regresará a su estado base mediante la emisión de un fotón (**paso 3**) con energía $\hbar\omega_e$ dada por:

$$\hbar\omega_e = \left(E_2 + \frac{\hbar\Omega_2}{2}\right) - \left(E_1 + \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\Omega_1\right) = \hbar\omega_0 - n_1\hbar\Omega_1$$

Finalmente (**paso 4**) la molécula regresa a al nivel $n_1=0$ del estado base debido a la perdida de energía vibracional mediante procesos no radiativos. Se puede observar de las ecuaciones que la absorción ocurre a mayores energías que las debidas a la emisión, excepto en el caso en el que no hay vibración por parte de la molécula.

2.2.4. Dopantes

Una vez que se ha comprendido básicamente cómo funciona la emisión de fotones en una molécula o un material veremos brevemente algunas de las características de los iones involucrados en este trabajo.

Primeramente notamos que los iones Mn^{2+} y Eu^{3+} usados en este trabajo corresponden a los metales de transición y tierras raras respectivamente. Éstos se caracterizan por no tener lleno el orbital 3d y 4f, esto es, la configuración electrónica para Mn^{2+} es $[Ar] 3d^5$ y para el Eu^{3+} es $[Xe] 4f^6$. Los iones correspondientes a estas series (metales de transición y tierras raras) han sido ampliamente usados en láseres de estado sólido, leds, materiales fluorescentes, termoluminiscentes, etcétera.

Es importante notar y recordar que; a) los iones usados al actuar como dopantes en el cristal sustituirán los lugares del catión dentro de la red, b) debido a la baja cantidad de iones dopantes dentro del cristal la interacción entre ellos será despreciable. El aspecto principal a considerar será entonces la perturbación de los niveles electrónicos del dopante debido a la interacción con el entorno en que se encuentra.

Si la interacción es débil entonces la absorción y emisión se mantendrá como líneas discretas (característico de la serie 4f), si la interacción es fuerte entonces las frecuencias de las transiciones serán muy distintas de aquellas consideradas para el ion aislado y además el espectro se ensanchará haciendo un continuo (característico de la serie 3d).

En la siguiente tabla se muestran las transiciones electrónicas para los iones de Eu^{3+} y Mn^{2+} .

Tabla 1 Transiciones electrónicas de los iones Eu^{3+} y Mn^{2+} .

| Longitud de onda (nm) | Transición electrónica Eu^{3+} | Longitud de onda (nm) | Transición electrónica Mn^{2+} |
|-----------------------|---|-----------------------|--|
| 360 | $^5\text{D}_4$ | 370 | $^4\text{E}_g(\text{D})$ |
| 392 | $^5\text{L}_6 \rightarrow ^5\text{L}_7$ | 380 | $^4\text{T}_{2g}(\text{D})$ |
| 410 | $^5\text{D}_3$ | 415 | $^4\text{A}_1(\text{G})\text{-}^4\text{E}(\text{G})$ |
| 466 | $^5\text{D}_2$ | 435 | $^4\text{T}_2(\text{G})$ |
| 525 | $^5\text{D}_1$ | 500 | $^4\text{T}_{2g}(4\text{G})$ |
| 582 | $^5\text{D}_0$ | 570 | $^4\text{T}_1(\text{G})$ |
| 2066 | $^7\text{F}_6$ | 605 | $^4\text{T}_{1g}(4\text{G})$ |
| 2638 | $^7\text{F}_5$ | | |
| 3647 | $^7\text{F}_4$ | | |
| 5166 | $^7\text{F}_3$ | | |
| 12400 | $^7\text{F}_2$ | | |
| 124000 | $^7\text{F}_1$ | | |
| N.E. | $^7\text{F}_0$ | | |

2.2.5 Luminiscencia (Parte Experimental)

Los espectros de emisión se obtuvieron en un espectrómetro modular de doble rejilla de excitación Fluorolog FL3-22 (Jobin-Yvon Horiba) en modo de emisión de cara frontal y equipado con una lámpara de Xenón de 450 Watts. Para obtener los espectros, se fija el monocromador de excitación en una longitud de onda determinada y se barre con el monocromador de emisión un rango de longitudes de onda mayores a la usada para excitar al material (*apéndice B*).

2.3 Difracción De Rayos X

2.3.1 Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos-X interactúa con un material, los átomos se dispersan en todas las direcciones. En un sólido cristalino, los átomos se ubican en un arreglo periódico, esto impone fuertes restricciones acerca del patrón de difracción. Para entender mejor la difracción de rayos X, asumiremos que la temperatura es suficientemente baja para hacer que los átomos de la estructura permanezcan fijos. En la descripción de Bragg, la difracción de los rayos X se produce por la interferencia constructiva de ondas dispersadas por la sucesión de redes planas en el cristal.

Sean \mathbf{K} y \mathbf{K}' vectores de onda paralelos que inciden con un ángulo θ sobre átomos en un mismo planos cristalino \mathbf{P} . (ver Figura 10).

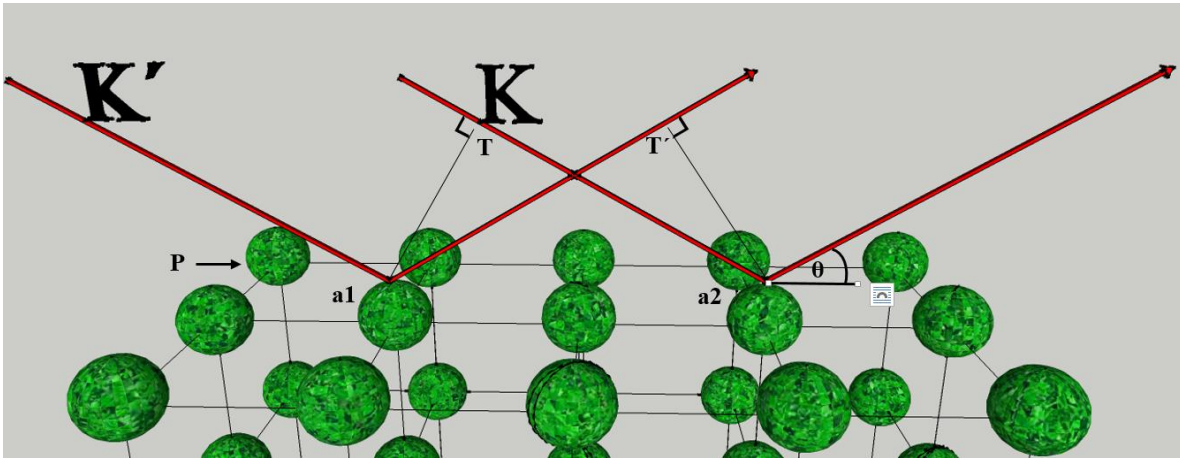


Figura 10. \mathbf{K} y \mathbf{K}' vectores de onda paralelos que inciden con un ángulo θ sobre átomos en un mismo plano cristalino P .

Consideremos en el plano P dos átomos $a1$ y $a2$ los cuales interaccionaran con los rayos \mathbf{K} y \mathbf{K}' . es de esperarse que los rayos sean dispersados en todas direcciones, sin embargo para los rayos que se encuentran en el plano hecho por el rayo \mathbf{K} y la proyección de éste en el plano cristalino se cumplirá que éstos (los rayos) se encuentren en fase y por lo tanto se cumplirá que:

$$\overline{T a2} - \overline{a1 T'} = a1 a2 \cos(\theta) - a1 a2 \cos(\theta) = 0$$

Ahora fijémonos en los rayos dispersados por átomos que se encuentran en dos planos cristalinos diferentes y que se encuentran uno sobre otro (Figura 11). Sean estos átomos $a1$ y $a3$, y los rayos \mathbf{K} y \mathbf{K}' .

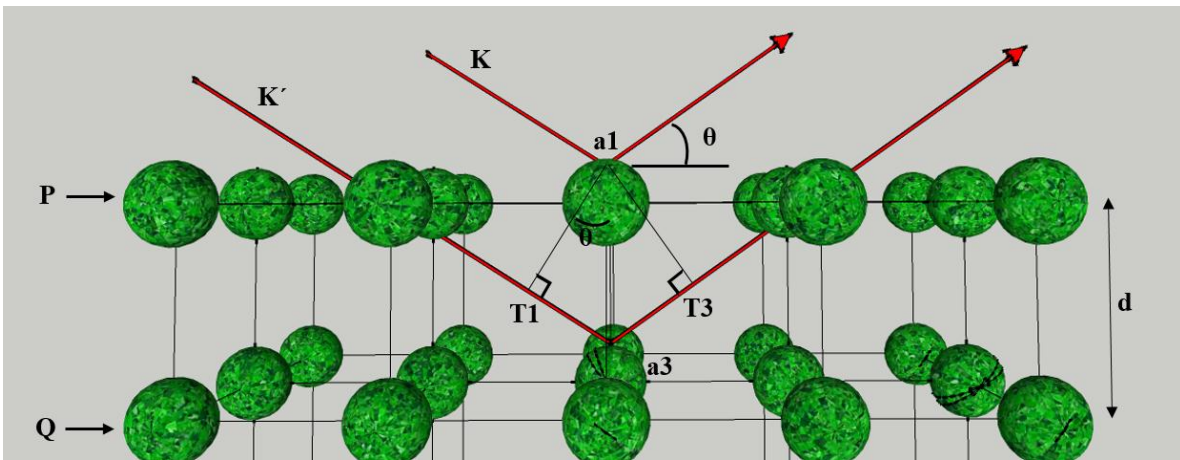


Figura 11. \mathbf{K} y \mathbf{K}' vectores de onda paralelos que inciden con un ángulo θ sobre átomos en dos planos cristalinos P y Q

Se tiene que

$$\begin{aligned} \overline{T_1 a_3} &= \overline{a_3 T_3} \\ \overline{T_1 a_3 T_3} &= 2 * \overline{a_3 T_3} \\ \overline{a_3 T_3} &= d \text{ sen } (\theta) \end{aligned}$$

Si los rayos están en fase entonces la diferencia de caminos ópticos es igual a n veces la longitud de onda λ con n un número entero, esto es:

$$\overline{T_1 a_3 T_3} = n\lambda = 2 * \overline{a_3 T_3} = 2 d \text{ sen } (\theta)$$

Así obtenemos la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } (\theta)$$

2.3.2 Tamaño De Grano

El ancho de los picos en los patrones de difracción de rayos X está relacionado con el tamaño de los cristales que componen a la muestra, esto es, si los cristales dentro de la muestra son pequeños entonces los picos de difracción en el patrón de la muestra serán anchos.

Consideremos el patrón de difracción de un cristal de grosor t , podemos notar que la intensidad cambiará conforme nos alejamos del ángulo de Bragg.

Supongamos un cristal de grosor t con $m+1$ planos en la dirección de la difracción y sea θ el ángulo que puede variar tal que para θ_B se cumple la ley de Bragg

$$\lambda = 2 d \text{ sen } (\theta_B)$$

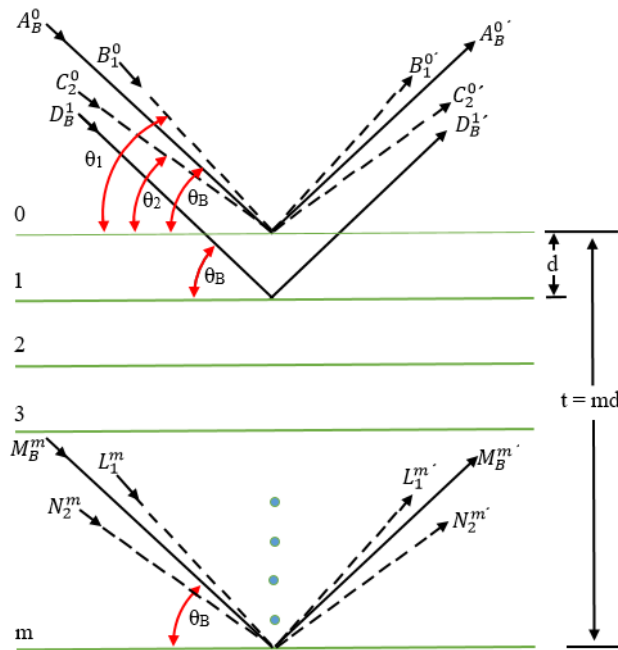


Figura 12. Arreglo de m planos cristalinos

De la Figura 12 se puede observar que los rayos $A_B^0, B_B^1, \dots, M_B^m$ hacen un ángulo θ_B , los rayos $A_1^0, B_1^1, \dots, M_1^m$ hacen un ángulo θ_1 , los rayos $A_2^0, B_2^1, \dots, M_2^m$ hacen un ángulo θ_2 . Para θ_B la intensidad es máxima, mientras que para θ_1 y θ_2 la intensidad es cero, de esta forma tenemos que para θ en el rango $\theta_1 - \theta_2$ la intensidad será distinta de cero (Figura 13).

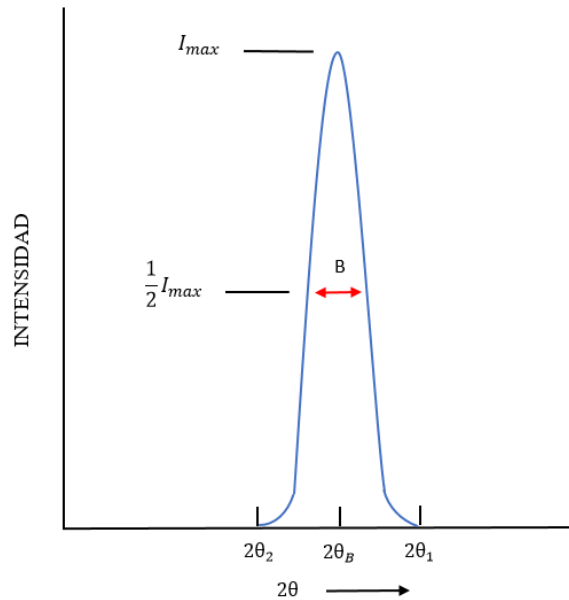


Figura 13 Pico producido por la difracción de un rayo.

2.3.3 Formula De Scherrer

La fórmula de Scherrer que se encuentra ligada con la ley de Bragg, nos permite calcular el tamaño de cristal de un material en particular a partir del espectro de difracción. De la ley de Bragg tenemos $n\lambda = 2 d \text{sen}(\theta)$; multiplicando ambos lados por un entero m tal que $md = t$ (t el grosor del cristal) se tiene

$$m\lambda = 2 m d \text{sen}(\theta)$$

$$m\lambda = 2 t \text{sen}(\theta)$$

Ésta última ecuación se puede interpretar como la reflexión de orden m entre un conjunto de planos con distancia d entre ellos. Diferenciando ambos lados tenemos:

$$0 = 2 \Delta t \text{sen}(\theta) + 2t \cos(\theta) \Delta\theta$$

$$t = \frac{\Delta t \text{sen}(\theta)}{\cos(\theta) \Delta\theta}$$

Observando que el mínimo incremento en $\Delta t = d$ y de la ley de Bragg que para $n=1$

$$\frac{\lambda}{2} = d \text{sen}(\theta)$$

Se tiene:

$$t = \frac{\lambda}{2 \cos(\theta) \Delta\theta}$$

Finalmente renombrando $2 \cdot \Delta\theta$ por B se obtiene esencialmente la ecuación de Scherrer. Sin embargo un análisis más detallado agrega el factor 0.9 en el numerador de la ecuación con lo cual se obtiene la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos(\theta)}$$

2.3.4 Obtención De Los Patrones De Difracción De Rayos X

El material sintetizado se preparó por el método de polvos en un difractor de rayos X BRUKER Discover D8. Para obtener los patrones de difracción de las muestras, éstas se muelen finamente en un mortero de Ágata, posteriormente son colocadas en portamuestras de acrílico presionando y sin tallar la muestra en la hendidura de éstos. Se analizaron éstas en el rango 2θ de 5° - 90° con un paso de 0.04° y finalmente se compararon los patrones obtenidos con las fichas JCPDS.

2.4 Diagrama De Fases

Es posible estudiar las características internas de un sistema sin adentrarnos atómicamente, esto es posible a través de un diagrama de fases. Un diagrama de fases, es una representación esquemática entre distintos estados que un sistema (material) puede adquirir; es “De los diversos métodos gráficos usados para indicar los intervalos de presión, temperatura y composición donde las fases específicas o mezcla de ellas son estables...” (Brophy, Rose, & Wulff, 1968).

Diremos que un sistema es “monofásico” cuando solo existe una fase, por ejemplo, una mezcla de gases pues estos son siempre miscibles entre ellos; bifásico, sólido-liquido, liquido-gaseoso; o trifásico, sólido-liquido-gaseoso. Saber si un sistema es monofásico, bifásico o trifásico dependerá de que podamos distinguir y separar las fases de la sustancia final por métodos mecánicos, es decir, existen mezclas miscibles o no miscibles con la misma fase que podremos o no separar por ejemplo agua-aceite, agua-alcohol. Es importante notar que nos estamos refiriendo a la sustancia final pues se puede partir de dos elementos o compuestos con la misma fase (por ejemplo Li_2O y B_2O_3) que posteriormente generaran una solución de una sola fase.

Un sistema está conformado por componentes, o sea por elementos, compuestos o mezclas las cuales, dependiendo de la concentración y el entorno (presión, temperatura) podrán dar

lugar a uno de los sistemas mencionados siempre que estas componentes puedan dar lugar a todas las composiciones. Esto es, se pueden elegir distintos conjuntos de componentes para formar un sistema dado y la elección de estos conjuntos es por conveniencia sin embargo esta conveniencia debe estar regida por la observación de que estas componentes den lugar a la composición deseada. Por ejemplo supongamos se desea hacer una composición entre P y L del 50% a partir de las componentes P_3L y P; notamos que éstas no serán las adecuadas pues no serán capaces de generarnos la composición 50%.

Notemos también que si la presión o temperatura de un sistema cambia, entonces las composiciones en las fases cambiarán, es por esta razón que es posible que una sola fase pueda encontrarse a distintas composiciones. Es por eso que un diagrama de fases es de gran ayuda cuando de sintetizar un material se trata.

3. Técnica Experimental

3.1 Síntesis

Las muestras con y sin dopantes fueron sintetizadas por el método de enfriamiento del fundente. Para sintetizarlas se hizo uso del diagrama de fases que se muestra en la Figura 14. Éste es un diagrama de fases binario para una mezcla de óxido de Litio y oxido de Boro. Se puede observar que existen distintas temperaturas dependientes de la concentración de Li_2O y B_2O_3 para las cuales se puede sintetizar el tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$); de acuerdo al diagrama corresponde a todos los puntos que satisfacen L^*2B .

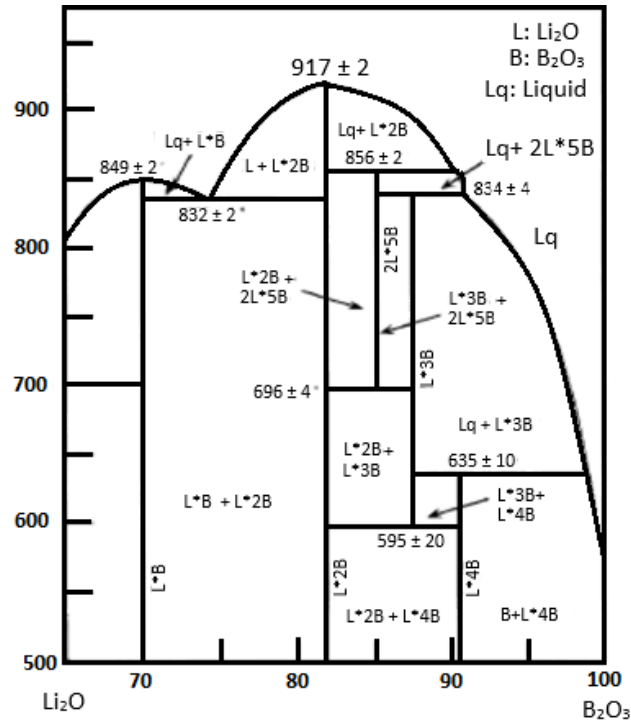


Figura 14 Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (Sastry y Hummel, 1958)

Una vez contemplada la temperatura se procedió a sintetizar el tetraborato de litio (de ahora en adelante llamado LiBO). Éste se obtuvo mediante la mezcla estequiométrica de polvos de ácido bórico (H_3BO_3) y carbonato de litio (Li_2CO_3), posteriormente se agregó agua hasta obtener una mezcla homogénea. Ésta se secó y posteriormente se calentó hasta los 930°C por 4 horas. El producto obtenido se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente (TA), una vez que producto se encontraba a TA se sometió nuevamente a un calentamiento a 600°C durante 120 minutos y después, nuevamente, se dejó enfriar hasta TA. El material obtenido

es un cristal transparente que, una vez enfriado se molió en un mortero de Ágata y posteriormente se usó para preparar las muestras dopadas.

En el caso de las muestras dopadas, éstas fueron obtenidas al mezclar polvo de LiBO con una solución de MnCl_2 (0.5 wt%) o MnCl_2 y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.5 wt%, 0.025wt %) en alcohol hasta obtener una mezcla homogénea. Éstas fueron secadas y posteriormente calentadas hasta 830°C en aire durante una hora y posteriormente enfriadas a TA. Una vez que el material se encontraba a TA se sometió a un tratamiento térmico a 600°C durante 120 minutos y después, nuevamente, se dejó enfriar hasta TA. Finalmente se molieron las muestras en un mortero de ágata para su posterior caracterización. En este caso las muestras sintetizadas presentan tonalidades rojizas; en el caso de la muestra dopada con manganeso está tonalidad es menos intensa que en el caso de la muestra bidopada. En la Figura 15 se presentan fotos de las muestras obtenidas. En la Figura 16 se muestran las rampas de temperatura usadas en la síntesis del LiBO y LiBO dopado.



Figura 15. Muestras obtenidas de a) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, b) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, c) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}:\text{Eu}$

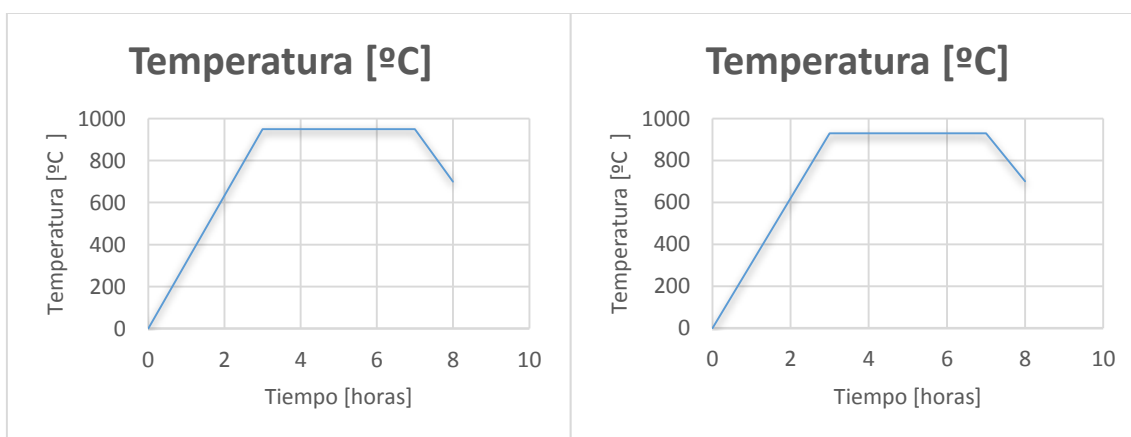


Figura 16. Rampas de temperatura usadas en la síntesis de a) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, b) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopado

3.2 Caracterización

Para conocer los efectos del Eu^{3+} y del Mn^{2+} se estudiaron los espectros de difracción de rayos X, de emisión, de excitación y de absorción. Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron usando un Difractómetro Bruker Discover D8 usando la línea K- α del Cu (1.54060 Å) y con un escaneo lento sobre el patrón a un paso de 0.040° en el rango $2\theta = 15-80^\circ$; posteriormente se compararon con los encontrados en la base de datos.

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro Cari 100, estos espectros fueron medidos para el intervalo de longitudes de onda entre 200-800 nm; estos espectros nos permitieron calcular el ancho de banda prohibido (E_g) usando el gráfico de (α^n) vs. $h\nu$, donde α es el coeficiente de absorción óptica, $n=1/2, 2$ para el caso de gap indirecto o directo respectivamente, y $h\nu$ la energía del fotón.

Los espectros de excitación y emisión fueron obtenidos en un espectrómetro Fluorolog (Jovin Yvon Horiba) en modo de emisión de cara frontal y equipado con una lámpara de Xenón de 450 watts. Para los espectros de excitación, el monocromador de emisión es posicionado en una particular longitud de onda y se “barre” usando el monocromador de excitación un rango de longitudes de onda menores a la seleccionada en el monocromador de emisión, evitando la emisión directa y el armónico correspondiente. Para los espectros de emisión, el monocromador de excitación es posicionado en una cierta longitud de onda mientras que el monocromador de emisión barre un intervalo en el espectro electromagnético con longitudes de onda mayores a la seleccionada en el monocromador de excitación.

4 Resultados Y Discusión

4.1 Difracción De Rayos X

Para corroborar la fase obtenida en las muestras sintetizadas, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X en el rango 2θ de $15-80^\circ$ a un paso de 0.040° , éstos fueron comparados posteriormente con los encontrados en los JCPDF (Figura 17). De los resultados se pudo saber que todas las muestras exhiben la estructura cristalina conocida como Diomignite, la cual corresponde al patrón de difracción 04-010-0882. Ésta estructura presenta un red tetragonal con parámetros de red $a=b=9.47900$, $c=10.29000$.

Para ninguna de las muestras se pudieron identificar reflexiones extras como resultado de la formación de algún otro compuesto o debidos al Mn, Eu u óxidos de estos; sin embargo se presentan ligeros corrimientos del espectro a lo largo del eje 2θ , éstos corrimientos probablemente se deben al cambio en el volumen de la celda para cada una de las muestras. Además, se puede observar que los espectros de difracción se vuelven más estrechos en las muestras dopadas. En la Tabla 2 se muestran los resultados experimentales de los parámetros de red y de volumen de celda para cada una de las muestras sintetizadas.

A partir de la fórmula de Scherrer $\tau = k\lambda / (\beta \cos\theta)$, donde k es el factor geométrico (con valor 0.9 para el caso de modelo de esferas), λ es la longitud de onda usada en el Difractómetro (1.54060 \AA), β es el ancho del pico a media altura (FWHM) y θ el ángulo de Bragg; se obtuvo el tamaño de grano promedio de las muestras, estos fueron 29.7631 nm para $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 34.6409 nm para $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ y 42.2860 nm para $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}:\text{Eu}$.

Tabla 2. Parámetros de red experimentales de las muestras de LiBO y LiBO dopado.

| MUESTRA | Parámetros de red (\AA) | | Volumen de celda (\AA^3) |
|------------|------------------------------------|------------|-------------------------------------|
| | a=b | c | |
| LiBO | 9.4786198 | 10.4505987 | 938.92602 |
| LiBO:Mn | 9.4858 | 10.2879 | 925.72 |
| LiBO:Mn Eu | 9.47292 | 10.2701 | 921.6 |

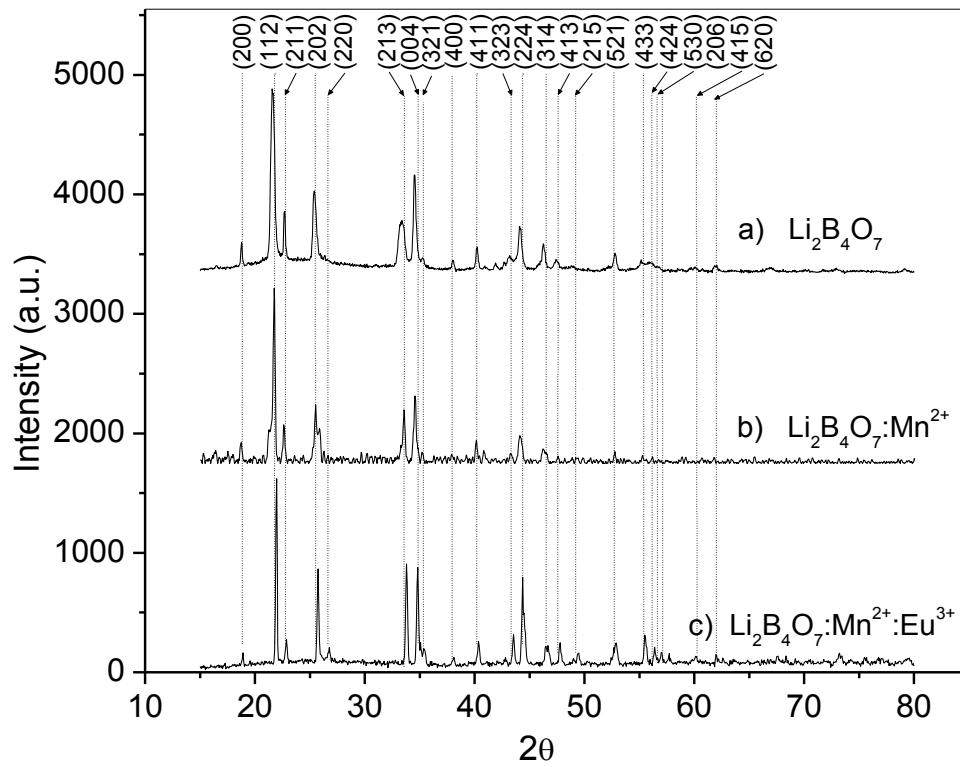


Figura 17 Espectros de difracción de rayos X, las tres muestras analizadas corresponden la fase cristalina conocida como Diomignite

4.2 Absorción Y Ancho De Banda

La Figura 18 muestra los espectros de absorción medidos a temperatura ambiente de las tres muestras preparadas

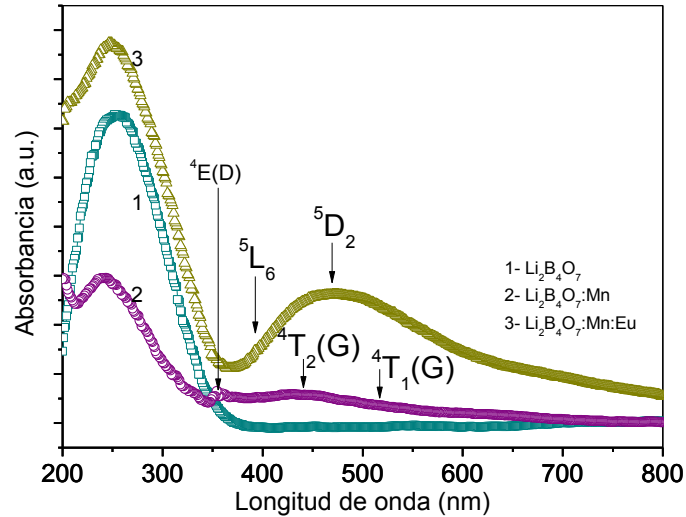


Figura 18. Espectros de absorción de muestras de LiBO y LiBO dopado con iones de Mn^{2+} y Eu^{3+} .

Se observa en las tres muestras una fuerte absorción para longitudes de onda menores a los 350 nm. Además, en el caso de las muestras dopadas se observa una protuberancia en alrededor de 354 nm, ésta corresponde al transición ${}^4E(D)$ del Mn^{2+} . En el caso de la muestra dopada con Mn^{2+} , se puede observar además entre los 400 y 500 nm el resultado de posiblemente del traslape entre las bandas ${}^4T_2(G)$ (442 nm) y ${}^4T_1(G)$ (516nm). Finalmente en el espectro de absorción de la muestra bidopada, se observan una protuberancia en 393 nm y una banda ancha con máximo en 473 nm; la protuberancia corresponde a la transición 5L_6 y la banda corresponde a la transición 5D_2 del Eu^{3+} . [10]

En relación a la determinación del tipo de gap del LiBO, las Figuras 19 y 20 muestran gráficos de α^n vs. $h\nu$ con $n=1/2$ para el caso indirecto y $n=2$ para el caso directo respectivamente. Se puede observar a partir de estos gráficos que, en la región de transición (rango 280-350nm), la relación entre $(\alpha)^n$ vs. $h\nu$ se mantiene lineal únicamente para el caso de gap directo. Es por esa razón que se concluye que el material es de gap directo.

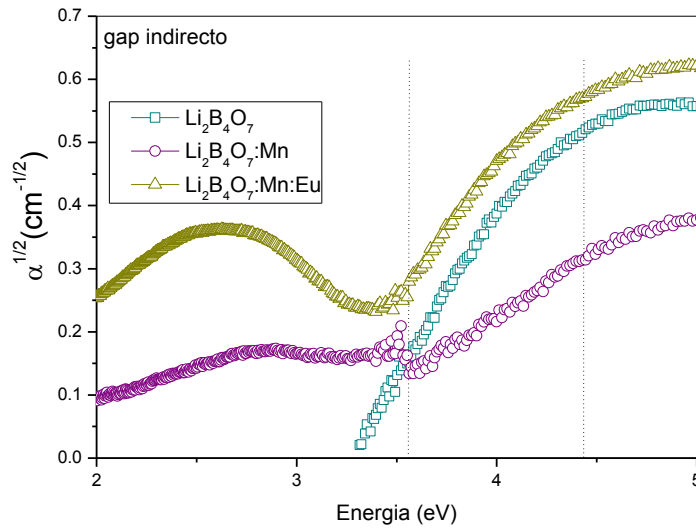


Figura 19. GAP indirecto de las muestras con y sin dopantes. La región entre las líneas punteadas corresponde a la región de transición del material.

En el Figura 20 se presenta el grafico de α^n vs. $h\nu$ con $n=2$, éste corresponde al caso de ancho de banda caso directo. En éste se puede observar que el gap para la muestra de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ es de 3.80 eV (325 nm). Es importante recalcar y notar que en el caso de las muestras dopadas el resultado obtenido para el gap directo es distinto al de la muestra sin dopar, esto se debe a que posiblemente los dopantes producen niveles electrónicos en la banda prohibida cerca del fondo de la banda de conducción del LiBO , esto se traduce en un incremento del coeficiente de absorción en la región donde no había niveles antes de dopar (Figura de 18).

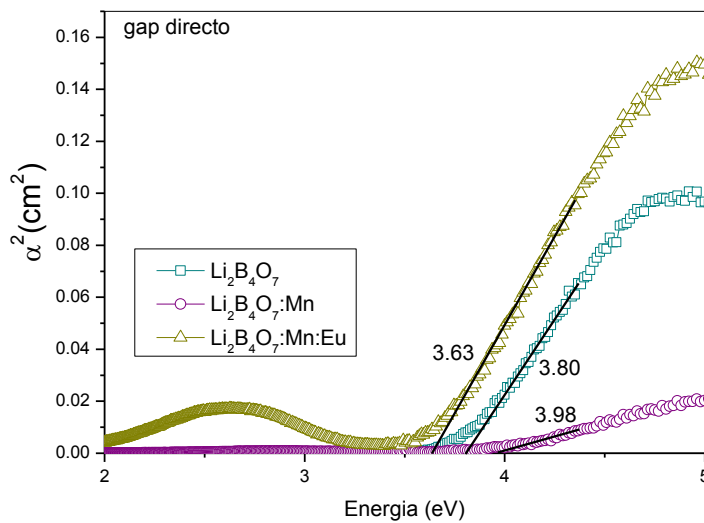


Figura 20. GAP directo de las muestras con y sin dopantes.

4.3 Emisión Y Excitación

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

El tetraborato de litio presenta una banda ancha de emisión con máximo en alrededor de 405 nm que a su vez está conformada por otras de menor intensidad con máximos en 415 y 435 (Figura 21). Se puede observar que se repite el espectro variando únicamente en intensidad para cualquiera de las longitudes de onda de excitación usadas.

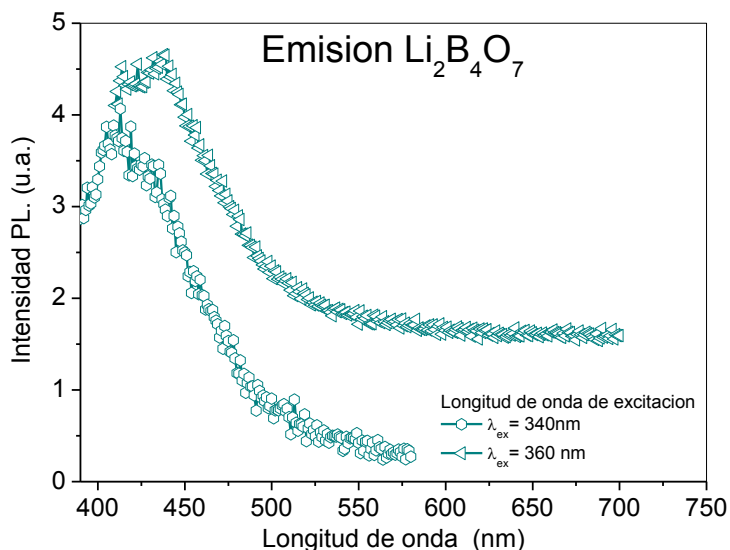


Figura 21. Espectro de emisión de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$

Las Figuras 22, 23 muestran los espectros de emisión y excitación de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ respectivamente. El espectro de emisión está formado por múltiples bandas en el rango de 325-725nm, con máximos en 405, 415, 435, 500.

Como se pudo observar en el espectro del LiBO , los máximos de emisión en 405, 415 y 435 nm le pertenecen; sin embargo cuando se usa una longitud de onda de excitación de 380 nm el espectro presenta dos máximos en 425 y 435 nm respectivamente, éstos pueden ser atribuidos a las transiciones ${}^4\text{A}_1(\text{G})\text{-}{}^4\text{E}(\text{G})$ y ${}^4\text{T}_2(\text{G})$ del Mn^{2+} debido a que éstas se encuentran en la misma posición [11].

Cuando se usa 290 nm como longitud de onda de excitación se puede observar la banda con máximo en 405 nm la cual está relacionada con la emisión del LiBO .

Finalmente cuando se usa una longitud de onda de excitación de 420 nm se puede observar en el espectro una banda ancha con máximo en alrededor de 500 nm y una protuberancia en 605 nm las cuales pueden pertenecer a las transiciones ${}^4T_{2g}(4G)$ y ${}^4T_{1g}(4G)$ [11] [12] [13], [14] [15].

El diagrama en la parte superior derecha de la imagen presenta esquemáticamente las transiciones electrónicas existentes para el Mn^{2+}

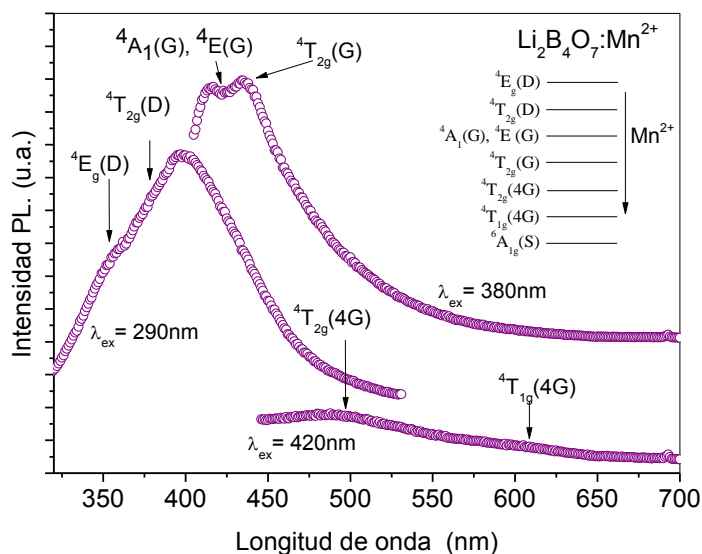


Figura 22 Espectros de emisión de $Li_2B_4O_7:Mn$ usando 290, 380 y 420 nm como longitudes de onda de excitación. En la parte superior derecha se muestra un diagrama de las posibles transiciones electrónicas del ion Mn^{2+} .

La Figura 23 muestra los espectros de excitación para $LiBO:Mn$ usando como longitudes de onda de emisión 400 y 450 nm. Se puede apreciar que el espectro está conformado por dos bandas anchas, la primera con máximo en alrededor de 305 nm y la segunda con máximos en 366 nm. Ésta última banda se atribuye a la transición ${}^4E(D)$ del Mn^{2+} .

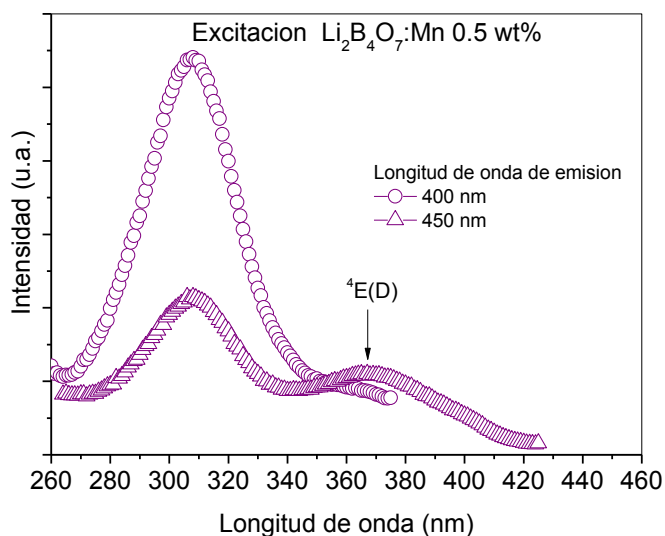


Figura 23 Espectros de excitación de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ para longitudes de onda de emisión de 400 y 450 nm.

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}:\text{Eu}$

El espectro de emisión para $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}:\text{Eu}$ se compone por múltiples bandas que van desde 350 nm a los 710 nm tal como se ve en la Figura 24. Se observa en el rango de 350-500 nm una banda ancha con dos máximos, que, como ya se vio en los espectros anteriores están relacionados con el $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$. En el rango que va de 500 a 750 nm, se pueden observar varias bandas con máximos en 576, 584, 589, 596, 612 y 702. Todas estas bandas se repiten para cualquier longitud de onda de excitación y corresponden a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (576 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (584, 589, 596 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (702 nm) del Eu^{3+} . [15]

Para una longitud de onda de excitación de 409 nm, se pueden observar en el rango de 550-700 nm una silueta que está relacionada con una banda de emisión del Manganeseo 2+, ésta corresponde a la transición electrónica $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$ [7]. Es importante notar que debido a que: 1) el espectro de absorción de esta muestra no presenta transiciones debidas al ion Manganeseo y 2) el espectro de emisión muestra la presencia del Mn^{2+} se puede suponer la existencia del fenómeno de transferencia entre $\text{Eu}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$. Esto quiere decir que se puede suponer que parte de la energía debida a los iones de Eu^{3+} es absorbida por los de Mn^{2+} de manera tal que éste último genera parte del espectro de emisión.

Es importante mencionar que la banda con máximo en alrededor de los 540 nm se presenta únicamente para una longitud de onda de excitación de 270 nm, y es debida al armónico de la longitud de onda de excitación usada.

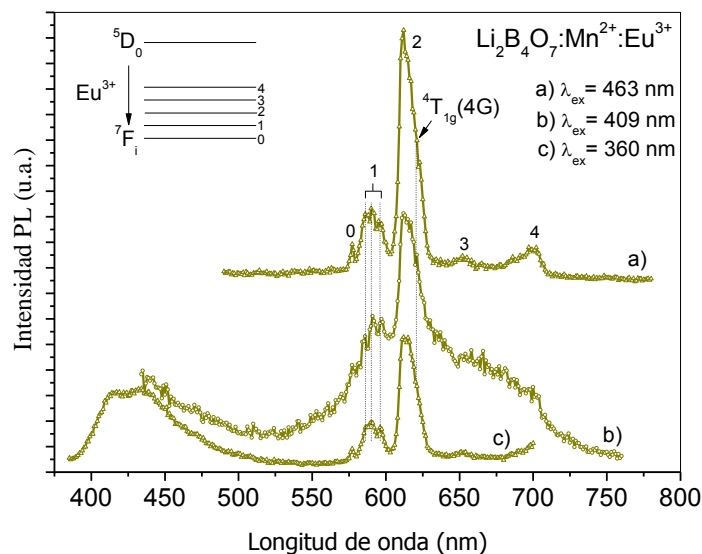


Figura 24. Espectros de emisión de las muestras de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopadas con Mn^{2+} y Eu^{3+}

En cuanto al espectro de excitación de la muestra doblemente dopada ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}:\text{Eu}$), se puede observar una banda ancha en el rango de 320 a 400 nm con máximo en alrededor de 363 nm, esta banda corresponde a la transición electrónica $^4\text{E}_g(\text{D})$ del Mn^{2+} .

Además las bandas en el rango de 350 a 600 nm con máximos respectivos en 355, 360, 380, 392, 410, 460, 530 y 580 nm pueden ser atribuidas a la excitación del Eu^{3+} , además, estas bandas de excitación corresponden a las transiciones electrónicas $^5\text{D}_4$ (360-380 nm), $^5\text{L}_6$ ó $^5\text{L}_7$ (392 nm), $^5\text{D}_3$ (410 nm), $^5\text{D}_2$ (460 nm), $^5\text{D}_1$ (528 nm), $^5\text{D}_0$ (580 nm).

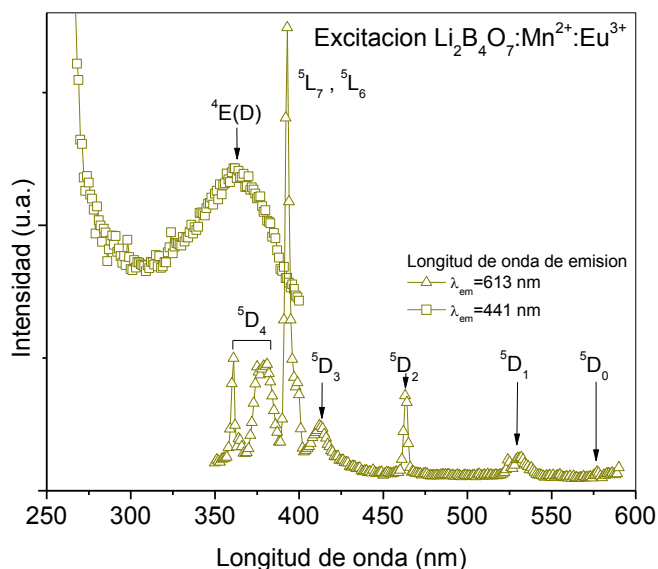


Figura 25. Espectros de excitación de las muestras de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopadas con Mn^{2+} y Eu^{3+}

5. Conclusiones

En esta investigación se ha analizado mediante espectroscopia óptica (absorción óptica, emisión y excitación) y difracción de rayos X muestras de tetraborato de Litio dopadas con iones de Mn^{2+} y Eu^{3+} . Del presente estudio se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Para la correcta síntesis del material, éste debe ser recalentado a 600°C .
- Todas las muestras presentan la fase cristalina denominada Diomignite.
- Todas las muestras presentan una alta cristalinidad, esto se puede observar a partir de los rayos X.
- En el espectro de absorción de la muestra bidopada no fue posible identificar transiciones electrónicas debidas al ion de Manganeso, sin embargo en el espectro de emisión SI se observan transiciones del ion Mn. Esto puede implicar que exista transferencia de energía entre estos dos iones, y que esta vaya del Eu^{3+} al Mn^{2+} .
- Se concluyó que el gap del LiBO es de tipo directo y su valor es de 3.80 eV y corresponde a una energía de 325 nm .
- La banda de emisión del LiBO se observó de manera clara a temperatura ambiente en las tres muestras.
- En el caso del LiBO bidopado, no es posible apreciar todas las bandas debidas a transiciones electrónicas del Manganeso $2+$.
- De los espectros de emisión se lograron identificar distintas transiciones electrónicas debidas a cada uno de los iones usados.

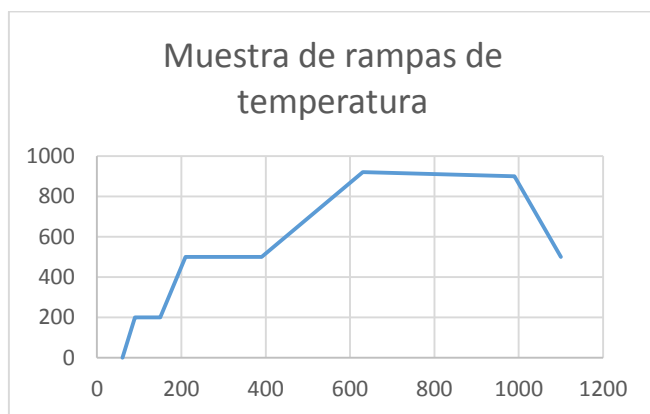
Apéndice A (Configuración De Mufla)

La mufla modelo KS-1100 es capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1000°C (no es recomendable mantenerla a esta temperatura por lapsos de tiempo mayores a 60 minutos), además cuenta con más de 20 rampas de temperatura programables. Para configurar estas es necesario realizar lo siguiente:

1. Antes de encender la mufla introducir la muestra a tratar.
2. Encender la mufla
3. Configurar las rampas de temperatura.

Para configurar las rampas, previamente pensadas (solo hay 15 segundos disponibles entre rampa para configurar una de ellas), se hará lo siguiente:

1. Presionar el botón “<” con lo que aparecerá en pantalla C-1 (indica la temperatura con la cual iniciará el proceso), nos moveremos usando las flechas arriba/abajo a la temperatura deseada.
2. Presionar el botón “set”, inmediatamente aparecerá T-1 (indica el lapso de tiempo requerido para llegar a la siguiente temperatura del proceso), de igual forma, usando las flechas arriba/abajo seleccionaremos la temperatura deseada.
3. Una vez acordado el tiempo para esa rampa de temperatura se presiona “set”, con esto aparecerá C-2 (segunda temperatura objetivo del proceso) y, nuevamente con flechas arriba/abajo seleccionaremos la temperatura deseada.
4. Se presiona nuevamente “set” con lo cual aparecerá T-2, de manera tal que podremos configurar el tiempo necesario para esta segunda rampa.
5. El proceso se repetirá hasta terminar nuestro arreglo de rampas de temperatura.
6. Una vez que se ha llegado a la última temperatura objetivo de nuestro proceso (C-n), presionaremos “set”, con esto cambiaremos a T-n. En este último paso, para T-n seleccionaremos el valor -121 (código que le indica a la mufla que termina el ciclo).
7. Presionamos “<”+ “set” para guardar o en su defecto esperamos hasta que se muestre la pantalla de inicio.
8. Presionamos run (flecha abajo) y comenzará a correr nuestro arreglo.



| ARREGLO MUESTRA | |
|-----------------|----------|
| C-1 0 | T-1 60 |
| C-2 200 | T-2 30 |
| C-3 200 | T-3 60 |
| C-4 500 | T-4 60 |
| C-5 50 | T-5 180 |
| C-6 920 | T-6 240 |
| C-7 900 | T-7 360 |
| C-8 500 | T-8 -121 |

Apéndice B (Obtención De Espectros De Emisión)

Los espectros de emisión y excitación del material se obtuvieron con un espectrómetro de doble rejilla de excitación y de emisión Fluorolog FL3-22 (Jobin-Yvon, Horiba) en modo de emisión de cara frontal y equipado con una lámpara de Xe de 450 Watts. Para obtener los espectros de excitación se posiciona el monocromador de emisión en una longitud de onda determinada y se barre el monocromador de excitación en un rango de longitudes de onda menor al de emisión evitando pasar por la emisión directa y el armónico correspondiente. Los espectros de excitación se denotaran con x, y el número que les sucede indica la longitud de onda en la cual captaremos la emisión.

Para obtener los espectros de emisión, se fija el monocromador de excitación en una longitud de onda determinada y se barre el monocromador de emisión en un rango de longitudes mayor al de excitación; en este caso denotaremos con m al espectro de emisión y el número que le sucede representará la longitud de onda de excitación usada.

El procedimiento general para la obtención de los distintos espectros de cada muestra es el siguiente:

1. Se estudia el espectro de absorción de la muestra y se elige una longitud de onda que se encuentre en la zona donde hay una mayor absorción (por ejemplo 380 nm), posteriormente se obtiene un espectro de emisión con la longitud de onda señalada.
2. Se estudia el espectro de emisión obtenido y se proponen con base a la forma del espectro un conjunto de máximos de bandas tales que al traslapar las bandas nos den el espectro original.
3. Se realizan los espectros de excitación usando como longitudes de onda de emisión las propuestas en el paso 2.
4. Se eligen de cada uno de los espectros de excitación las bandas que posiblemente conforman cada uno de los mismos.
5. Se realizan los espectros de emisión usando para cada uno de éstos una de las longitudes de onda de excitación elegidas en el paso 4.
6. Se repiten los pasos 2, 3, 4 y 5 hasta que no se obtienen nuevas bandas.

En la Figura siguiente se muestra gráficamente el procedimiento para la obtención de los espectros.

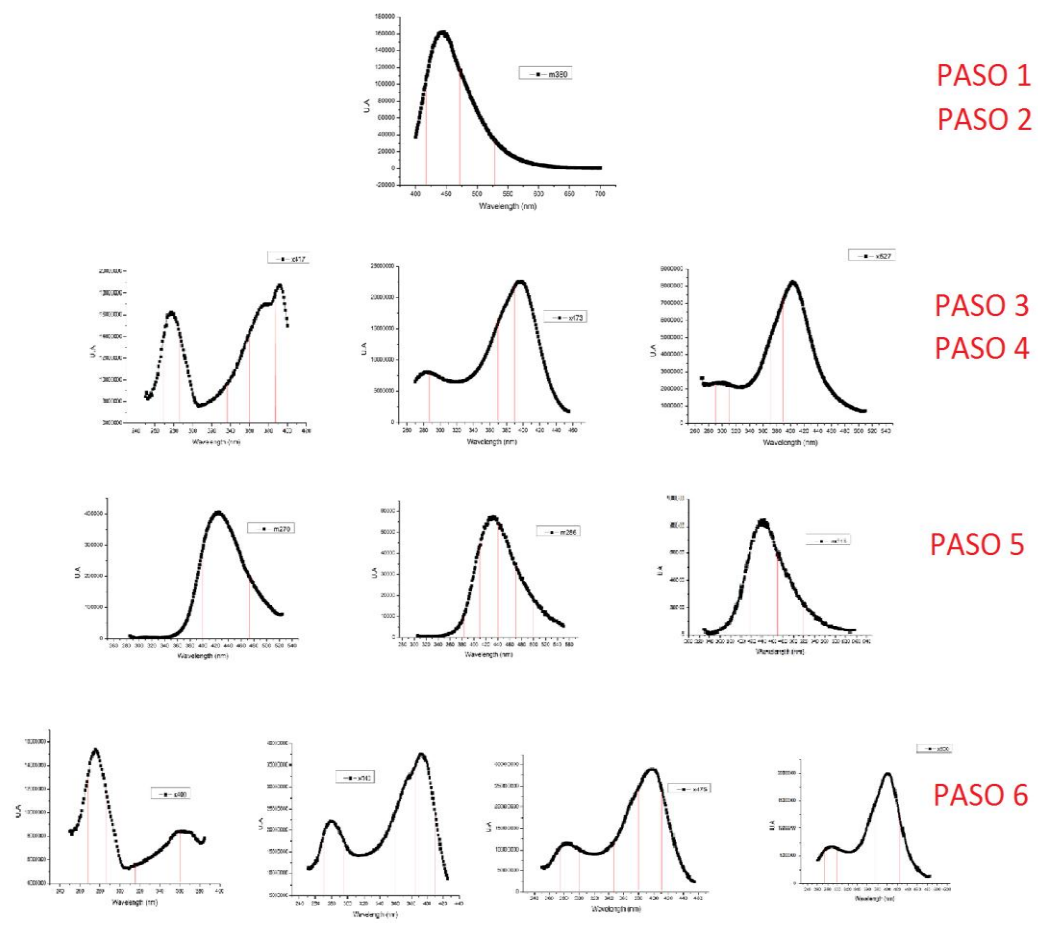


Figura 26 Procedimiento experimental para encontrar las bandas de emisión de un material.

Bibliografía

- [1] Sameer Sapra, Ankita Prakash, Ajit Ghangrekar, N. Periasamy, and D. D. Sarm ; J. Phys. Chem. B 2005, 109, 1663-1668
- [2] Pavle V. Radovanovic,[†] Carl J. Barrelet,[†] Silvija Gradec^ˇak,[†] Fang Qian,[†] and Charles M. Lieber. NANO LETTERS 2005, Vol. 5, No. 7, 1407-1411.
- [3] S.Y. Marzouka,, N.A. Elalailyb, F.M. Ezz-Eldinb, W.M. Abd-Allahb, Physica B Vol. 382, 340–351, (2006)
- [4] E. Téllez-Flores, R. Aceves, R. Pérez-Salas, I. Camarillo, U. Caldiño; Journal of Luminescence 144 (2013) 22–25.
- [5] Woan-Jen Yang, Liyang Luo, Teng-Ming Chen, and Niann-Shia Wang; Chem. Mater. 2005, 17, 3883-3888.
- [6] Pavle V. Radovanovic, Carl J. Barrelet, Silvija Gradecak, Fang Qian, and Charles M. Lieber; NANO LETTERS, 2005, Vol. 5, No. 7, 1407-1411
- [7] P. Babu, C.K. Jayasankar Physica B 279 (2000) 262-281
- [8] F. H. A. Elbatal,¹ M. A. Marzouk,¹ Y. M. Hamdy,² and H. A. ElBatal; Hindawi Publishing Corporation, Journal of Solid State Physics, Volume 2014, Article ID 389543
- [9] Bui The Huy, Bui Minh Ly, Vu Xuan Quang, Huynh Ky Hanh, Doan Phan Thao Tien, Vinh Hao and Tran Ngoc; APTCTP-ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (AMSN08) Journal of Physics; Conference Series 187 (2009) 012039].
- [10] Preparation and luminescent properties of europium-activated YInGe₂O₇ phosphors, Yee-Shin Chang et al.
- [11] R. Aceves T.: Doctoral Tesis, BUAP, 1995
- [12] [Marco de Lucas et al., Phys. Stat. Sol. (b) 172, 719-731 (1992)] M.C. Marco de Lucas et al, phys. status solidi b 172 (1992) 719
- [13] O. Annalakshmi, M.T. Jose, G. Amarendra; Radiation Measurements 46, 669-675
- [14] M. Moreno et al., Phys. Rev. B 28(10) (1983) 6100.
- [15] M. D. Shinn and W.A. Sibley Phys. Rev B 29 3834-3842, (1984).

[16] Optical Properties of Solids, Oxford University Press, Mark Fox

[17] Brophy, J. H., Rose, R. M., & Wulff, J. (1968). PROPIEDADES TERMODINAMICAS. México: Limusa-Wiley.

[18] McKinlay, A. F. (1981). Thermoluminescence Dosymetry. Bristol: Page Brothers.

