

Síntesis de Materiales Inteligentes

Ángel Sebastián Rodríguez Hernández¹, Aaron Vaca Negrete¹, Miguel Ángel Vallejo Hernández¹

¹ División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato, CP. 37150, León, Guanajuato, México.
miguel.vallejo@ugto.mx

Resumen

El presente trabajo muestra el proceso de síntesis de vidrios de tetraborato de litio ($Li_2 B_4 O_7$) dopados con iones de Tierras Raras (Yb^{3+}) y (Tm^{3+}) y Sodio Súper Iónico Conductor (NASICON), mediante la técnica de fusión por enfriamiento rápido (*melt quenching*). Se investigaron las propiedades físicas y químicas que tienen en particular estos iones y se realizaron cálculos estequiométricos pertinentes, así como también se estudiaron las propiedades ópticas que tienen los boratos. Se realizaron mediciones de los espectros de absorción UV-Vis-NIR, los cuales mostraron una evidente absorción del material debido a la presencia de los iones. Se calcularon los valores de la banda prohibida de absorción (*band gap*), así como también otros parámetros físicos relacionados con los iones y la matriz vítrea. Los resultados de la espectroscopía UV mostraron que el NASICON produce una evidente mejora de absorbancia en todo el material sin afectar las bandas de absorción de los demás elementos.

Palabras clave: *Tetraborato de Litio, NASICON, Yb^{3+} , Tm^{3+} , Vidrios, Bandas de absorción.*

Introducción

El Borato es un compuesto químico que se forma al combinar el elemento Boro (B) con el Oxígeno (O) y cuando éstos se mezclan con elementos (principalmente metales alcalinos como el Litio (Li)) producen materiales con características físicas muy atractivas para la fabricación de nuevas tecnologías, como por ejemplo la fabricación de baterías, celdas solares, materiales láser, semiconductores, materiales térmicos, entre otros. En la década de los años 30, la eficiencia de los materiales láser no era buena, probablemente debido a la poca conductividad del material en corrientes eléctricas de voltajes altos, por lo que surgió la necesidad de introducir nuevos compuestos capaces de aumentar esta eficiencia, uno de ellos fueron los boratos. En particular, tienen propiedades muy adecuadas para el campo de la investigación de la óptica no lineal y su aspecto más importante es la transparencia, lo que lo hace un compuesto con muchas aplicaciones. La configuración electrónica del Boro es ($1s^2, 2s^2, 2p^1$), debido a esa estructura, el ion que no está polarizado significa que el electrón no se perderá de sus órbitas electrónicas [1]. Es por ello por lo que el átomo de boro y el de oxígeno se combinan para formar un enlace fuerte. Estas características son algunas de las razones por las que el boro es altamente valorado y atractivo, especialmente por su uso en muchas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, en particular en óptica no lineal.

El $Li_2 B_4 O_7$ es un polvo blanco que pertenece al grupo de cristales de borato alcalinos. Tiene una masa molecular de $169.119 \frac{g}{mol}$, ligeramente soluble en agua, con una densidad promedio de $2.45 \frac{g}{cm^3}$ y un punto de fusión que está por encima de los $917^\circ C$. Este material tiene propiedades de conductividad eléctrica como piroelectricidad y piezoelectricidad que lo vuelven un material eficiente en el área de espectroscopía y dosimetría, además de tener propiedades ópticas en el rango UV. Para el presente trabajo se muestra la sinterización de redes cristalinas amorfas (vidrios) a partir de la formación de $Li_2 B_4 O_7$ [1-3].

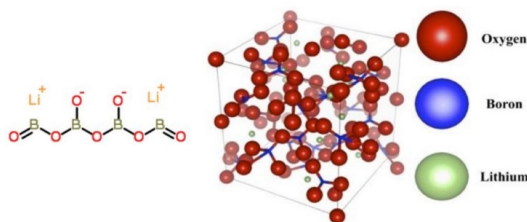


Figura 1. Estructura básica del $Li_2B_4O_7$ [1].

La estructura del $Li_2B_4O_7$ contiene dos átomos de boro dispuestos en una formación tetraédrica, los cuales comparten un átomo de oxígeno común y se conectan, mediante otros átomos de oxígeno, con dos átomos de boro adicionales organizados en una configuración trigonal. Este material es uno de los fósforos más adecuados para aplicaciones actuales en el mercado mundial, tales como en el campo espectroscópico, en el área de óptica no lineal, en el desarrollo de películas delgadas y en dosimetría para terapias de radiación, entre otros [1].

Las tierras raras son el conjunto de elementos químicos del grupo 3 y periodos 6 y 7. Los iones más comunes que suelen usarse de tierras raras son los trivalentes, caracterizados por tener un número de valencia 3^+ , siendo éstos los más estables en compuestos sólidos, con una transición del nivel f bien definida; aunque también existen con valencias $+2$ y $+4$. La configuración electrónica de los iones trivalentes es $(5s^2 5p^6 4f^k)$ siendo k el número de electrones de la capa $4f$ que puede tomar valores entre 1 y 13. Dichos electrones son débilmente afectados por la red del medio que los rodea (el vidrio), debido a que los orbitales $4f$ están protegidos muy efectivamente de la influencia de fuerzas externas en las capas externas $5s^2$ y $5p^6$ [4,5].

De este modo, el término de la interacción espín-órbita domina frente al término del Hamiltoniano referido al campo cristalino; lo que hace que los $2J + 1$ estados del ion sean perturbados cuando son incorporados en el vidrio, desdoblando, de este modo, los niveles de energía y creando nuevos niveles de energía adicionales.

Aun así, los espectros ópticos observados para dichos iones son similares a los de los iones libres debido a que el desdoblamiento de energía es mucho menor que el desdoblamiento espín-órbita. De este modo, la anchura de cada estado indica la magnitud de los desdoblamientos, cuanto mayor sea la anchura del subnivel mayor será el número de desdoblamientos. Para asignar las transiciones asociadas a cada estado se usa el conocido diagrama de Dieke [4].

Por otra parte, el NASICON conocido por su alta conductividad iónica y una estabilidad química relativamente alta. Este material se ha propuesto para su uso como electrolito sólido en dispositivos electroquímicos de estado sólido, como sensores de gas, sensores de iones y baterías de $Na - S$ [6].

El descubrimiento de la estructura NASICON de Hong ($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$) tuvo una gran importancia en el desarrollo de cerámicos (electrolitos sólidos) gracias a su conductividad iónica considerablemente alta ($10^{-3} scm^{-1}$) a comparación de redes bidimensionales como la β -alúmina. Su estructura consiste en un arreglo esquelético de átomos que están estabilizados por electrones, donados por iones alcalinos que ocupan parcialmente sitios en enlaces tridimensionales. Posteriormente unos estudios se dedicaron a crear composiciones sólidas deficientes en Zr. Von Alpen et. al propusieron una fórmula general diferente ($Na_{1+x}Zr_{2-x}Si_xP_{3-x}O_{12}$) para obtener un material libre de Zirconia [6-10].

En este trabajo se utilizó el NASICON con el objetivo de mejorar la conductividad de las tierras raras dentro de materiales ópticos, por medio de un aumento de la capacidad de absorción del sistema completo, modificando la respuesta final del material, esto es teniendo una respuesta fotónica y no fotónica, lo cual podría hacerlo un material detector de radiación ionizante (Infrarrojo) por medio de temperatura.

Sustento Teórico

Uno de los principales análisis que se realizaron en este trabajo es el de la espectroscopía UV-Vis-NIR, que tiene como objetivo medir la capacidad de absorción de un material cuando este es irradiado con energía electromagnética a una cierta longitud de onda, dicha capacidad es determinada por la absorbancia que es la cuantificación de la absorción de un material.

En el año 1859, Gustav Kirchoff y Robert Bunsen demostraron que la espectroscopía podía utilizarse para identificar la presencia y el análisis de diferentes elementos químicos en una muestra. Realizaron un experimento llamado experimento Kirchoff-Bunsen y desarrollaron el primer espectroscopio de llama [4]. El principio físico del experimento consiste en que, al incidir una muestra con un haz de luz, cada átomo que la compone absorbe un fotón y los electrones se excitan desde su nivel fundamental a un nivel de energía más alto. A este proceso se le llama absorción. Al atravesar el material, el haz de luz se atenúa cumpliendo la siguiente expresión:

$$dI = -\alpha I dx \quad (1)$$

donde I corresponde a la intensidad de la energía del haz incidente y x el espesor de la muestra. Al resolver la ecuación diferencial obtenemos la Ley de Beer-Lambert que relaciona la intensidad incidente y la intensidad transmitida a lo largo de la muestra

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

El coeficiente de absorción, $\alpha(\lambda)$, indica la capacidad que tiene un material para absorber una determinada radiación electromagnética. Depende de la longitud de onda y es proporcional a la probabilidad de transición.

$$\alpha(\lambda) = k \sum_{i,f} P_{if} \rho_i n_f \quad (3)$$

donde P_{if} es la probabilidad de transición del estado inicial al estado excitado, ρ_i la densidad de electrones en el estado inicial, n_f la densidad de posibles estados finales y k es un factor de proporcionalidad [4].

Para una solución el coeficiente de absorción se vuelve proporcional a la concentración del soluto $\alpha = \epsilon_0 c$ (ϵ_0 es la concentración molar y c la concentración) y se define la absorbancia como $A = \alpha x$ y de (2) se deduce finalmente que

$$A = \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \equiv \epsilon c x \quad (4)$$

La absorbancia está directamente con la emisión mediante la Ley de radiación de Kirchoff que menciona que la emisividad de un material es igual a la absorptividad de este siempre y cuando este sea un sistema termodinámico en equilibrio.

$$\alpha(\lambda, T) \equiv \eta(\lambda, T) \quad (5)$$

siendo η la emisividad del material dada una longitud de onda λ y una temperatura T .

Una vez absorbido el fotón se produce la excitación, el electrón excitado puede decaer al estado fundamental de forma radiactiva, emitiendo un fotón o de forma no radiactiva, desprendiendo energía en forma de calor (vibraciones). Por lo que el estado excitado a medida que pase el tiempo estará cada vez menos poblado, debido a los decaimientos:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \quad (6)$$

donde $N(t)$ es el número asociado a la densidad de electrones que se encuentran en el estado excitado y A_T es la suma de las probabilidades de los decaimientos radiactivos y no radiactivos

$$AT = A_r + A_{nr}.$$

Resolviendo se obtiene una expresión que relaciona la intensidad de emisión del material con un intervalo de tiempo de desexcitación

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7)$$

con $\tau = \frac{1}{A_T}$ el tiempo de vida del estado excitado.

Por otra parte, para los iones de tierras raras, los niveles de energía se organizan en multipletes, es decir, conjuntos de estados cuánticos con igual energía en sistemas físicos como átomos, núcleos o moléculas. Estos multipletes se describen como $^{2S+1}L_J$, donde S es el espín total, L es el momento angular orbital, y J es el momento angular total. Estos niveles pueden dividirse por la acción de un campo externo, generando así los niveles de Stark.

El estado fundamental, o de menor energía, de un compuesto se determina según las **reglas de Hund**, que establecen lo siguiente:

- El multiplete con mayor multiplicidad (mayor valor de $2S + 1$) se encuentra en la energía más baja. Para igual multiplicidad, el estado con mayor valor de L está en menor energía.
- En átomos con menos de la mitad de su capa electrónica llena, el estado con menor J es el de menor energía.
-

Estas reglas se aplican bajo el esquema de acoplamiento espín-órbita $L-S$, también conocido como esquema de Russell-Saunders, típico de átomos ligeros. En este esquema, los momentos angulares de espín (s_i) y orbital (l_i) de cada electrón se combinan primero para obtener $S = \sum s_i$ y $L = \sum l_i$. Luego, S y L se acoplan para formar un nuevo número cuántico total $J = L + S$.

Para elementos pesados, donde los efectos relativistas son más relevantes, se emplea el acoplamiento $j-j$, en el que primero se combina s_i con l_i para cada electrón.

Finalmente, con estas reglas y el principio de exclusión de Pauli, se puede determinar el estado fundamental del sistema, asegurando que los valores de L y S sean compatibles y únicos para esa configuración electrónica [11].

El acoplamiento $L-S$ junto con las reglas de selección de cuántica explican las transiciones $f-f$, las cuales se refieren a que tanto el estado inicial como el estado final de la transición pertenecen al orbital f , es decir que un electrón dentro del subnivel $4f$ para las tierras raras, cambia de energía, pero se mantiene en el mismo orbital. Por ejemplo, en el caso del Tm^{+3} , la transición $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ es $f-f$. Este fenómeno describe que los electrones del orbital f (electrones que definen la identidad espectroscópica) son muy poco afectados por el entorno.

Las tierras raras trivalentes tienen la configuración electrónica $5s^2 5p^6 4f^n$, donde n varía dependiendo el elemento (ver Tabla 1).

Tabla 1. Número de electrones de los iones trivalentes de tierras raras [12].

Ion	<i>n</i>
Ce ³⁺	1
Pr ³⁺	2
Nd ³⁺	3
Pm ³⁺	4
Sm ³⁺	5
Eu ³⁺	6
Gd ³⁺	7
Tb ³⁺	8
Dy ³⁺	9
Ho ³⁺	10
Er ³⁺	11
Tm ³⁺	12
Yb ³⁺	13

Metodología

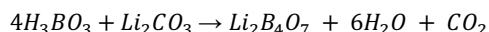
El cambio de estado físico de sólido a líquido se conoce como fusión. El calor suministrado disuelve la red cristalina, permaneciendo constante la temperatura del material durante todo el proceso de fusión. Por tanto, existe una temperatura de fusión definida.

Para sintetizar matrices vítreas de una red cristalina como la del tetraborato de litio, el método implica fundir los componentes del vidrio a altas temperaturas y luego enfriarlos rápidamente para evitar la formación de cristales y obtener una estructura vítrea. Este proceso es crucial para obtener vidrios con propiedades específicas, ya que la velocidad de enfriamiento afecta la estructura interna y las características finales del material.

Cálculos estequiométricos

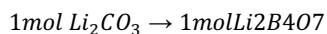
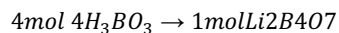
Para este trabajo se sintetizaron 4 muestras utilizando como reactivos H_3BO_3 y Li_2CO_3 para producir 5g de $Li_2B_4O_7$ y se realizaron los siguientes cálculos estequiométricos:

Reacción pura



Cálculo de las masas de los reactivos para obtener 5g de tetraborato de Litio

Relaciones Molares



Masas molares

$$M_m\ H_3BO_3 = 61.830\ \frac{g}{mol}$$

$$M_m\ Li_2CO_3 = 73.891\ \frac{g}{mol}$$

$$M_m\ Li_2B_4O_7 = 169.119\ \frac{g}{mol}$$

Moles del producto

$$\frac{5g}{169.119 \frac{g}{mol}} Li_2B_4O_7 = 0.02956 \text{ mol } Li_2B_4O_7$$

Moles necesarios de los reactivos

$$0.02956 \text{ mol } Li_2B_4O_7 \left(\frac{4 \text{ mol } H_3BO_3}{1 \text{ mol } Li_2B_4O_7} \right) = 0.118259 \text{ mol } H_3BO_3$$

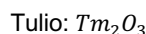
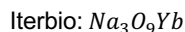
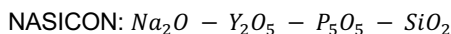
$$0.02956 \text{ mol } Li_2B_4O_7 \left(\frac{1 \text{ mol } Li_2CO_3}{1 \text{ mol } Li_2B_4O_7} \right) = 0.02956 \text{ mol } Li_2CO_3$$

Masas necesarias de los reactivos:

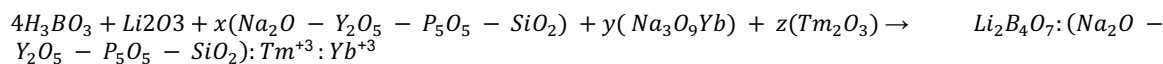
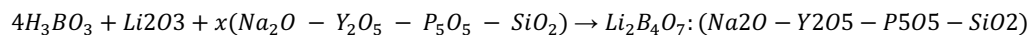
$$(0.118259 \text{ mol}) \left(61.830 \frac{g}{mol} \right) H_3BO_3 = (7.3120g) H_3BO_3$$

$$(0.02959 \text{ mol}) \left(73.891 \frac{g}{mol} \right) Li_2CO_3 = (2.1846g) Li_2CO_3$$

Reactivos dopantes de las muestras



Reacciones Dopadas con Tierras Raras y/o NASICON



Masas molares de los dopantes

$$521.8115 \frac{g}{mol} \text{ NASICON}$$

$$386.0110 \frac{g}{mol} Na_3O_9Yb$$

$$385.8666 \frac{g}{mol} Tm_2O_3$$

Finalmente, para calcular las masas requeridas de los reactivos dopantes se hace uso de la siguiente relación

$$\left(\frac{\%Dopaje}{\%Li_2B_4O_7 - \%Dopaje} \right) (\text{mol } Li_2B_4O_7) \left(\frac{g}{mol} \text{ Dopante} \right) = g \text{ Dopante}$$

Proceso

Una vez obtenidas las masas necesarias para sintetizar las muestras, se pesan en una balanza analítica previamente calibrada y todos los reactivos pasan a un mortero para molerse hasta conseguir un polvo uniforme y homogéneo.

Posteriormente el polvo se coloca en un *Crisol* y se calienta a una temperatura de 1050°C durante dos horas para que sufra la transición de fase de sólido a líquido (Fusión).

Luego el líquido se vacía en un molde de aluminio y se coloca en otro horno a una temperatura de 450°C durante 4 horas para que los iones pierdan "movilidad molecular". Por último, se deja enfriar la muestra hasta que su temperatura disminuya aproximadamente a 32°C .

La Figura 2 muestra el resultado del proceso de síntesis. La imagen de la izquierda corresponde a una muestra pura y la derecha a una muestra dopada con iones de tierras raras.



Figura 2. Comparación de una muestra pura y una dopada.

Análisis

Se sintetizaron cuatro muestras:

Tabla 2. Concentración de NASICON, Yb y Tm en una matriz de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (%mol).

Muestra	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NASICON	Yb	Tm
Pura	100	0	0	0
A	99	1	0	0
B	90	0	5	5
C	85	5	5	5

Se midieron las densidades promedio de las muestras aplicando el principio de Arquímedes

$$F_e = \rho_f V_s g \quad (8)$$

donde F_e es la fuerza de empuje hidrostático que experimenta la muestra, ρ_f la densidad del fluido en el que está inmerso, V_s el volumen desplazado del fluido y g la magnitud de la aceleración de la gravedad.

Así expresando la fuerza de empuje o flotación en términos del peso aparente que tiene la muestra dentro del fluido obtenemos que $E = W - W_a \equiv (m - m_a)g$, siendo W_a y m_a el peso y la masa aparentes respectivamente. Así el principio de Arquímedes determina que el volumen que desplaza un sólido inmerso en un fluido será igual al volumen del sólido, de este modo:

$$V_s = \frac{m - m_a}{\rho_f}$$

Y así midiendo la masa de las muestras en el aire se obtiene la densidad con la expresión $\rho = \frac{m}{V}$.

Posteriormente se calcularon los parámetros del Volumen Molar (V_M), Fracción Molar (X_B), Distancia Boro-Boro ($< d_{B-B} >$), Masa Molar Promedio ($< M_m >$), Concentración de Iones (N_i), el Radio Polarón (r_p) y la distancia iónica (r_i) para cada muestra.

Tabla 3. Cálculo de los parámetros físicos.

Muestra	$\rho (\frac{g}{cm^3})$	$M_m (\frac{g}{mol})$	$V_M (\frac{cm^3}{mol})$	X_B	$< d_{B-B} > (cm)$	$< M_m > (\frac{g}{mol})$	$N_i (cm^{-3})$	$r_p (cm)$	$r_i (cm)$
Pura	2.04±0.5	169.119	82.9014±20.319	1	-	169.119	-	-	-
A	2.15±0.5	174.33081	81.0840±18.857	0.9901	(1.8945±0.47)×10 ⁻⁷	172.61065	(7.5008±1.74)×10 ¹⁹	9.5557×10 ⁻⁸	2.3711×10 ⁻⁷
B	2.27±0.5	207.7132	91.5036±20.155	0.90909	(9.1247±0.67)×10 ⁻⁸	190.8013	(7.1644±1.58)×10 ¹⁹	9.7030×10 ⁻⁸	2.4077×10 ⁻⁷
C	2.88±0.5	233.803775	81.1818±14.094	0.86956522	(1.8953±0.11)×10 ⁻⁷	208.435925	(8.3207±1.44)×10 ¹⁹	9.2310×10 ⁻⁸	2.2905×10 ⁻⁷

Volumen Molar

El volumen molar es la relación de cuál es el volumen de concentración de una muestra y se estima mediante la expresión [13]:

$$V_M = \frac{\sum_i X_i M_{mi}}{\rho} \equiv \frac{M_m}{\rho} \quad [5] \quad (9)$$

Distancia Boro-Boro

La distancia Boro-Boro estima la separación entre los átomos de Boro de la muestra, así cuando hay un aumento de la misma se puede suponer que es debido a la presencia de partículas inmersas en la matriz. Esta medida se obtiene con la siguiente expresión [13]:

$$< d_{B-B} > = \left[\frac{V_M}{2N_A(1-X_B)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad [5] \quad (10)$$

siendo N_A la constante del número de Avogadro.

Concentración Iónica

Es la medida que indica la cantidad de iones que se encuentran en el volumen molar de la muestra. Se calcula mediante la siguiente expresión:

$$N_i = \frac{\%mol \cdot \rho \cdot N_A}{< M_m >} \quad (11)$$

Radio Polarón

El polaron es una cuasipartícula que interpreta la interacción que hay entre electrones y átomos, cuando hay un moviendo de los electrones a través de un medio dieléctrico [14]. Para este caso el radio polaron indica la distancia de las interacciones de los iones con la matriz vítrea y se calcula como:

$$r_p = \frac{1}{2} \left[\frac{\pi}{6N_i} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

Distancia iónica

De manera similar el radio iónico estima la separación que hay entre los iones del sistema. Se obtiene con la siguiente expresión:

$$r_i = \left[\frac{1}{N_i} \right]^{\frac{1}{3}} (13)$$

Resultados

La absorbancia de las muestras fueron medidas mediante la espectroscopía UV-Vis-NIR (figuras 3 a la 6), incidiendo energía electromagnética en un rango (200–1200) nm de longitud de onda, se adquieren los siguientes datos.

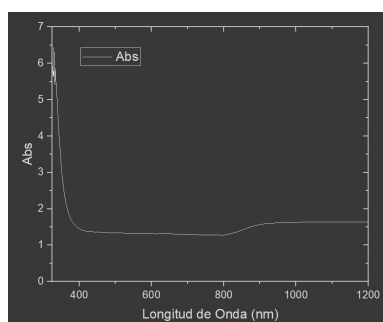


Figura 3. Absorbancia de la muestra Pura.

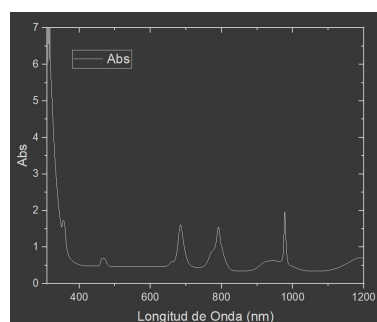


Figura 4. Absorbancia de la muestra B.

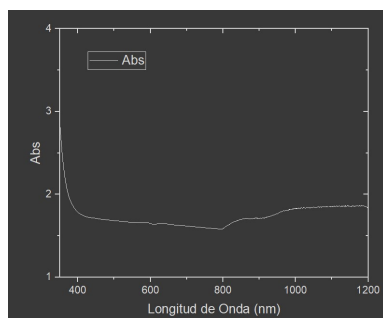


Figura 5. Absorbancia de la muestra A.

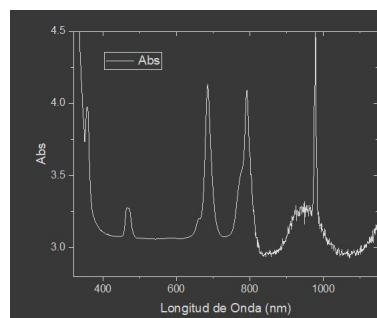


Figura 6. Absorbancia de la muestra C.

Con la ecuación (2) se obtiene el coeficiente de absorción asociado a cada longitud de onda dentro el rango $\alpha(\lambda)$, así se puede promediar dichos datos de tal manera que:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{\lambda_f - \lambda_i} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \alpha(\lambda) d\lambda \quad (14)$$

Tabla 4. Coeficiente de absorción.

Muestra	$\bar{\alpha}$
Pura	4.8430
A	5.3281
B	3.4310
C	2.2231

Con los datos obtenidos se midió el valor de banda prohibida *band gap* el cual indica la energía mínima necesaria para que un electrón en un sólido pase de la banda de valencia (donde está ligado) a la banda de conducción (donde puede moverse libremente y conducir electricidad).

Las figuras 7, 8, 9 y 10 muestran la estimación del valor band gap de las muestras.

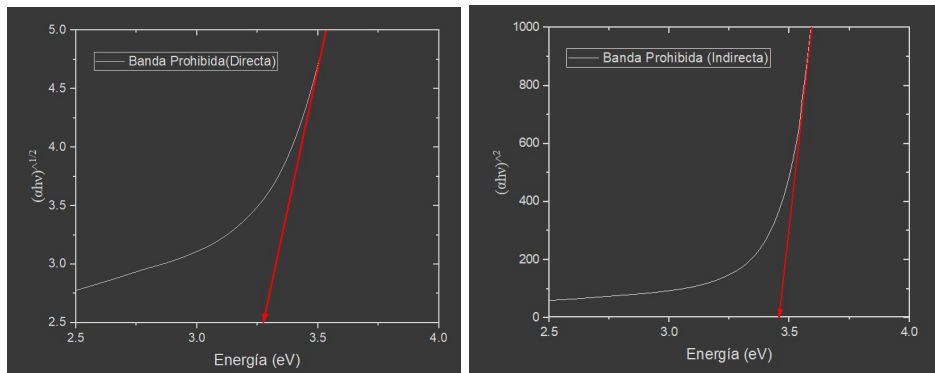


Figura 7. Muestra el valor de band gap de la muestra Pura.

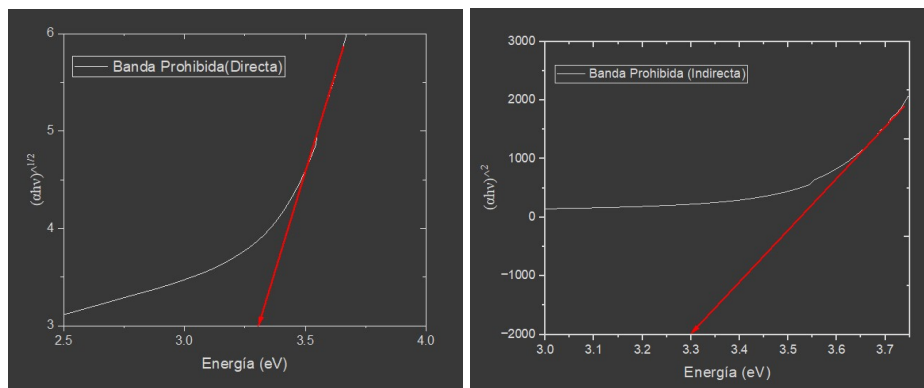


Figura 8. Muestra el valor de band gap de la muestra A.

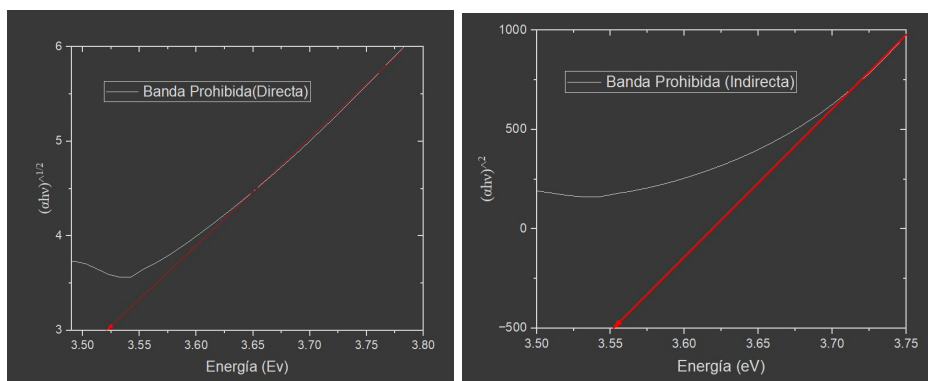


Figura 9. Muestra el valor de band gap de la muestra B.

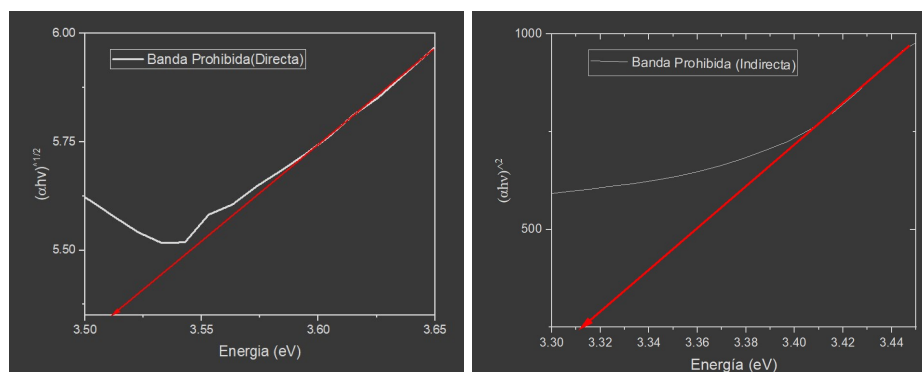


Figura 10. Muestra el valor de band gap de la muestra C.

Conclusiones

El uso del NASICON como dopante de vidrios mostró una eficiencia de absorción de los iones de tierras raras, además de que el valor de *band gap* se redujo considerablemente en las muestras que contienen este compuesto.

Analizando los datos de los parámetros físicos se observa que la presencia del NASICON “comprime” las partículas del sistema produciendo que estas ocupen un menor volumen de concentración, algo análogo a la función de un sistema poroso.

Agradecimientos

Todo este trabajo se realizó en la División de Ciencias e Ingenierías de la Universidad de Guanajuato en el Laboratorio de Física de Materiales Ópticos DCI (antes MASLAB) al cual le agradecemos el uso de las instalaciones.

Se agradece a todos los integrantes del equipo de laboratorio que contribuyeron en el proceso de medición de los parámetros físicos y síntesis de las muestras.

Y a la Universidad de Guanajuato por el apoyo económico para ayuda de los estudiantes que realizaron el verano de la ciencia.

Referencias

- [1] Swarnapriya, T. (2023). Investigation of Lithium Borate Based Glass-Ceramics for Sodium Solid State Batteries. M.Tech Thesis. División de Ciencias e Ingenierías de la Universidad de Guanajuato.
- [2] Spano, F. (1990). Propiedades termoluminiscentes del tetraborato de sodio anhidro. Tesis doct. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
- [3] Trejo García, P. M., et al. (2016). 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+}). Repositorio Institucional de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [4] Fernández Egaña, A. (2023). Síntesis y caracterización de vidrios basados en boratos dopados con tierras raras. Repositorio Abierto de la Universidad de Cantabria.
- [5] da Silva, A. C. (2024). Estudo da resposta luminescente do tetraborato de magnesio dopado com terras raras e codopado com litio.
- [6] Ignaszak, A., Pasierb, P., Gajerski, R., & Komornicki, S. (2005). Synthesis and properties of Nasicon-type materials. *Thermochimica acta*, 426(1-2), 7-14. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.07.002>
- [7] Bohnke, O., Ronchetti, S., & Mazza, D. (1999). Conductivity measurements on nasicon and nasiconmodified materials. *Solid State Ionics*, 122(1-4), 127-136. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00062-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00062-4)
- [8] Jalalian-Khakshour, A., Phillips, C. O., Jackson, L., Dunlop, T., Margadonna, S., & Deganello, D. (2020). Solid-state synthesis of NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity. *Journal of Materials Science*, 55(2) 2291-2302. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-019-04162-8>
- [9] Masahiro, T., & Minoru, W. (2003). Synthesis and Na Conduction Properties of NASICON-Type Glass-Ceramics in the System $\text{NaO}-\text{YO}-\text{RO}-\text{PO}-\text{SiO}$ ($\text{R} = \text{Rare Earth}$) and Effect of Y Substitution. *Solid State Ionics*, 160(3-4), 295-303. doi:10.1016/S0167-2738(03)00095-0.
- [10] Jincheng Zhang et al. (2023). Progress in Sodium Silicates for All-Solid-State Sodium Batteries—A Review. *Energy Storage Materials*, 59, 345-372. doi: 10.1016/j.ensm.2023.04.010.
- [11] García Solé, J., Bausá, L. E., & Jaque, D. (2005). *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons.
- [12] Huidobro Meezs, I. L. (2017). Estudio teórico del acoplamiento espín-orbita en cúmulos metálicos. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [13] Ahmed, A. I., et al. (2020). Laser Parameters Analysis of Lithium Borate Glasses Doped with Nd^{3+} Ions. *Materials Chemistry and Physics*, 253, 123397. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123397.
- [14] Wikipedia. (2025). *Polaron*. Accedido el 18 de julio de 2025. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polaron>.