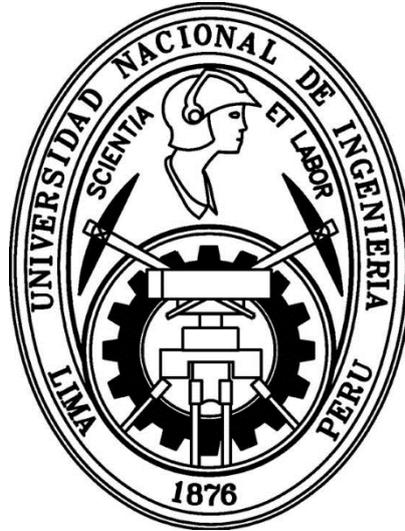


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN EN
SOLUCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL BiFeO_3 ”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

JHON JHONATHAN PEÑALVA SANCHEZ

ASESOR:

Dr. ANTONIO NOLBERTO LAZO JARA

LIMA – PERÚ

2018

Dedico esta tesis a mis queridos padres y abuelos

AGRADECIMIENTOS

Con este trabajo, quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión me alentaron a lograr este proyecto.

Expreso así mi sincero agradecimiento al Dr. Antonio Lazo Jara que, como asesor de esta tesis, me ha orientado, apoyado y corregido en mi labor científica, su confianza, paciencia y motivación son invaluable y han hecho posible la culminación de este trabajo.

Doy gracias a todos aquellos que fueron mis profesores durante el periodo de cursos, destacando a la Dra. Carmen Eyzaguirre, Dr. Hector Loro, al Msc. Roberto Salazar quienes contribuyeron a la realización de este proyecto y a todos ellos que directa o indirectamente me han ayudado durante todo este tiempo.

Expreso mi gratitud a los técnicos investigadores de los diversos laboratorios de la universidad y empresa, que con sus valiosos comentarios y con su dedicación son parte importante de este trabajo. Especialmente agradezco: Dr. José Andrés Iparraguirre y a la especialista Lic. Patricia Melero, por regalarme su tiempo e ilustrarme el manejo del equipo de difracción de la empresa Ingenieros SAC, al Lic. Clemente Luyo y Lic. Henry Huanca por la enseñanza y las mediciones en el equipo de microscopia electrónica barrido de la Facultad Ciencias, al Dr. Carlos Landauro y al Dr. Justiniano Quispe por el apoyo en las medidas magnéticas realizadas en Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional de San Marcos. Además, agradecer al Dr. Ricardo Costa de Santana del Instituto de Física de la Universidad Federal de Goiás por las medidas de reflectancia difusa.

Agradezco la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) dentro del programa de Maestría en Ciencias Físicas de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Un inmenso agradecimiento a mi familia, en especial a mis padres Silvestre y Feliciano, por brindarme su aliento, confianza y comprensión, y a mis hermanos Ernesto, Verónica y Sebastian, por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida. Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, su comprensión y sus consejos en cada uno de los momentos de esta etapa de mi vida.

Finalmente un especial agradecimiento a mis compañeros de Laboratorio Óptica Fotónica, por el agradable ambiente de ánimo y apoyo entre nosotros, con el objetivo común de avanzar y concluir nuestro trabajos, a Shirley Ponce, Ruben Puga, Jean Carlo, Andy Muñoz, Luis Alfaro y a Ruben Malqui.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XI
PREFACIO.....	XII
OBJETIVOS.....	1
RESUMEN.....	2
ABSTRACT.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	6
1.1. Multiferroicos	6
1.2. Estructura Perovskita	7
1.3. Semiconductores.....	8
1.3.1. Banda de energía en semiconductores.....	9
1.4. Magnetismo.....	10
1.4.1. Clasificación de materiales magnéticos.....	11
1.5. Ferrita de Bismuto BiFeO ₃	13
1.5.1. Estado del arte de BiFeO ₃	13
1.5.2. Estructura Perovskita BiFeO ₃	15
1.5.3. Banda prohibida del BiFeO ₃	16
1.5.4. Antiferromagnetismo en el BiFeO ₃	16
1.5.5. Diagrama binario de fase de la ferrita de bismuto BiFeO ₃	18
1.5.6. Métodos de síntesis del BiFeO ₃	18
CAPÍTULO 2: MÉTODO DE COMBUSTIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	20
2.1. Método de síntesis por combustión en solución (SCS)	20
2.1.1. Proceso de combustión.....	20
2.1.2. Balance estequiométrico para el BiFeO ₃	21
2.2. Técnica de difracción de rayos X.....	23
2.3. Refinamiento por el Método de Rietveld.....	25
2.4. Técnica de microscopía electrónica de barrido.....	27
2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa	29
2.6. Propiedades magnéticas.....	31
2.7. Código Quantum Espresso.....	32

2.7.1. Proceso de optimización	35
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DEL BiFeO ₃	36
3.1. Síntesis del BiFeO ₃ por el método de combustión en solución	36
3.1.1. Detalles en la preparación de los nitratos	37
3.1.2. Proceso de combustión	40
3.1.3. Tratamiento térmico	41
3.2. Difracción de rayos X.	44
3.3. Refinamiento Rietveld mediante el software Full Prof Suite	47
3.4. Visualización de la estructura cristalina del BiFeO ₃	49
3.5. Caracterización morfológica y elemental	51
3.6. Estimación de la banda prohibida por reflectancia difusa	52
3.7. Caracterización magnética	53
3.8. Cálculo de densidad de estado total: Determinación de la banda prohibida mediante el software Quantum Espresso (Q.E.)	54
3.8.1. Método computacional	54
3.8.1.1. Mínima celda unitaria romboédrica.....	54
3.8.1.2. Introducción de los pseudo-potenciales.....	55
3.8.1.3. Proceso de optimización	56
3.8.2. Densidad de estado total de BiFeO ₃	57
CONCLUSIONES.....	59
TRABAJOS FUTUROS.....	61
PARTICIPACIONES A EVENTOS	62
BIBLIOGRAFÍA	63
ANEXOS	71
PREMIO AL MEJOR POSTER.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Relación entre materiales ferroicos, multiferroicos y magnetoelectrico [11]....	6
Figura 2: Visualización de la estructura tipo perovskita	7
Figura 3: Representación general de los diagramas de bandas de energía de un conductor, semiconductor y aislante a una temperatura $T > 0$ K.	9
Figura 4: Formación de bandas por los niveles atómicos 1s, 2s y 2p del carbono (diamante) en un cristal en función de la distancia atómica.....	10
Figura 5: Ordenes magnéticos: (a) Ferromagnetismo con espines paralelos en la misma dirección, (b) anti-ferromagnetismo con espines antiparalelos, (c) antiferromagnetismo con espines inclinados.....	12
Figura 6: Estructura magnética del ferromagnetismo (FM) y tipos de antiferromagnetismos (AF)	12
Figura 7: Estructura cristalina del BiFeO_3 : (a) Celda unitaria romboédrica, (b) celda unitaria hexagonal y (c) celda unitaria pseudocúbica. Direcciones [111] en el romboedro y pseudocúbica están en la misma dirección [001] del hexagonal. (d) La notación de los vectores unitarios de cada celda unitaria: Hexagonal (negro), romboedro (rojo), y pseudocúbica (azul) [43].....	15
Figura 8: (a) Espectro de absorción del BiFeO_3 , (b) estimación de la banda prohibida del BiFeO_3 [46].	16
Figura 9: Representación del acoplamiento anti-ferromagnético producido por los iones Fe^{+3} , O^{-2} [51].	17
Figura 10: Estructura magnética del BiFeO_3 : (a) Antiferromagnetismo tipo G y (b) la formación del ferromagnetismo débil [12].....	17
Figura 11: Diagrama de fase del sistema Bi_2O_3 - Fe_2O_3 , realizado por el método de estado sólido [55].....	18
Figura 12: Síntesis por el método de combustión en solución: (a) Inicio de la reacción auto-sustentada a una temperatura de ignición (T_{ig}), (b) polvo resultante después de la reacción, (c) propagación de la reacción entre el gel y el producto sólido [62].	21
Figura 13: Método de combustión para la preparación de materiales cerámicos para el BiFeO_3 . (Imagen modificada de la referencia [62]).....	23
Figura 14: Diagrama de difracción de rayos X de un cristal en la condición de Bragg. .24	

Figura 15: Equipo de difracción de rayos X de fuente de cobalto (Co) de $K\alpha=1.78896\text{\AA}$	25
Figura 16: Esquema representativo de un equipo SEM y sus componentes [66].....	28
Figura 17: Microscopio electrónico de barrido, Marca Zeiss EVO MA10 SEM, ubicado en el laboratorio de ciencias, UNI.	29
Figura 18: Espectrofotómetro de UV-Vis, marca PerkinElmer, modelo Lambda 1050.	30
Figura 19: Esquema simplificado de un magnetómetro de muestra vibracional MMV [69].	31
Figura 20: Magnetómetro de muestra vibrante (MMV).....	32
Figura 21: Diagrama esquemático del ciclo auto consistente en el cálculo de energía total en Quantum Espresso [72-74].	34
Figura 22: Diagrama general del proceso de optimización [75].	35
Figura 23: a) Los reactivos disueltos en agua ultra pura a excepción del nitrato de bismuto que presenta precipitados en el vaso N°1, b) agitación magnética a la mezcla en el vaso N°5, c) la solución del vaso N°5 después de la agitación magnética es colocada en una capsula de porcelana.	38
Figura 24: (a) Vasos N° 2, 3 y 4 con soluciones disueltas, (b) vasos N° 1 en el proceso de agitación, (c) la solución total vertida en la capsula de porcelana	39
Figura 25: a) Mezcla total a temperatura dentro de la cavidad de la manta térmica, observándose cambio de coloración debido a la etapa pre calentamiento, b) extractor de aire y termostato para controlar la temperatura.	40
Figura 26: Materiales porosos precursores obtenidos en el experimentos E1 y E2: (a) Sin uso de ácido nítrico coloración amarilla polvo precursor PE1, (b) con uso de ácido nítrico coloración marrón, polvo precursor PE2.....	41
Figura 27: Polvo PTE1 color amarillo-naranja después del tratamiento térmico a 500°C por 1h con rampa de ascenso y descenso de 5°C/min.	42
Figura 28: Polvo PET2 color naranja después de tratamiento térmico a 500°C por 1h con rampa de calentamiento de 5°C/min.	42
Figura 29: Polvo PET3 color naranja después del tratamiento térmico a 500°C por 1h con rampa de calentamiento de 2°C/min.	43
Figura 30: (a) Equipo donde se realiza los tratamiento térmico, (b) tratamiento térmico a 500°C por 1h a 2°C/min.	43

Figura 31: (a) Difractograma de la muestra precursora PE1 sin tratamiento térmico, (b) difractograma de la muestra PTE1 con tratamiento térmico a 500 °C (1h) a 5°C/min.	45
Figura 32: (a) Difractograma de la muestra precursora PE2 sin tratamiento térmico, (b) difractograma de la muestra PTE2 con tratamiento térmico a 500 °C (1h) a 5°C/min presenta la fase BiFeO ₃ con presencia de fases secundarias del Bi ₂₅ FeO ₄₀ y Bi ₂ Fe ₄ O ₉	46
Figura 33: (a) Difractograma de la muestra precursora PE3 sin tratamiento térmico. (b) difractograma de la muestra PTE3 con tratamiento térmico a 500 °C (1h) a 2°C/min, presenta únicamente la fase BiFeO ₃	47
Figura 34: Refinamiento Rietveld del patrón de difracción del BiFeO ₃	49
Figura 35: (a) Celda unitaria hexagonal del BiFeO ₃ con parámetros de red a=b=5.5972 Å y c=13.9155 Å, (b) celda unitaria romboédrica del BiFeO ₃ con parámetros a=b=c=5.6532 Å.	50
Figura 36: a) La muestra presenta cavidades a escala de 2 μm con una magnificación de 10Kx, b) a una magnificación de 30.83Kx en la escala de 1 μm se muestran aglomerados de partículas.	51
Figura 37: a) Imagen MEB del área 25x25 μm ² estudiada, (b) análisis de EED para el del material BiFeO ₃ mostrando solo la presencia de Bi, Fe y O.	52
Figura 38: Gráfica de Tauc para el cálculo de la banda prohibida para el BiFeO ₃	53
Figura 39: La magnetización en función del campo aplicado (ciclo histéresis) a temperatura ambiente 300 K por VSM.	54
Figura 40: Mínima celda unitaria romboédrica del BiFeO ₃ con 2 átomos de Bi, 6 átomos de O y 2 átomos de Fe.	55
Figura 41: (a) Gráfico energía total mínima vs convergencia de energía Ecut, (b) Gráfico energía total mínima vs convergencia de los puntos K.	56
Figura 42: Densidad de estados total de BiFeO ₃ , donde la línea de corte es la energía de fermi en 0eV.	58
Figura 43: Planos de difracción (012) y (024) para la determinación de tamaño de cristalito.....	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Métodos de síntesis, temperatura de cristalización, tamaño y forma de la partícula y sus propiedades ópticas basadas en la banda prohibida (E_g) y magnéticas con respecto a su momento magnético remanente (M_r) del BiFeO_3	14
Tabla 2: Métodos utilizados para la preparación del BiFeO_3 [56].	19
Tabla 3: Relación estequiométrica de los reactivos utilizados para la síntesis de BiFeO_3	36
Tabla 4: Cantidad de masa pesada de los reactivos, cantidad de agua pura en la que es disuelta y coloración de la solución.	38
Tabla 5: Relación en cantidad de masa y cantidad de agua pura agregada a cada reactivo. El nitrato de bismuto se le agrega ácido nítrico para disolverlo	39
Tabla 6: Identificación de las muestras y el procedimiento seguido en cada experimento.	44
Tabla 7: Parámetros iniciales del ajuste de Rietveld para el BiFeO_3	48
Tabla 8: Pasos realizados en el refinamiento Rietveld de parámetros en el patrón de difracción de rayos X del BiFeO_3	48
Tabla 9: Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld utilizando el software libre Full Prof Suite.	49
Tabla 10: Posiciones atómicas de los átomos de Bi, Fe y O en la mínima celda unitaria de BiFeO_3	55
Tabla 11: Posiciones finales de los átomos después de la optimización de la celda con mínima energía total.	57
Tabla 12: Datos obtenidos del ancho a mediana altura para los planos (012) y (024). ..	73

PREFACIO

Esta tesis fue realizada en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería en el laboratorio de Óptica Fotónica, dentro del programa de Maestría con mención en Ciencias Físicas que contó con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencias, Tecnología e Innovación del Perú (CONCYTEC).

Este trabajo forma parte de los trabajos de investigación sobre materiales multiferroicos que se vienen realizando en los últimos años en la Facultad de Ciencias en los que se ha trabajado con la síntesis de los siguientes materiales $YAlO_3$, $YCrO_3$ puros y dopados.

OBJETIVOS

a) Objetivo de la tesis

Obtener la ferrita de bismuto BiFeO_3 por el método de combustión en solución y realizar su respectiva caracterización.

b) Objetivo específico

- ✓ Sintetizar la ferrita de bismuto, BiFeO_3 , mediante el método de combustión en solución y encontrar las condiciones adecuadas para sintetizar.
- ✓ Caracterizar estructuralmente por difracción de Rayos X a la muestra obtenida de la síntesis y determinar las fases obtenidas.
- ✓ Determinar los parámetros estructurales mediante el refinamiento Rietveld del patrón de difracción del BiFeO_3 .
- ✓ Estudiar la morfología y análisis elemental del material sintetizado.
- ✓ Determinar mediante la espectroscopia de reflectancia difusa la banda prohibida del material.
- ✓ Caracterizar la propiedad magnética del BiFeO_3 mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) a temperatura ambiente.
- ✓ Analizar y determinar de la banda prohibida del BiFeO_3 mediante el programa Quantum Espresso.

RESUMEN

En este trabajo, la ferrita de bismuto (BiFeO_3) fue preparada a través del método de combustión en solución, la fase única y buena cristalización del BiFeO_3 pudo ser obtenida a una temperatura de 500°C .

La muestra resultante fue caracterizada estructuralmente por difracción de rayos X (DRX), identificando los picos característicos de la fase BiFeO_3 . El refinamiento Rietveld fue realizado al patrón de difracción de rayos X, el cual indica la existencia de una estructura perovskita distorsionada hexagonal (grupo espacial $R3c$). El tamaño medio del cristalito del BiFeO_3 fue estimado de la anchura a media altura de los picos de difracción de rayos X usando la fórmula de Scherrer, obteniendo un tamaño de cristalito de 27 nm confirmando los resultados de la literatura.

El análisis morfológico fue determinado por microscopía electrónica de barrido (MEB), este análisis nos muestra poros y granos a una escala de $1\mu\text{m}$ en la muestra de BiFeO_3 . El análisis elemental mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EED) determinó únicamente los elementos Bi, Fe y O en la relación porcentual cercana a la ideal para BiFeO_3 . Fue obtenida la banda prohibida experimental (band gap) a partir del espectro de reflectancia difusa UV-Visible (ERD) a través de la función de Kubelka Munk y la ecuación de Tauc, resultando un valor de E_g de 2.20 eV.

La magnetometría de muestra vibrante (MMV) evaluó la respuesta magnética del BiFeO_3 revelando un débil ferromagnetismo.

La caracterización de la estructura electrónica del BiFeO_3 mediante el programa Quantum Espresso, en la cual se calcula la densidad de estados total y parcial del BiFeO_3 , muestra una banda prohibida E_g de 1.97 eV comprendida entre los estados O_{2p} y Fe_{3d} .

ABSTRACT

In this work, bismuth ferrite (BiFeO_3) was prepared by solution combustion method. The single phase and good crystallization of BiFeO_3 was obtained at a temperature of 500°C .

The resulting sample was structurally characterized by X-ray diffraction (XRD), identifying the characteristic peaks of the phase BiFeO_3 . The Rietveld refinement of the X-ray diffraction pattern was performed, which indicates the existence of a distorted hexagonal perovskite structure (group space - $R3c$). The average crystallite size of the BiFeO_3 was estimated from X-ray diffractogram and the Scherrer formula, obtaining a crystal size of 27 nm confirming the results of the literature.

The morphological analysis was determined by scanning electron microscopy (SEM), this analysis shows us pores and grains at a scale of $1\mu\text{m}$ in the BiFeO_3 sample. The elemental analysis by X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS) determined only the elements Bi, Fe and O in the percentage ratio close to the ideal for BiFeO_3 . The experimental band gap (E_g) was obtained from the analysis of UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) through the Kubelka Munk function and from the Tauc equation, resulting in an E_g value of 2.20 eV.

The magnetic response of the product BiFeO_3 in the magnetic field was also analyzed and evaluated by vibrating sample magnetometry (VSM) revealing a weak ferromagnetism.

The characteristic of the electronic structure of BiFeO_3 through the Quantum Espresso software in which the density of the total and partial states of BiFeO_3 were calculated, show us between the O_{2p} states and Fe_{3d} a band gap E_g of 1.97 eV.

INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los avances tecnológicos de la humanidad es sin duda gracias al gran desarrollo de nuevos materiales.

Actualmente, los materiales multiferroicos han incursionado en el mercado de los dispositivos electrónicos, al tener un valor agregado en comparación a otros materiales ya existente, debido a sus diversas propiedades y gran variedad de aplicaciones en la tecnología.

Los multiferroicos se definen como materiales que poseen por naturaleza dos o más propiedades ferroicas, entre las cuales son: Ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad [1]. Los materiales multiferroicos han sido objeto de diversas investigaciones, por ser materiales muy versátiles en sus aplicaciones. Una de las propiedades más interesantes de estos materiales son los efectos magnetoeléctricas (ME), debido al fuerte acople de efectos eléctricos y magnéticos en un mismo material. Estos efectos han atraído una gran atención debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos microelectrónicas para almacenamiento de datos, sensores, transductores con piezoelectricidad modulada magnéticamente, etc [2].

En principio, Pierre Curie pensó en la posibilidad de preparar materiales magnetoeléctricos en el año 1894, desde entonces, estos materiales fueron estudiados durante los años 1960 y 1970 [3]. Por algún tiempo, este campo de investigación en materiales magnetoeléctricos fue decreciendo entre los años de 1980 y 2000, debido a la falta de éxito en la preparación de estos materiales por la presencia de fases secundaria o subproductos y la compleja naturaleza de varios efectos que ocurrían en ellos. Recientemente los desarrollos logrados en estos materiales han impulsado un renovado interés en materiales multiferroicos [4].

Entre todos los materiales multiferroicos estudiados, el BiFeO_3 es uno de los materiales multiferroicos ampliamente estudiado por que exhibe propiedades ferroeléctricos y antiferromagnéticos a temperatura ambiente, el cual tiene simultanea orden ferroelectrico a temperatura de Curie ($T_c=830^\circ\text{C}$) y antiferromagnético tipo-G con una temperatura de Néel ($T_N=370^\circ\text{C}$) [5]. Debido a estas características físicas, el interés en este material ha incrementado en varios campos de la ciencia y tecnología.

Entre las potenciales aplicaciones del BiFeO_3 puede incluirse en el campo emergente de la espintrónica como: medios de almacenamiento de datos o memorias de estado múltiple. Además, el BiFeO_3 también puede utilizarse para aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalisis debido a la absorción de luz visible [6].

La síntesis del BiFeO_3 presenta dificultades asociadas a la aparición de fases secundarias como Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [7]. En recientes años, la obtención de la fase BiFeO_3 ha sido reportada por varios métodos de síntesis como: Sol gel, co-precipitación, hidrotermal, microondas y combustión [8]. Sin embargo, cada uno de estos métodos tiene su propia ventaja y limitaciones debido al tiempo de síntesis o elevada temperatura de reacción. El desarrollo de procesos simples y eficientes para obtener BiFeO_3 con regular morfología y una composición química homogénea es hasta ahora un área activa de investigación.

El método de combustión permite una efectiva síntesis del material a diferentes tamaños nanométricos, es un proceso rápido, simple y eficiente para obtener polvos finos y homogéneos. Este método es uno de los más convenientes métodos para la preparación de óxidos de materiales [9].

En este trabajo se ha sintetizado el BiFeO_3 preparado por el método de combustión en solución, en el cual se han usado nitratos hidratados con mezcla de combustibles (urea y glicina), siendo estos combustibles en relación molar recomendada por Ianos et al [10]. La estructura cristalina del BiFeO_3 es estudiada por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). La morfología y la relación estequiometría del BiFeO_3 son determinadas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EED). La determinación de la banda prohibida E_g fue determinada mediante reflectancia difusa utilizando un Espectrofotómetro de Reflectancia Difusa (ERD) y el estudio magnético fue realizado por Magnetometría de Muestra Vibracional (MMV). Finalmente, el estudio de su estructura electrónica basándose en la teoría funcional de densidad (TFD) mediante el programa Quantum Espresso.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1. Multiferroicos

Actualmente hay un gran interés por desarrollar materiales multifuncionales que posean una o más propiedades en un mismo material. Los materiales multiferroicos en una sola fase, son aquellos que presentan al menos dos o tres propiedades ferroicas, tales como: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad.

Los multiferroicos magnetoeléctricos son una de las categorías más interesantes de materiales multiferroicos debido a sus potenciales aplicaciones en los dispositivos de almacenamiento de información. En este tipo de materiales las propiedades de ferroelectricidad y ferromagnetismo están acopladas. Este acoplamiento permite que la magnetización sea controlada al aplicar un campo eléctrico y viceversa [11].

En la figura 1, se muestra esquemáticamente la clasificación de los materiales multiferroicos. Un pequeño subgrupo de todos los materiales polarizables magnética y eléctricamente son ferromagnéticos y ferroelectricos, respectivamente. Los multiferroicos corresponden a la intersección de estos subgrupos. Además, un pequeño grupo de materiales multiferroicos presentan el efecto magnetoeléctrico.

Entre los materiales multiferroicos, ha llamado mucho la atención la ferrita de bismuto (BiFeO_3) debido a que es un prometedor material que presenta propiedades multiferroicas a temperatura ambiente [12].

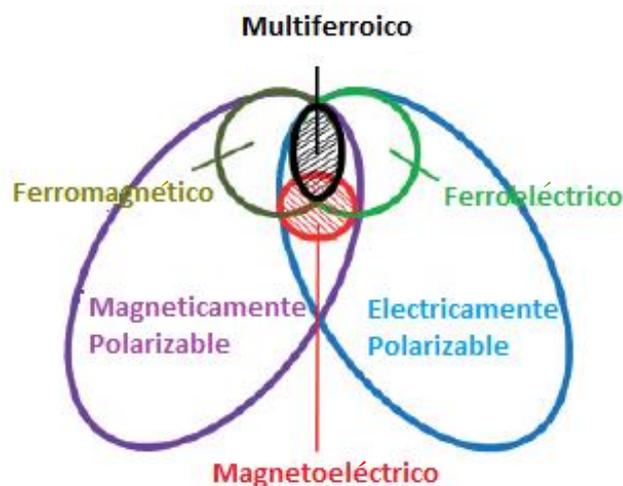


Figura 1: Relación entre materiales ferroicos, multiferroicos y magnetoeléctrico [11].

1.2. Estructura Perovskita

En los últimos años, el diseño y la fabricación de nanoestructuras fundamentalmente del tipo perovskita en óxidos metálicos, ha atraído gran interés en la comunidad científica debido a sus peculiares propiedades ópticas, eléctricas y a sus potenciales aplicaciones en la industria y tecnología, por lo cual, hay un gran incremento en la investigación de estos tipos de materiales.

El mineral CaTiO_3 fue descubierta en los montes Urales de Rusia por Gustav Rose en 1839 y nombrada perovskita en honor al mineralogista ruso, Lev Alexeievitch Perovski (1792-1856) [13]. Sin embargo, este fue el primer miembro de una amplia familia de minerales naturales y sintéticos del tipo perovskita.

Las perovskitas forman estructuras cúbicas y pseudocúbicas según su estructura cristalina pueden presentar distintos comportamientos o propiedades, o ser catalogadas como: aislantes, semiconductores, semiconductores metálicos, hasta como conductores y ferroeléctricos [14].

Las perovskitas son un grupo más general de cristales que están constituidos por la fórmula química básica siguiendo el patrón ABO_3 , donde A y B pueden ser diversos cationes metálicos. La estructura puede representarse como una red tridimensional de octaedros BO_6 conectados por las esquinas, y los cationes A^{+n} están coordinados a 12 iones O^{2-} , ocupando sitios llamados cubo-octaédricos (Figura 2).

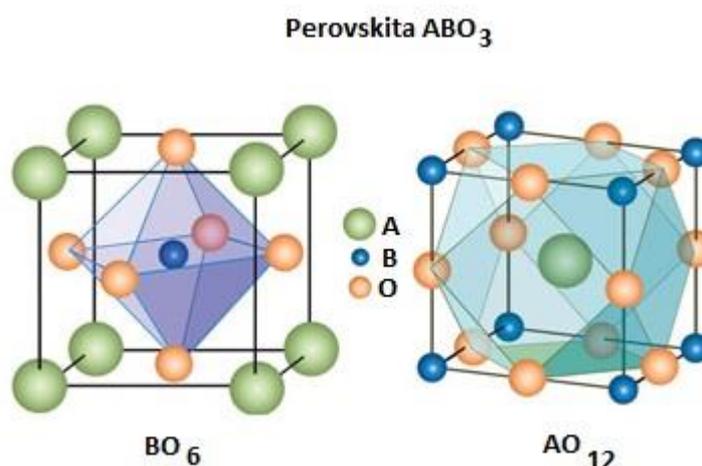


Figura 2: Visualización de la estructura tipo perovskita

1.3. Semiconductores

Los semiconductores son importantes en la electrónica, han permitido desarrollar grandes avances tecnológicos en dispositivos electrónicos y electrodomésticos que disfrutamos hoy en día.

Existen tipos de materiales como aislantes, semiconductores y conductores que son determinados por sus bandas de energía (Figura 3). La descripción de estos materiales se basa en la separación entre sus bandas de conducción y valencia, la cual está definida por el valor (E_g) denominado energía del gap o de la banda prohibida y en el comportamiento de los electrones sobre estas bandas al estar a una temperatura absoluta o al incrementarla [15].

A temperatura absoluta ($T = 0 \text{ K}$), la banda de valencia está totalmente llena de electrones y la banda de conducción está completamente vacía. Si la temperatura se incrementara ($T > 0 \text{ K}$), el electrón adquiere energía debido a movimientos térmicos, entonces un electrón podría saltar el intervalo vacío de energía E_g y ocupar estados desocupados de la banda de conducción.

En general para un aislante la banda prohibida (E_g) es grande de 5 eV a más, lo que imposibilita el salto de electrones y con ello no es posible el pase de corriente en estos materiales.

Para un semiconductor un valor de E_g es relativamente pequeño, por lo cual, los electrones podrían saltar con mayor facilidad conforme se incrementa la temperatura, ($T > 0 \text{ K}$), y la población de electrones en la banda de conducción aumenta. Así por ejemplo, a temperatura ambiente una cantidad apreciable de electrones puede ganar la energía suficiente para saltar el intervalo, quedando disociados de los átomos a los que pertenecían y en libertad de movimiento por todo el cristal, aumentando por lo tanto la conductividad eléctrica en este tipo de material.

En los conductores a temperatura $T = 0 \text{ K}$ hay una banda de valencia llena de electrones y la banda de conducción parcialmente llena de electrones, esto es debido a que los niveles atómicos s y p se extiende y se traslapan formando una sola banda en un cristal sólido de varios átomos.

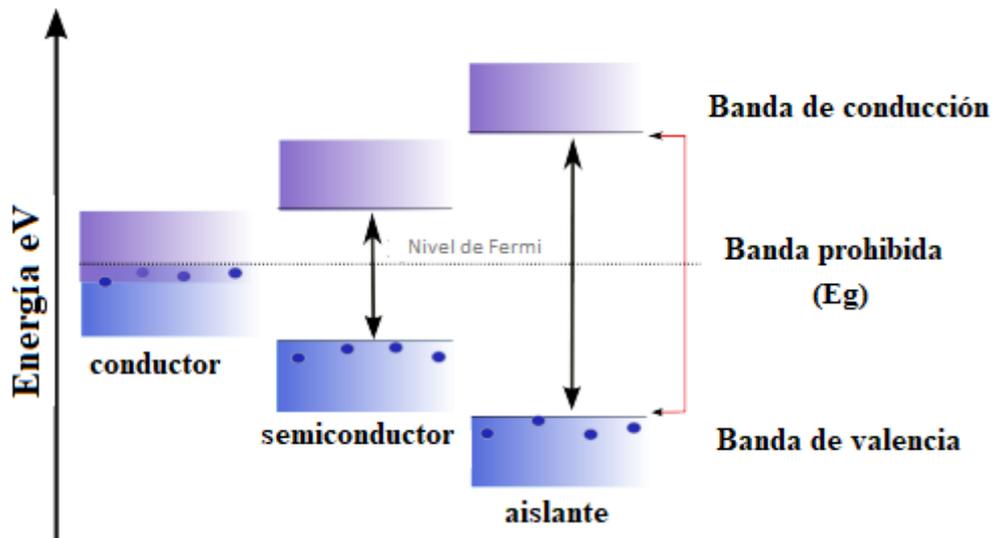


Figura 3: Representación general de los diagramas de bandas de energía de un conductor, semiconductor y aislante a una temperatura $T > 0$ K.

1.3.1. Banda de energía en semiconductores

Los semiconductores tienen una estructura de bandas de energía de valencia y conducción, el cual están separadas por una banda de energía prohibida (E_g), en donde los electrones en la bandas de valencia saltan a la banda de conducción teniendo energías por encima del intervalo de energía vacía o banda prohibida (E_g). En este punto, describiremos la formación de estas bandas y el vacío que se generan en estructuras cristalinas.

En la figura 4, se describe el diagrama de formación de las bandas de energía en función del espaciamiento o distancia atómica para el carbono $1s^2 2s^2 2p^2$ (diamante). Este ejemplo considera N átomos de carbonos aislados en un cristal, con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$.

Cuando los N átomos se combinan en un cristal a medida que la distancia interatómica disminuye, los estados $2s$ y $2p$ se amplía a bandas de energía, más anchas y superpuestas, formando bandas con $6N$ y $4N$ estados respectivamente y los $4N$ electrones llenando las bandas más bajas. A medida que la distancia interatómica se hace más pequeña, el continuo de las bandas formadas por los estados $2s$ y $2p$ se divide en dos bandas, denominadas bandas de conducción y de valencia, en donde cada una posee $4N$ estados. Cuando la distancia interatómica llega a la distancia de equilibrio a, estas bandas quedan

separadas por un vacío de energía o región prohibida denominada E_g y las bandas de valencia del cristal quedando llenas por los $4N$ electrones de los estados $2s$ y $2p$ [15,16].

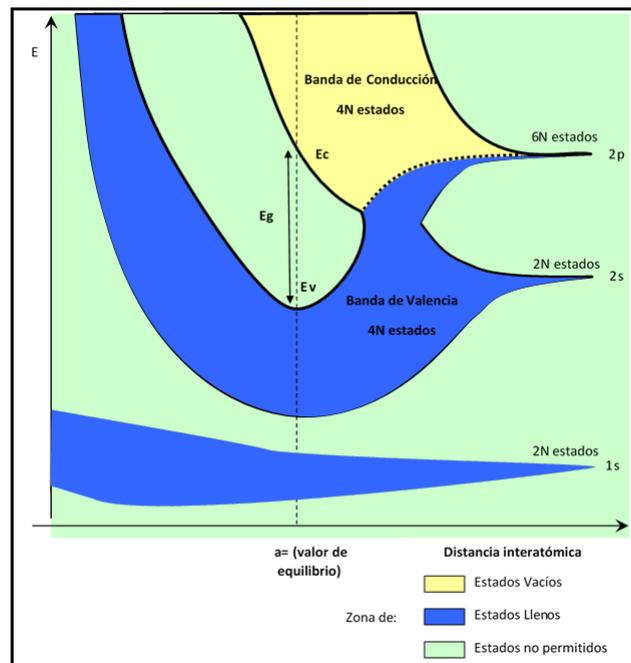


Figura 4: Formación de bandas por los niveles atómicos $1s$, $2s$ y $2p$ del carbono (diamante) en un cristal en función de la distancia atómica.

1.4. Magnetismo

Muchos dispositivos electrónicos modernos se basan en el magnetismo y en los materiales magnéticos. El concepto básico del magnetismo es debido al movimiento de los electrones en un hilo conductor generando un campo magnético alrededor del hilo.

Los materiales magnéticos están formados por dominios magnéticos separados por paredes denominadas paredes de Bloch [17], en las cuales estos dominios son agrupaciones de dipolos magnéticos denominados momentos magnéticos y son representadas como flechas.

Las propiedades magnéticas de los materiales son una consecuencia de los momentos magnéticos que están relacionadas con electrones individuales, que son partículas eléctricas en movimiento, dando origen a dos momentos magnéticos: el momento magnético de spin, el cual es proveniente del giro del electrón sobre sí mismo, y por el otro, el momento magnético orbital, el cual es proveniente del electrón alrededor del

núcleo. Para cada átomo hay un momento magnético resultante distinto de cero, debido a la suma de las contribuciones de estos momentos de espín y orbital de todos los electrones [18].

1.4.1. Clasificación de materiales magnéticos

En materiales magnéticos existen diferentes tipos de órdenes magnéticos según la orientación o respuesta de los momentos magnéticos a la aplicación de un campo externo:

1) Ferromagnetismo: Los momentos magnéticos de un material ferromagnético se encuentran orientados en la misma dirección y sentido del campo externo aplicado manifestando una magnetización como lo muestra la figura 5 (a). En ausencia de este campo externo el material posee una magnetización espontánea. A diferencia de los materiales paramagnéticos es que un ferromagnético presenta alta intensidad de magnetización [19].

2) Antiferromagnetismo: Los momentos magnéticos de los átomos de las subredes de espines son iguales y en sentidos opuestos como se muestra en la figura 5(b), este estado hace difícil que el material se magnetice. Al aplicar un campo magnético externo muy intenso, algunos de los momentos magnéticos se alinean paralelamente al campo, en ausencia del campo aplicado la magnetización resultante es nula.

El antiferromagnetismo inclinado o débil ferromagnetismo en un material como se muestra en la figura 5(c), se produce cuando los momentos magnéticos de las subredes no son completamente antiparalelas entre sí, lo cual resulta una pequeña magnetización [20].

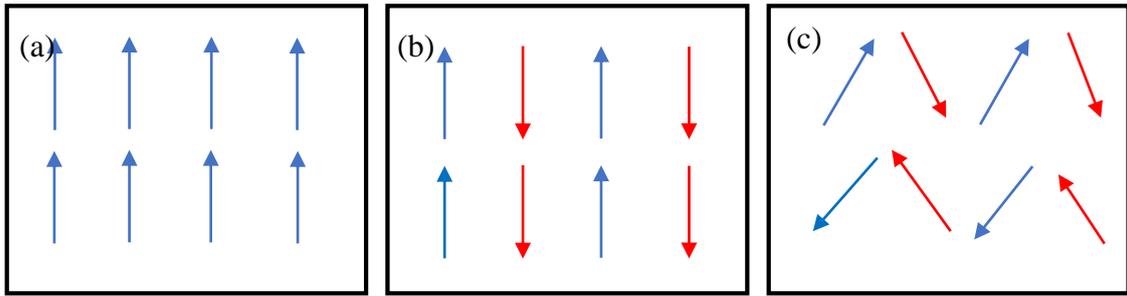


Figura 5: Ordenes magnéticos: (a) Ferromagnetismo con espines paralelos en la misma dirección, (b) anti-ferromagnetismo con espines antiparalelos, (c) antiferromagnetismo con espines inclinados.

Existen varias estructuras ordenadas magnéticamente en las perovskitas ABO_3 dependiendo del tipo de interacciones de intercambio entre los cationes de los sitios B vecinos (interacciones B-O-B) dentro de planos que intersecta el cristal denominado interplano y entre planos ubicados en la parte superior e inferior del cristal denominados intraplanos [21].

La estructura ferromagnética (F) se produce cuando las interacciones interplanos e intraplanos son ferromagnéticas. Si existe el acople interplanar antiferromagnético e intraplanar ferromagnético conduce a un ordenamiento antiferromagnético (AF) de tipo A. En una situación opuesta (acople intraplanar AF y interplanar F) conduce a un ordenamiento antiferromagnético de tipo C. En el caso donde ambas interacciones son antiferromagnéticas, resulta un orden AF de tipo G. Estos cuatro tipos de orden magnético son mostrados en la figura 6.

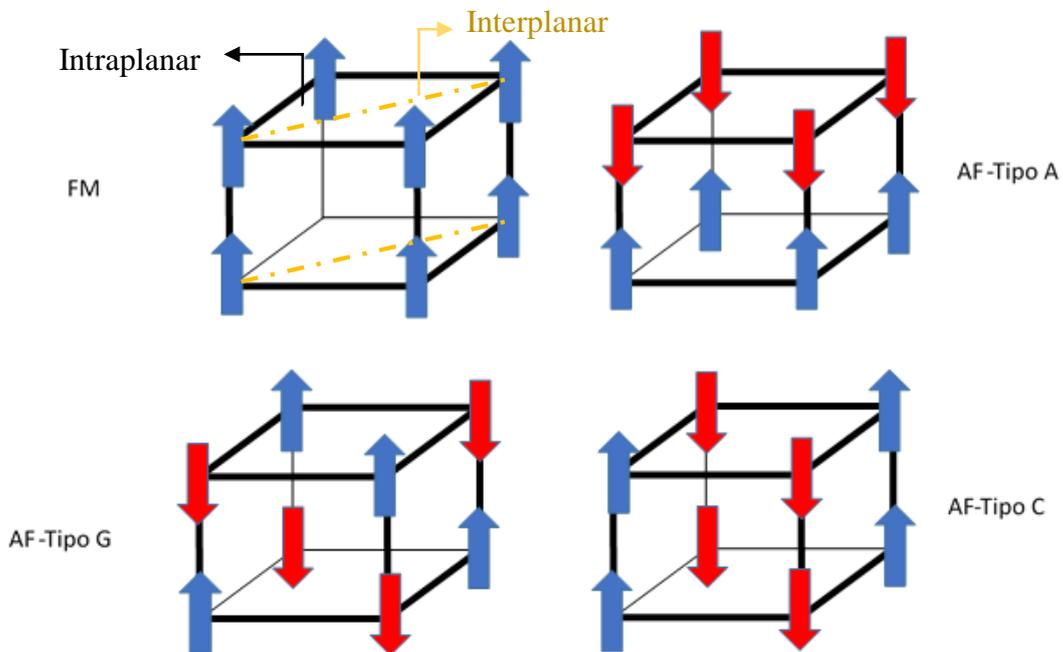


Figura 6: Estructura magnética del ferromagnetismo (FM) y tipos de antiferromagnetismos (AF).

Un ferromagnetismo débil es utilizado para describir materiales con órdenes antiferromagnéticos, este material presenta una temperatura crítica llamada temperatura de Néel (T_N). Por encima de esta temperatura ($T > T_N$), el material tiene un comportamiento paramagnético y por debajo ($T < T_N$) exhibe un comportamiento antiferromagnético, presenciando un pequeño canteo o inclinación en los espines [22, 23].

1.5. Ferrita de Bismuto BiFeO_3

La ferrita de bismuto (BiFeO_3), como un prometedor material multiferroico a temperatura ambiente, ha atraído intensivas investigaciones debido a su fundamento físico y potenciales aplicaciones en dispositivos de almacenamiento, espintrónica, sensores y otros dispositivos en la electrónica [24-26].

Los estudios en el BiFeO_3 se basan en sus propiedades ferroeléctricas, antiferromagnéticas y su potencial aplicación para el acople magnetoeléctrico [27]. El mayor interés por el BiFeO_3 reside en sus elevadas temperaturas de transición de fase, para el orden ferroeléctrico a una alta temperatura de Curie (T_{Curie}) de alrededor de 830°C según referencia [28], mostrando también un ferromagnetismo débil y antiferromagnético con temperatura de Néel ($T_{\text{Néel}}$) de alrededor de 370°C según referencia [29]; por ello es el único material conocido hasta la fecha que podría ser usado como multiferroico a temperatura ambiente.

1.5.1. Estado del arte de BiFeO_3

La ferrita de bismuto BiFeO_3 es un típico material multiferroico que ha sido extensivamente investigado hoy en día. BiFeO_3 fue sintetizado por primera vez por P. Royen y K. Swars [30] en el año 1957 y posteriormente las investigaciones iniciales sobre BiFeO_3 fueron realizados por Smolenski et al. [31] en el año 1960. Sin embargo en esos momentos obtener BiFeO_3 en única fase no ha sido posible, presentando la aparición de fases secundarias Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. En los años 1967, Achenbach et al. [32] prepararon con éxito BiFeO_3 en única fase eliminando las fases no deseadas utilizando ácido nítrico HNO_3 .

La estructura cristalina del BiFeO₃ fue determinada por primera vez por Michel y Moreau [33] en el año 1969; en la cual su estructura y propiedades fueron estudiados experimentalmente para policristalinos mediante difracción de rayos X y difracción de neutrones.

La estructura magnética del BiFeO₃ ha sido inicialmente investigado por Kiselev et al. [34] en el año 1963 y Moreau et al. [35] en el año 1971 revelando una simple estructura antiferromagnética de tipo G donde el espín del Fe⁺³ es rodeado por seis vecinos cercanos de Fe⁺³ con espines alineados antiparalelamente bajo una temperatura de Neel (T_{Neel}) de alrededor de 367 °C.

En el año 2003, se logró un avance significativo en el BiFeO₃ cuando se demostró una polarización ferroeléctrica de 60 μC/cm² para películas delgadas [36]. Además en el año 2007, Feng Gao et al [37] indican que BiFeO₃ posee un banda prohibida de alrededor de 2.18 eV y la absorción de UV-Visible.

Hasta hace poco, se han dedicado cada vez más esfuerzos a la investigación centrada en la preparación y caracterización de sus propiedades BiFeO₃ en forma policristalina y películas delgadas. En la tabla 1 se muestra una revisión de los métodos de síntesis, propiedades ópticas y magnéticas del BiFeO₃ reportados en la literatura.

Tabla 1: Métodos de síntesis, temperatura de cristalización, tamaño y forma de la partícula y sus propiedades ópticas basada en la banda prohibida (E_g) y magnéticas con respecto a sus momentos magnético remanente (Mr) del BiFeO₃.

Métodos de síntesis del BiFeO₃	Temperatura de síntesis (°C)	Tamaño y forma de la partícula (μm)	Propiedad óptica E_g (eV)	Propiedad magnética Mr (memu/g)	Autor/ Año
Hidrotermal	200 (2h)	~ 0.03 Esférica	N.E	5.66	S. Ho et al.[38] 2010
Sol Gel	400 (2h)	~ 0.06 Elíptica	2.1 eV	20	S. Kumar et al.[7] 2012
Combustión	500 (3h)	~ 0.05 Esférica	2.2 eV	67	S. Godara et al.[39] 2014
Hidrotermal	200 (3h)	1 ~ 2 Esférica	2.09 eV	2.46	N. Zhang et al.[40] 2017
Sol Gel	550 (2h)	~ 0.09 Esférica	2.21 eV	0.86	H. Wu et al.[41] 2018

1.5.2. Estructura Perovskita BiFeO₃

El BiFeO₃ posee una estructura perovskita de tipo romboédrica distorsionada y pertenece al grupo espacial R3c (N°161). La estructura puede ser descrita como una celda perovskita romboédrica distorsionada que posee parámetros de red $a_{\text{romb}}=5.6343\text{Å}$, un ángulo $\alpha_{\text{romb}}=59.348^\circ$ y una cadena de $\text{Fe}^{+3}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{+3}$ con un ángulo de 154.1° . La celda unitaria puede ser también descrita en una hexagonal, con parámetros de red $a_{\text{hex}}=b_{\text{hex}}=5.5787\text{Å}$ y $c_{\text{hex}}=13.8688\text{Å}$. En algunos de los casos es denotado usando la pseudocúbica (Figura 7) [42,43].

La estructura tipo perovskita, ABO₃, de la ferrita de bismuto presenta dos cationes: un catión Bi^{+3} ocupando el sitio A, donde la polarización es principalmente causada por un par solitario (orbital $6s^2$) y un catión de Fe^{+3} ubicado en el lado B causando la magnetización [44,45].

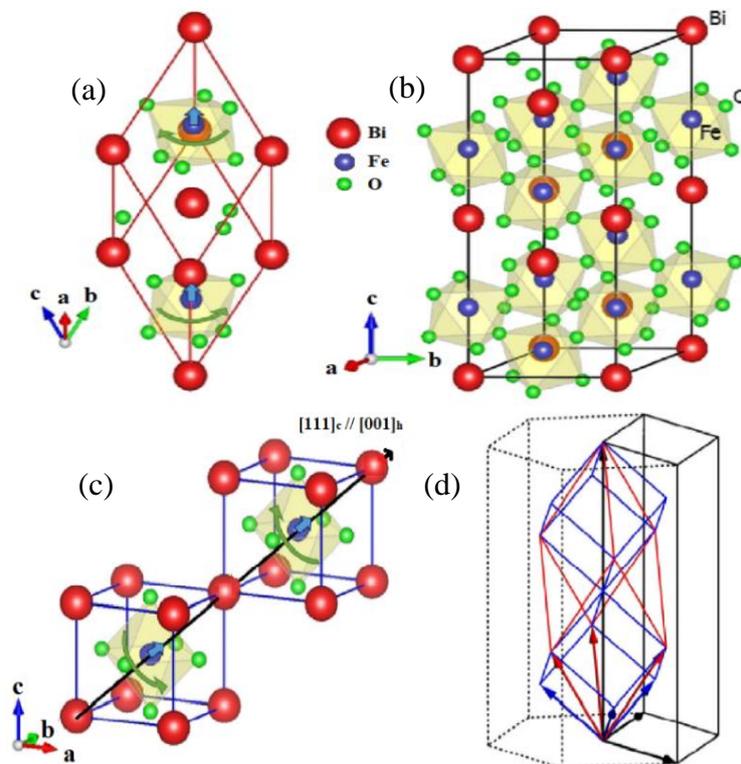


Figura 7: Estructura cristalina del BiFeO₃: (a) Celda unitaria romboédrica, (b) celda unitaria hexagonal y (c) celda unitaria pseudocúbica. Direcciones [111] en el romboedro y pseudocúbica están en la misma dirección [001] del hexagonal. (d) La notación de los vectores unitarios de cada celda unitaria: Hexagonal (negro), romboedro (rojo), y pseudocúbica (azul) [43].

1.5.3. Banda prohibida del BiFeO₃

Chunxue Hao et al. [46] realizaron estudios sobre la absorción óptica del BiFeO₃ mediante el espectro de absorción UV-Visible, en el cual observo una fuerte absorción en la región UV-Visible (300-550nm). También, determinó el borde de absorción alrededor de 570nm indicando su posible utilización de la luz visible para fotocatalisis. Por otra parte, con el espectro de reflectancia difusa del BiFeO₃ realizo la estimación de la banda prohibida mediante la teoría Kubelka-Munk en relación con la ecuación Tauc (Figura 8) [47, 48].

Los valores de la banda prohibida (E_g) para transiciones directas mediante distintos métodos de síntesis del BiFeO₃ son informados en la literatura variando entre 1.8 y 2.5 eV [49]. El estudio teórico usando cálculos de los primeros principios del BiFeO₃ determinaron la banda prohibida mediante la diferencia entre la banda de valencia máxima del estado (2p) del O y la parte inferior de la banda de conducción del estado (3d) del Fe [50].

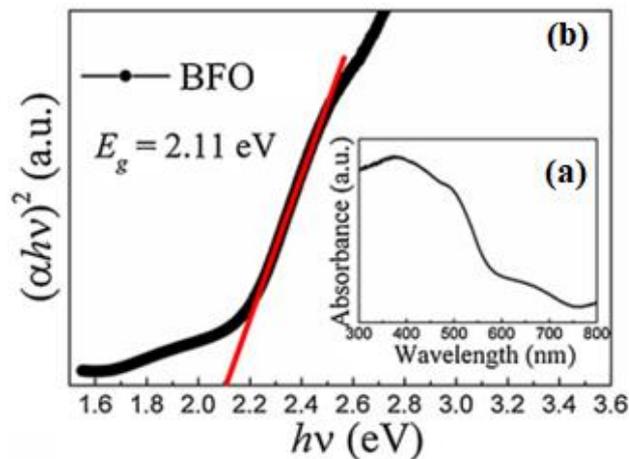


Figura 8: (a) Espectro de absorción del BiFeO₃, (b) estimación de la banda prohibida del BiFeO₃ [46].

1.5.4. Antiferromagnetismo en el BiFeO₃

El origen del antiferromagnetismo en el BiFeO₃ es explicado por las interacciones de intercambio, en donde el ion Fe⁺³ está en el centro del octaedro formado por los iones oxígenos, O⁻² rodeando a este, y que forman cadenas a lo largo de los tres ejes coordenadas.

El ion (Fe^{3+}) de la cadena (izquierda) en la figura 9 tiene sus electrones orientados hacia arriba en el estado d, entonces el enlazamiento solo puede ocurrir si el O^{2-} dona un electrón con el espín orientado hacia abajo. Por consiguiente, en el lado opuesto de la cadena (Derecha) el electrón con espín hacia arriba de O^{2-} se hibrida (enlaza) con los electrones del Fe^{3+} solo si estos tienen spines orientado hacia abajo en el orbital d. Es por ello, que debido a los O^{2-} enlazados con los Fe^{3+} hacen posible el anti-ferromagnetismo en estructuras que presentan orbitales d^5 [51].

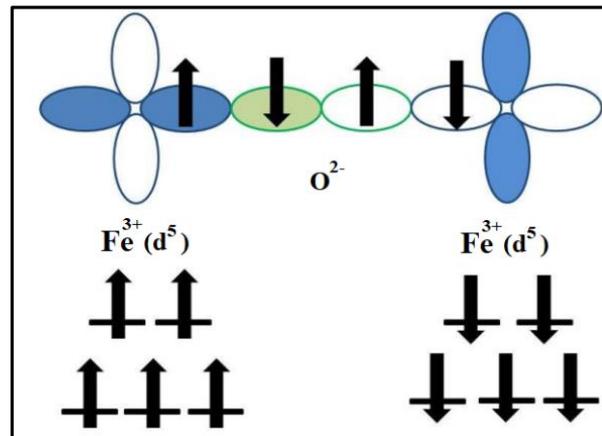


Figura 9: Representación del acoplamiento anti-ferromagnético producido por los iones Fe^{3+} , O^{2-} [51].

El BFO presenta también antiferromagnetismo tipo-G debajo de la temperatura de Néel (T_{Neel}) y presentando un débil ferromagnetismo resultante de la inclinación o canting de los espines del Fe^{3+} en el BiFeO_3 , el cual es explicado con la teoría propuesta por Dzialoshinsky y Moriya [52,53] (Figura 10).

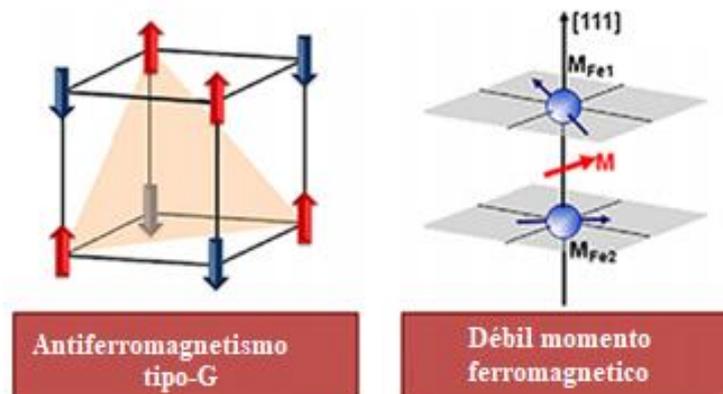


Figura 10: Estructura magnética del BiFeO_3 : (a) Antiferromagnetismo tipo G y (b) la formación del ferromagnetismo débil [12].

1.5.5. Diagrama binario de fase de la ferrita de bismuto BiFeO_3

En la figura 11 se muestra el diagrama del sistema binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elaborado por Maître et al. [55], realizado por el método de estado sólido en el cual se parten de cantidades de Fe_2O_3 y Bi_2O_3 y se determinan experimentalmente con precisión, las variantes de temperatura y las transiciones a diferentes composiciones en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La ferrita de bismuto BiFeO_3 es difícil de sintetizar debido a su naturaleza metaestable, la cual, con un cambio en su estequiometría o variación en su cantidad de Fe_2O_3 y Bi_2O_3 puede generar impurezas o fases secundarias durante el proceso de síntesis, como por ejemplo: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Bi_2FeO_9 , Bi_2O_3 y Fe_2O_3 .

La desviación de la composición estequiométrica resulta en una mezcla de fases BiFeO_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ si hay mayor composición en Bi_2O_3 , por otro lado, o si hay mayor composición de Fe_2O_3 habrá una mezcla de fases BiFeO_3 y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, entonces para obtener solo el BiFeO_3 deberá ser posible mantenerse bien controlada la estequiometría [54].

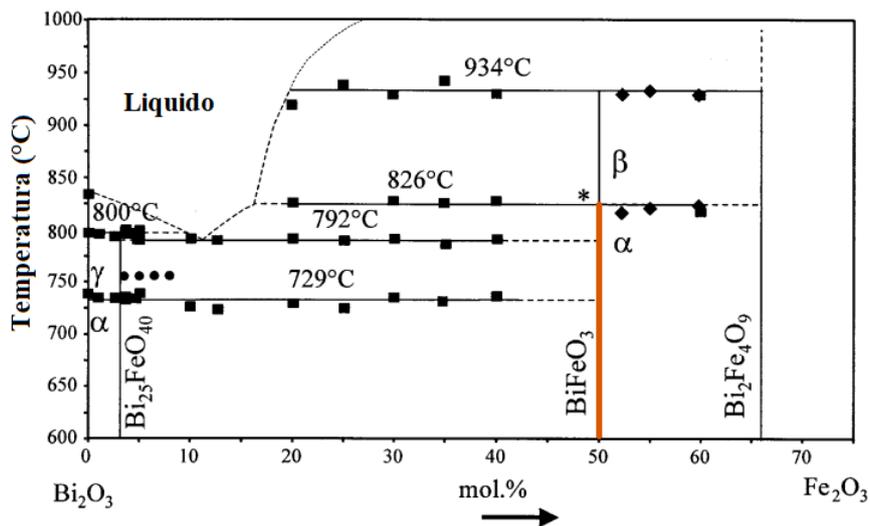


Figura 11: Diagrama de fase del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, realizado por el método de estado sólido [55].

1.5.6. Métodos de síntesis del BiFeO_3

Para la preparación del BiFeO_3 en su fase única han sido utilizados varios métodos de síntesis. Tradicionalmente a la ferrita de bismuto se le ha sintetizado por el método de

reacción de estado sólido, utilizando como precursores óxidos a altas temperaturas o por activación mecánica a bajas temperaturas.

Últimamente los métodos químicos-líquidos han atraído mucha atención, debido a que son más económicos y a baja temperatura, dentro de esta división de métodos esta la síntesis mediante sol-gel y otros métodos químicos-líquidos como método de co-precipitación, método hidrotérmico, método sono-químico, entre otros. Silva et al. [56] realiza una clasificación de métodos de preparación del BiFeO_3 (Tabla 2).

Tabla 2: Métodos utilizados para la preparación del BiFeO_3 [56].

Síntesis de BiFeO_3	Óxidos o carbonatos usados como precursores	<ul style="list-style-type: none"> - Reacción en estado sólido convencional - Activación mecánica 	
	Métodos de química húmeda	Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> - Complejación del metal - Método de Pechini modificado - Solución en matrices poliméricas (PVA) - Reacción Gel-Glicol(etilenglicol)
		Varios	<ul style="list-style-type: none"> - Co-precipitación - Hidrotermica - Hidrotermica asistida por radiación de microondas - Sono-quimica - Combustión

CAPÍTULO 2: MÉTODO DE COMBUSTIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1. Método de síntesis por combustión en solución (SCS)

El método de combustión en solución para la síntesis de materiales a nanoescala se inventó a mediados de los años 80's. El SCS es un método atractivo para la producción de distintos óxidos, ferritas, perovskitas, entre otros. Este método de síntesis define un proceso químico auto-sostenido, que tiene lugar en una solución homogénea preparada por la combinación de nitratos metálicos con un combustible orgánico, como urea, glicina, ácido cítrico, entre otros [57].

El proceso se inicia cuando la solución homogénea es deshidratada con el aumento de la temperatura formando una solución viscosa y espumante para luego generar una combustión debido a la descomposición térmica, la cual implica varias reacciones exotérmicas, dando como resultado la formación de un producto sólido y una gran liberación de gas [58,59].

Es importante indicar que este proceso permite la síntesis de varios materiales a nanoescala, entre los cuales se incluye óxidos, metales, aleaciones, entre otros; muchos de estos materiales son actualmente usados en importantes aplicaciones [60]. La gran versatilidad del método SCS se aplica también a la producción de materiales avanzados que están basados en producción de baterías, super-condensadores y en tecnología energética de celdas solares, en dispositivos de conversión energética de alta eficiencia y bajo costo, tecnologías de almacenamiento [61].

2.1.1. Proceso de combustión

El método SCS se realiza en tres etapas (Figura 12): En la 1^{ra} etapa, donde toda la mezcla de los reactivos y combustibles disueltas en un solvente es precalentada uniformemente hasta el punto de ebullición del solvente, luego en la 2^{da} etapa en un intervalo de temperatura relativamente largo en donde el solvente es totalmente evaporado y formando un gel aproximadamente en 200-300°C. En la 3^{ra} etapa el gel da inicio a una reacción auto-sustentada a una temperatura denominada ignición (T_{ig}) en el

cual repentinamente la temperatura incrementa y dando como resultado la formación de un producto en forma de polvo [59, 62].

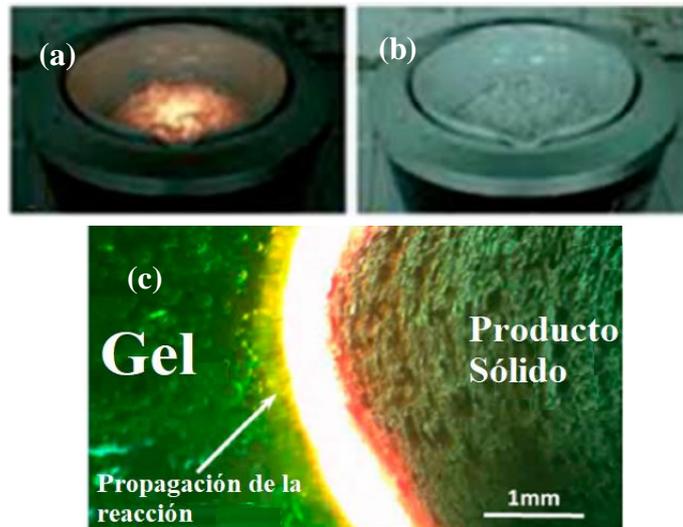
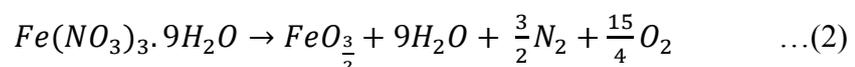
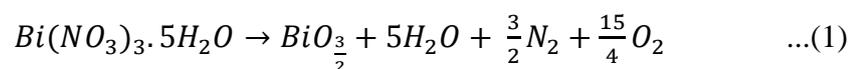


Figura 12: Síntesis por el método de combustión en solución: (a) Inicio de la reacción auto-sustentada a una temperatura de ignición (T_{ig}), (b) polvo resultante después de la reacción, (c) propagación de la reacción entre el gel y el producto sólido [62].

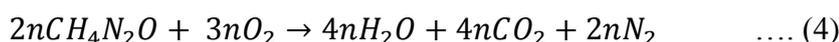
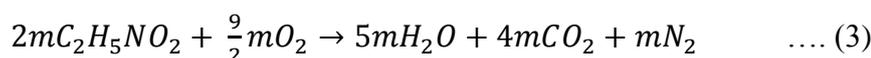
2.1.2. Balance estequiométrico para el BiFeO_3

La estequiometría para la obtención de polvos óxidos por el método de combustión son basadas en nitratos metálicos hidratados de la forma $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (donde Me es el metal) y combustibles (glicina, urea, entre otros). De acuerdo a la metodología utilizada por Varma et al. [63] se realizará la estequiometría para la obtención del BiFeO_3 donde propondremos la utilización de la mezcla de combustibles de urea y glicina de manera similar a la utilizada por Ianos et al. [10].

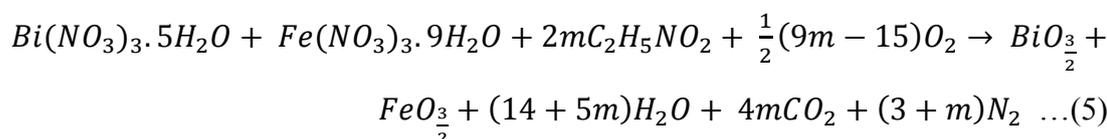
La reacción del nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) son mostrados en la reacción (1) y (2):



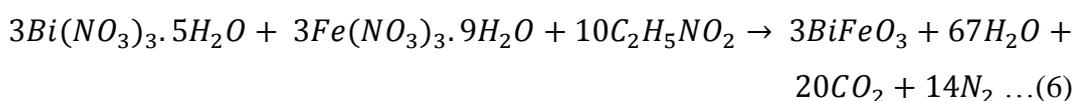
En la reacción (3) y (4) se muestra la descomposición de los combustibles de glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) y urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), donde m y n son factores multiplicativos:



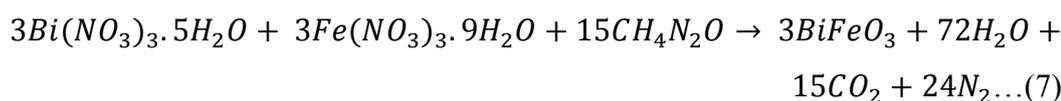
El balance de la descomposición de los nitratos hidratados de la reacción (1), (2) y el combustible de **glicina** (3) es de la forma:



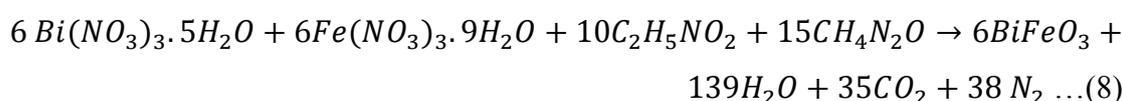
Considerando que la reacción no requiere oxígeno del exterior para completar la oxidación del combustible [63], entonces $9m - 15 = 0$. Por lo tanto:



Análogamente para el balance de la descomposición de los nitratos hidratados de la reacción (1), (2) y el combustible de **urea** de la reacción (4), obtenemos la reacción:



Sumando las reacciones (6) y (7), obtenemos la estequiometría de la reacción general para la síntesis:



Este resultado muestra la relación entre los combustibles de urea (CH_4N_2O) y glicina ($C_2H_5NO_2$) en $U/G = 1.5$, indicando un valor óptimo para la obtención del $BiFeO_3$.

En la figura 13 se muestra el procedimiento de preparación del $BiFeO_3$, donde se observa las soluciones preparadas de nitratos de bismuto y de hierro en cantidades estequiométrica entre los nitratos y combustibles de urea CH_4N_2O y glicina $C_2H_5NO_2$ siendo disueltas en agua ultra pura. Además del agregado de una pequeña cantidad de ácido nítrico HNO_3 para disolver precipitados en la solución.

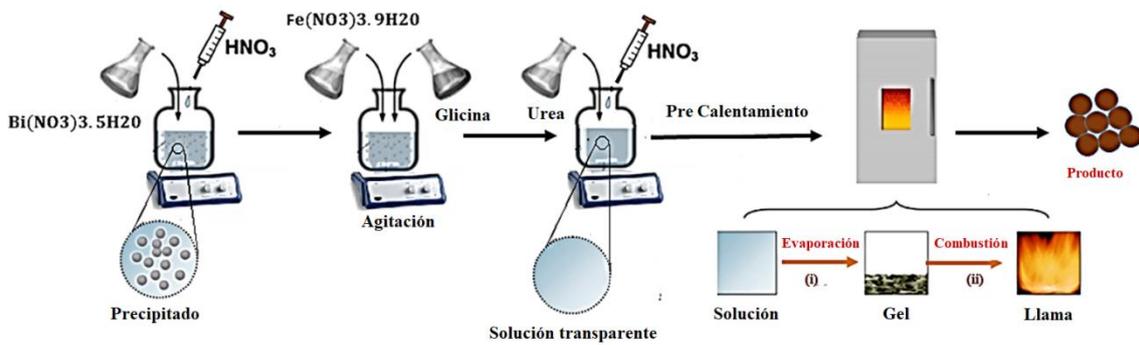


Figura 13: Método de combustión para la preparación de materiales cerámicos para el BiFeO_3 . (Imagen modificada de la referencia [62])

2.2. Técnica de difracción de rayos X.

En las áreas de ciencia e investigación modernas es de gran importancia la identificación de las fases y estructuras cristalinas presentes en un material, ya que nos determinan la huella dactilar de una muestra cristalina. Para la identificación de fases y estructuras cristalina se recurre a la difracción de rayos X, el cual se basa en la dispersión coherente de la radiación debido a la interacción de un haz de rayos X con la muestra cristalina.

La generación de los rayos X se debe al calentamiento eléctrico de un filamento, el cual emite electrones que son acelerados por una alta diferencia potencial entre 20-50 Kv. Estos electrones golpean un material metálico o blanco (ánodo) comúnmente de cobre Cu o cobalto Co, causando la emisión de un espectro continuo de rayos X debido al frenado de los electrones incidentes y por la excitación de los átomos en el blanco.

En este proceso, el primero da un espectro continuo y el segundo genera líneas afiladas K_α y K_β , ubicadas en longitudes de onda específicas denominadas espectro discreto (o “característico”). Estos espectros discretos son debido a que electrones del nivel energético K (mas interno) han sido expulsados por el bombardeo de electrones produciendo la creación de vacantes para luego ser llenados por electrones de nivel energético L y M, emitiendo radiación K_α y K_β , respectivamente [64].

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre una muestra cristalina, la estructura cristalina actúa como un dispersante. Esta dispersión consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor energía (dispersión inelástica), siendo la dispersión elástica la base del fenómeno de difracción.

En una muestra cristalina, cuando los rayos x de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl). Estos son difractados a un cierto ángulo θ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si ambas llegan en fase al detector, es decir, si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados.

La diferencia del recorrido de las dos ondas es $2d_{hkl}\text{sen}\theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl) (ver la Figura 14). Así se tiene:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \dots (9)$$

Si las ondas difractadas llegan al detector se representan como intensidad frente a un ángulo θ , aparecerá un pico solo si cumple la condición de Bragg [64], a dicha representación se le denomina patrón de difracción o difractograma.

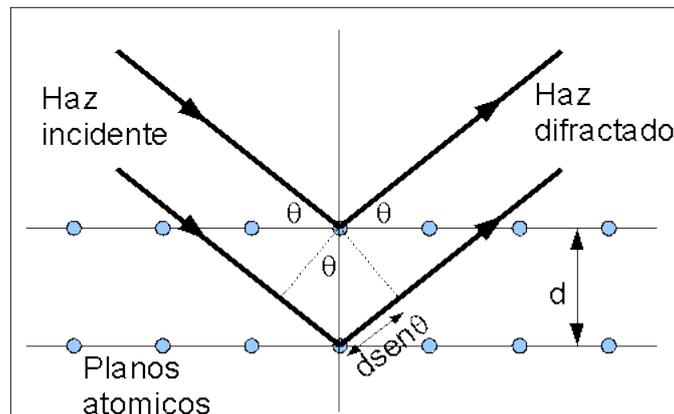


Figura 14: Diagrama de difracción de rayos X de un cristal en la condición de Bragg.

En este trabajo, la estructura de la muestra de BiFeO_3 fue estudiada usando un difractor de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advanced con fuente de cobalto (Co) y $K_\alpha = 1.78896 \text{ \AA}$ de la empresa "Ingenieros FC SAC" (Figura 15).



Figura 15: Equipo de difracción de rayos X de fuente de cobalto (Co) de $K_{\alpha}=1.78896\text{\AA}$.

2.3. Refinamiento por el Método de Rietveld

El método Rietveld es una técnica que fue desarrollada por Hugo Rietveld en el año 1967 para caracterizar materiales cristalinos. Esta técnica de refinamiento tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra a partir de la construcción de un modelo teórico (calculado) que se ajusta al patrón de difracción experimental (observado) mediante el método de mínimos cuadrados [65].

El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la celda unitaria, parámetros de red, entre otros) e instrumentales (longitud de onda λ , ángulo de paso, etc). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se le denomina residuo, Sy , la cual se relaciona con las intensidades observadas y calculadas, esta se obtiene de la siguiente manera:

$$Sy = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \dots (10)$$

Donde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_i = intensidad observada en el paso i ,

y_{ci} = Intensidad calculada en el paso i ,

La cantidad S_y es una función complicada para todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. Así, el refinamiento consiste en encontrar valores óptimos de todos estos parámetros de manera tal que S_y adopte el valor mínimo posible.

Un patrón de difracción de un material cristalino se puede considerar como una colección de perfiles individuales en la que cada uno tiene su propia altura y posición, anchos de pico, entre otros. Usualmente se ajusta el perfil de pico de difracción a una función de perfil Pseudo-Voigt, que consiste en la mezcla de una función Gaussiana y Lorentziana, esto es debido a que la función Lorentziana toma consideración del ensanchamiento de los picos de difracción, mientras que la función gaussiana considera la forma de los picos.

Las funciones disponibles que modelan el perfil de las reflexiones corresponden generalmente a gaussianas, Lorentzianas y Pseudo Voigt, siendo esta última una de las más utilizadas para datos de difracción de rayos X. Estas funciones son expresadas como:

1) Gaussiana (G)

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} e^{(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2)} \quad \text{con } C_0 = 4 \ln 2 \quad \dots (11)$$

2) Lorentz (L)

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad \text{con } C_1 = 4 \quad \dots (12)$$

3) Pseudo-Voigt

$$f_{pV} = \eta L + (1 - \eta) \cdot G \quad \dots (13)$$

El valor H_k describe el ensanchamiento de los picos, esto es, el ancho a la mitad de la altura. El valor de H_k de las reflexiones suele medirse por el ancho a mitad de altura (FWHM), el cual resulta bien modelado por:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad \dots (14)$$

Donde U, V y W son parámetros a refinar.

Para evaluar la calidad del refinamiento y poseer un criterio de ajuste fueron desarrollados varios índices o indicadores "R". Los más usados son:

1) Factor R_p del difractograma:

$$R_p = \frac{\sum I |y_i - y_{ci}|}{\sum I y_i} \quad \dots (15)$$

2) Factor R_{wp} pesado:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum I w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum I w_i y_{ci}^2}} \quad \dots (16)$$

Donde w_i es el peso respectivo dado a estas intensidades, mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

4) Factor R_{exp} esperado:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum W_i y_i^2}} \quad \dots (17)$$

Para N es el número de datos observados y P es el número de parámetros a refinar

5) Bondad de ajuste:

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp} \quad \dots (18)$$

Un factor importante es la bondad del ajuste (que no debe confundirse con el residuo). El valor idealmente esperado es 1. Un valor alto χ^2 de es indicativo que se debe mejorar el modelo. Por otro lado, un valor pequeño de χ^2 indica una baja estadística de conteo o un fondo muy alto.

2.4. Técnica de microscopía electrónica de barrido

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) o Scanning Electron Microscope (SEM) es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), el cual produce imágenes bidimensionales de la superficie de la muestra mediante el barrido de un haz enfocado de electrones. Estas imágenes con una buena resolución a escala muy pequeñas nos permiten estudiar características de los materiales.

El equipo de microscopia cuenta con un filamento que se calienta y que posteriormente se somete a un voltaje de alrededor de 10-30Kv, generando un haz de electrones que

iluminan directamente a la muestra. Este haz producido recorre toda la columna del microscopio la cual se encuentra al vacío.

El trayecto de los electrones es modificado por un conjunto de bobinas deflectoras donde el diámetro del haz de electrones es modificado al pasar por un lente “Objetivo” que controla la cantidad de electrones dentro de este. Al interactuar los electrones con la muestra se producen fenómenos de emisión de electrones secundarios, electrones retro dispersados, absorción de electrones, emisión de rayos X y emisión de electrones Auger. Siendo la emisión de electrones secundarios que emite la muestra el fenómeno más importante para el SEM, estos electrones salen con una energía menor de 50eV, luego estos son colectados por un detector de centelleo que emite fotones cuando es excitado por los electrones incidentes a esta. Estos fotones se convierten en una señal eléctrica que pasa por una pantalla de observación donde la imagen es formada línea a línea y punto a punto [66] (Figura 16).

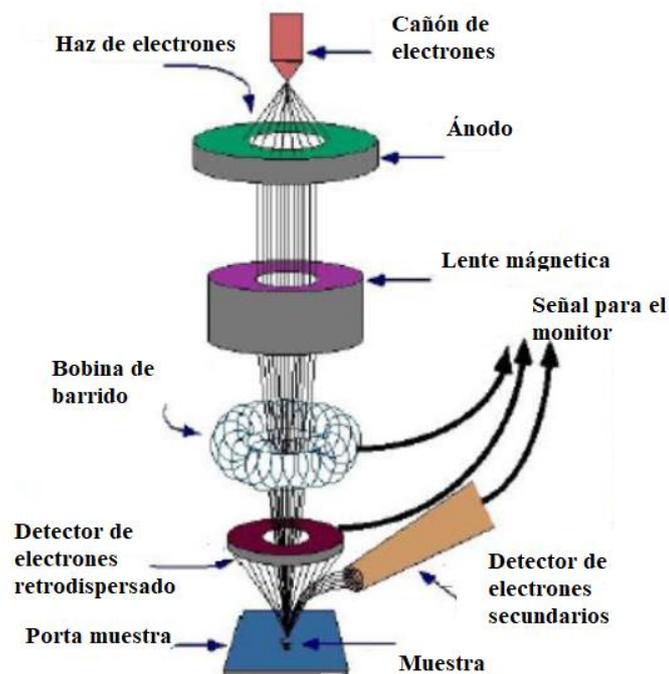


Figura 16: Esquema representativo de un equipo SEM y sus componentes [66].

Para la obtención de imágenes por microscopía electrónica de barrido de la muestra fue usado el equipo de marca Evo MA10 ubicado en el laboratorio de Ciencias, UNI (Figura 17).



Figura 17: Microscopio electrónico de barrido, Marca Zeiss EVO MA10 SEM, ubicado en el laboratorio de ciencias, UNI.

2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa

Esta técnica ha despertado gran interés, ya que se ha convertido en una de las más utilizadas para el análisis de sólidos y de muestras en polvo fino. Esta espectroscopia se ha convertido en la técnica más importante que suele utilizarse para el análisis de semiconductores. La Espectroscopia UV-Visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm.

La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. Para ello, se emplea un dispositivo llamado esfera integradora, consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector. El espectro resultante se obtiene generalmente entre la reflectancia y la longitud de onda.

La teoría de Kubelka-Munk (KM) describe la disminución de la intensidad de luz dentro de la muestra debido a la dispersión y la absorción. Esta teoría considera un conjunto de

capas formada por partículas que absorben y dispersan la luz, de forma aleatoria y uniforme, cuyas dimensiones son mucho menores que el espesor de toda la muestra. Al considerar una capa en la interface completamente opaca de la muestra y el espesor de la capa infinita se cumple:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} = F(R) \quad \dots (19)$$

Donde $F(R)$ es la función de KM, R es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa, y K y S son las constantes de absorción y dispersión, respectivamente. Para más detalles del cálculo revisar la referencia [67].

Se considera la ecuación Tauc [68] que relaciona la función de KM y la energía de la banda prohibida E_g , de la forma:

$$(F(R) \cdot hv)^2 = C(hv - E_g) \quad \dots (20)$$

Donde hv es la energía del foton, E_g es la banda prohibida del material y C una constante.

El E_g puede ser obtenido de la extrapolación del ajuste lineal realizada a la curva descendiente formada por la $(F(R) \cdot hv)^2$ en función hv , la cual corta el eje de energía hv .

Los espectros de reflectancia difusa a temperatura ambiente de la muestra de BiFeO_3 fueron obtenidos por el espectrofotómetro de UV-Vis, marca PerkinElmer modelo Lambda 1050WB del Instituto de Física de la Universidad Federal de Goias (Figura 18).



Figura 18: Espectrofotómetro de UV-Vis, marca PerkinElmer, modelo Lambda 1050.

2.6. Propiedades magnéticas

La técnica de magnetometría de muestra vibrante (MMV) estudia las propiedades que poseen los materiales de adquirir un momento magnético neto y dependiendo del tipo de material su capacidad de adquirir magnetización.

Esta técnica se basa en la ley de Faraday que indica que cualquier cambio del entorno magnético en que se encuentra una bobina genera un cierto voltaje. En esta técnica la variación del flujo en una bobina se origina cuando una muestra es vibrada.

La figura 19 muestra el esquema de un magnetómetro de muestra vibrante. En este equipo la muestra es un disco pequeño, que se encuentra adherida en la parte inferior de una barra no magnética, y la parte superior de la barra se encuentra sujeta a un cono de un altavoz que genera vibración y todo este arreglo dentro de un campo magnético uniforme. Luego, el campo magnético oscilante del movimiento de la muestra induce una fuerza electromotriz alterna (voltaje) en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra.

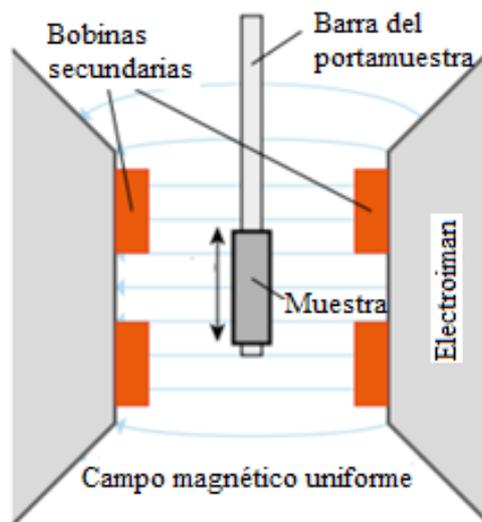


Figura 19: Esquema simplificado de un magnetómetro de muestra vibracional MMV [69].

Los datos obtenidos del MMV es el ciclo de histéresis de la muestra describiendo la magnetización en función del campo aplicado a una temperatura específica. La magnetización (M) de la muestra es determinada por:

$$M = m/g \text{ (emu/g)} \quad \dots (21)$$

Donde M representa la magnetización por unidad de masa, m es el momento magnético inducido en unidades emu ($1emu=10^{-3}Am^2$) en el Sistema Giorgi (sgc).

El análisis de la propiedad magnética del $BiFeO_3$ fue realizada a temperatura ambiente 300 K a un campo magnético de barrido de 30kOe, este análisis fue realizado en el Laboratorio de caracterización de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM). El equipo utilizado fue un magnetómetro de muestra vibrante, modelo VersaLab 3Tesla Cryogen Free, marca Quantum Design. Este magnetómetro tiene una sensibilidad mayor a 10^{-6} emu, con un promedio de 1 s por medida (Figura 20).



Figura 20: Magnetómetro de muestra vibrante (MMV)

2.7. Código Quantum Espresso

Es una técnica computacional para cálculo de primeros principios de sistemas periódicos y esta principalmente basada en la teoría funcional de densidad TFD, ondas planas y pseudopotenciales.

El programa Quantum Espresso (Q.E.) nos permite predecir diferentes propiedades de materiales a partir de sus componentes atómicos. El programa incluye el código PWscf,

el cual permite realizar los cálculos de energía electrónica del estado base para un sistema de átomos, obteniendo iterativamente la densidad del estado base, mediante la superposición de un conjunto limitado de funciones bases compuestas por ondas planas y el uso de pseudopotenciales junto con las aproximaciones más usadas Aproximación de densidad local LDA y Aproximación de gradiente generalizado GGA [70].

La obtención de la energía del estado base se calcula de mediante la solución auto consistente de las ecuaciones de Kohn –Sham [71] realizado por el programa Q. E. siguiendo los pasos de la forma (Figura 21):

- 1) Primero se construye el potencial iónico (V_{ionico}), definido por los tipos de átomos y sus respectivas posiciones.
- 2) Se escoge una energía de corte para la expansión del conjunto de ondas bases
- 3) Luego se calcula una densidad electrónica inicial con la que establece los potenciales de Hartree (V_H) y de correlación e intercambio (V_{xc}) para luego calcular el potencial efectivo (V_{eff}).
- 4) Después resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham y obtiene una nueva densidad electrónica.
- 5) Se compara las densidad electrónica inicial y nueva, si las densidades no son similares se repite el ciclo usando la nueva densidad para resolver nuevamente las ecuaciones de Kohn-Sham.
- 6) El proceso termina cuando la densidad electrónica obtenida en uno de estos ciclos no presenta variación significativa con la densidad electrónica con el cual calcula la energía total.

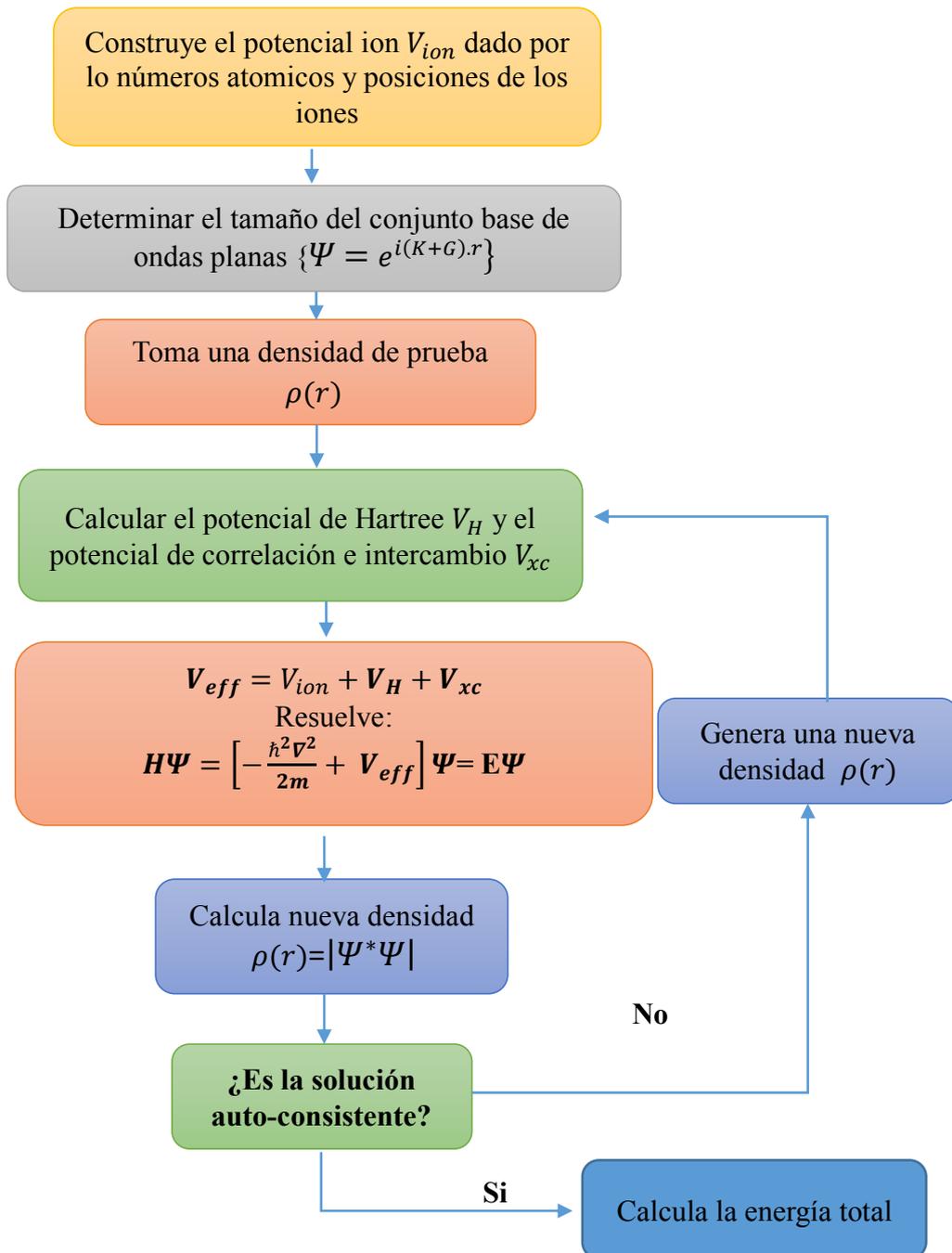


Figura 21: Diagrama esquemático del ciclo auto consistente en el cálculo de energía total en Quantum Espresso [72-74].

2.7.1. Proceso de optimización

Para el estudio de las propiedades del sistema se sigue una secuencia de optimización en los parámetros (ver la figura 22):

- 1) Ecut: Este parámetro controla el número de ondas planas con las que será necesario tratar el sistema, mediante un estudio de convergencia de esta manera obtenemos el mínimo número de ondas planas con las que se pueda describir correctamente el sistema.
- 2) Número de puntos K: El espacio K es el espacio de las funciones de onda o también conocidas como espacio recíproco. El punto de la optimización de los puntos K es conocer el mínimo número de puntos que son capaces de definir correctamente el sistema.
- 3) Optimización de la celda: Realizado los estudios de convergencia de los pasos (1) y (2), se realiza un proceso de relajación del sistema. Esto se lleva a cabo mediante el movimiento de átomos a través de direcciones específicas.
- 4) Propiedades del sistema: Ya considerada la estructura con la mínima energía, se inicia el estudio del sistema que permitirá predecir las propiedades: semiconductoras, magnéticas, eléctricas, entre otras.

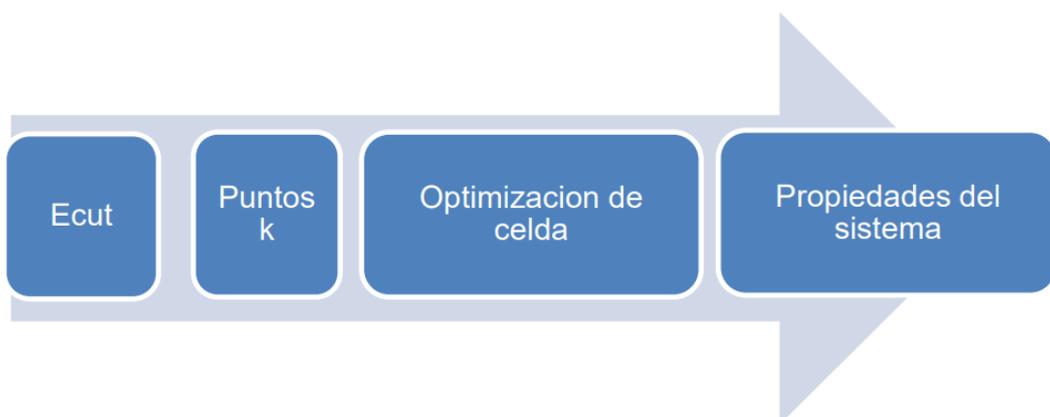


Figura 22: Diagrama general del proceso de optimización [75].

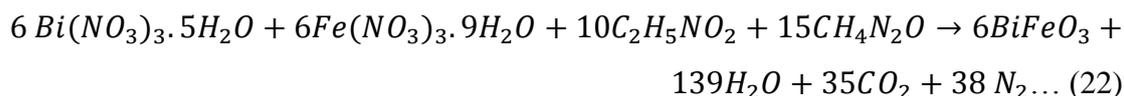
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DEL BiFeO₃

En este capítulo se desarrolla el proceso de síntesis, las caracterizaciones estructural, morfológica, la determinación de la banda prohibida y el estudio magnético BiFeO₃. Además se usa el software Quantum Espresso para la determinación de la densidad de estados y la banda prohibida del BiFeO₃.

3.1. Síntesis del BiFeO₃ por el método de combustión en solución

El método de combustión en solución está constituido por la mezcla de oxidantes-combustibles, los cuales son disueltos en agua desionizada (ultra pura), con la finalidad de obtener una solución transparente y homogénea.

Los oxidantes usados son el nitrato de bismuto pentahidratado ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) y el nitrato de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), así como también, los combustibles Glicina ($C_2H_5NO_2$) y Urea (CH_4N_2O) los cuales están relacionados estequiométricamente mediante la ecuación (8), la cual es:



Consideremos m_{NBi} y m_{NFe} las masas de los nitratos de bismuto y hierro respectivamente necesarias para sintetizar la masa de BiFeO₃, m_{BFO} de 1 gramo, las cuales se calcularon basándose en la relación estequimétrica de la reacción (22), siendo los valores teóricos en gramos mostrados en la tabla 3, usando la relación Urea y Glicina $r = 1.5$ según la referencia [10].

Tabla 3: Relación estequimétrica de los reactivos utilizados para la síntesis de BiFeO₃

Etiqueta del vaso Becker (N°)	1	2	3	4	5
Reactivos y producto	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$C_2H_5NO_2$ Glicina	CH_4N_2O urea	$BiFeO_3$
Moles (mol)	6	6	10	15	6
Masa (g)	m_{NBi}	m_{NFe}	m_{Gli}	m_{Urea}	m_{BFO}
	1.5506	1.2915	0.3999	0.4799	1.0000

Las cantidades de oxidantes y combustibles fueron colocados en vasos de tipo Becker etiquetados desde 1 al 5 según mostrado en la tabla 3, y luego se le agrego agua pura con la finalidad de tener disoluciones. El nitrato de bismuto no es disuelto en agua ultra pura, por lo tanto, se le agrego pequeñas cantidades de ácido nítrico (HNO_3) para disolver los precipitados generados.

Los vasos etiquetados con las disoluciones de los oxidantes y combustibles, fueron mezclados en un vaso etiquetado 5, resultando al final una solución transparente.

3.1.1. Detalles en la preparación de los nitratos

Se detallan dos procesos de síntesis que se hicieron para obtener el polvo característico del BiFeO_3 , que están denotadas por Experimento N°1 (**E1**) y Experimento N° 2 (**E2**).

En principio para Experimento N°1 (**E1**), los nitratos hidratados de bismuto y hierro, así como los combustibles fueron pesados en base a su relación estequiometrica con una precisión de $\pm 0.001\text{g}$ (ver Tabla 4); luego colocados en vasos etiquetados como N° 1, 2, 3 y 4 de 100ml de capacidad cada uno (Figura 23 (a)). A todos los vasos se le agrego agua ultra pura a las cantidades indicada en la tabla 4 con la finalidad de disolverlos. En el vaso N°1 se le agrego agua ultra pura al nitrato de bismuto resultando presencia de precipitados color blanco, indicando su no disolución. Para eliminar este precipitado se decidió agitarla violentamente con una pastilla magnética, sin embargo, el precipitado aún permanecía.

Se continuó con el procedimiento de mezclado de todos los vasos etiquetados N°1, 2, 3 y 4 en el vaso N°5 obteniendo una solución de color crema con grandes cantidades de precipitados. Toda la mezcla fue agitada con la pastilla magnética a una temperatura de 70°C en un tiempo de 3h (Figura 23 (b)) disminuyendo los precipitados. Por lo tanto, la solución fue llevada a una capsula de porcelana para el proceso de combustión (Figura 23 (c)).

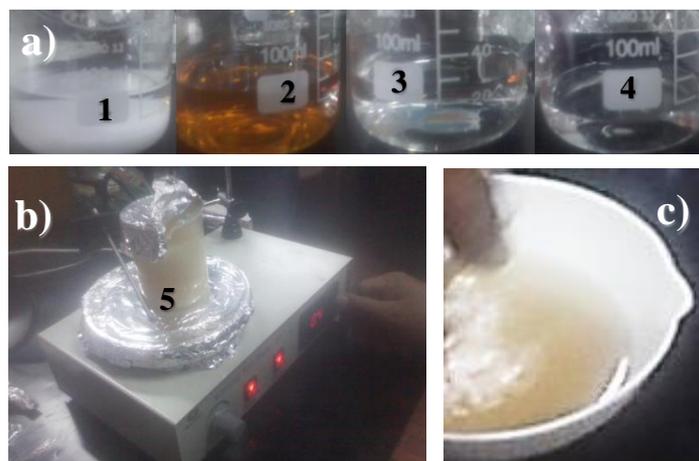


Figura 23: a) Los reactivos disueltos en agua ultra pura a excepción del nitrato de bismuto que presenta precipitados en el vaso N°1, b) agitación magnética a la mezcla en el vaso N°5, c) la solución del vaso N°5 después de la agitación magnética es colocada en una capsula de porcelana.

Tabla 4: Cantidad de masa pesada de los reactivos, cantidad de agua pura en la que es disuelta y coloración de la solución.

Etiqueta del vaso (N°)	<u>E1</u>	Masa (g)	H ₂ O (ml)	Color
1	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	1.561	35	Precipitado blanco
2	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1.311	20	Naranja
3	$C_2H_5NO_2$ (Glicina)	0.408	20	Transparente
4	CH_4N_2O (Urea)	0.483	20	Transparente
5	$BiFeO_3$	Mezcla total de las disoluciones		
<u>Observación: La solución total presento precipitado de cristales</u>				

Para el experimento **E2**, con el objetivo de resolver la no disolución del precipitado del nitrato de bismuto se decidió usar pequeñas cantidades de un disolvente, se utilizó para ello un ácido fuerte, siendo el ácido nítrico (HNO₃) el mejor disolvente como es indicado en la referencia [49].

A continuación para el experimento **E2**, se repitió el mismo procedimiento para los vasos N° 2, 3 y 4 de 100 ml de capacidad cada uno del experimento **E1**, para el caso del vaso N° 1 que contenía el nitrato de bismuto fue usado un vaso Becker de 500 ml de capacidad y que al agregársele agua ultra pura presento nuevamente el precipitado. A continuación este vaso N° 1 con la solución y el precipitado fue colocado en un agitador magnético

introduciéndosele una pastilla magnética inerte y sometiéndolo a una agitación vigorosa a temperatura ambiente.

Gradualmente se le agrego ácido nítrico HNO_3 en pequeñas cantidades gota a gota con una pipeta hasta 2.7 ml según la tabla 5 para obtención de 1g de BiFeO_3 . El proceso de agitación duro aproximadamente 1h, en la figura 24 se observa el vaso N°1 en constante agitación hasta obtener la disolución completa y transparente.

Seguidamente las disoluciones de cada vaso fueron vertidas cuidadosamente sobre el vaso N° 1 siguiendo la secuencia siguiente: vaso N° 2, 3 y 4, se recomienda verter el vaso N° 2 con la disolución del nitrato de hierro de manera lenta y cuidadosa a fin de evitar que precipite la mezcla total.

Tabla 5: Relación en cantidad de masa y cantidad de agua pura agregada a cada reactivo. El nitrato de bismuto se le agrego ácido nítrico para disolverlo

Etiqueta del vaso (N°)	<u>E2</u>	Masa (g)	H ₂ O (ml)	HNO ₃ (ml)	Color
1	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.565	35	2.7	Transparente
2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.303	20	-	Naranja
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Glicina)	0.409	20	-	Transparente
4	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Urea)	0.484	20	-	Transparente

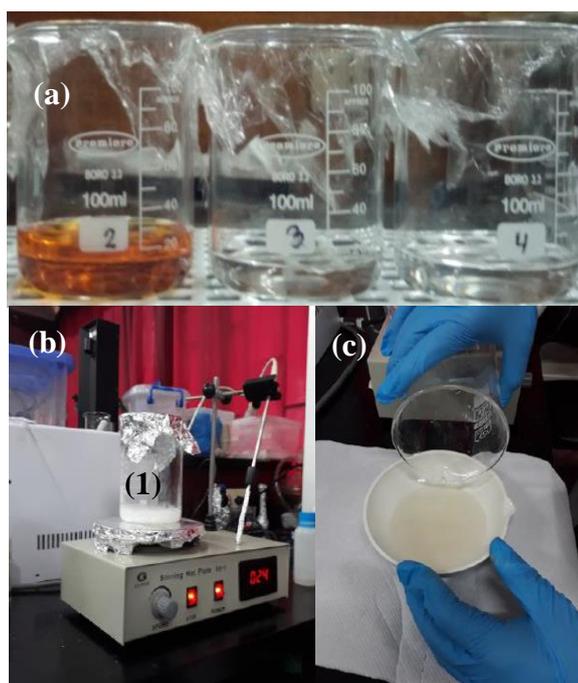


Figura 24: (a) Vasos N° 2, 3 y 4 con soluciones disueltas, (b) vasos N° 1 en el proceso de agitación, (c) la solución total vertida en la capsula de porcelana

3.1.2. Proceso de combustión

Tanto para el experimento **E1** (vaso N° 5) y el experimento **E2** (vaso N° 1) la mezcla total fue colocada en una capsula de porcelana para luego ser introducida a una horno tipo manta térmica (manta calentadora) que está conectada con un termostato por medio de una termocupla, en la cual permite el incremento de la temperatura (Figura 25 (a)). Esta manta calentadora está cubierto por una cámara extractora de gas para liberar los componentes tóxicos generados en la combustión y una ventana para ver la combustión de la solución. (Figura 25 (b)).

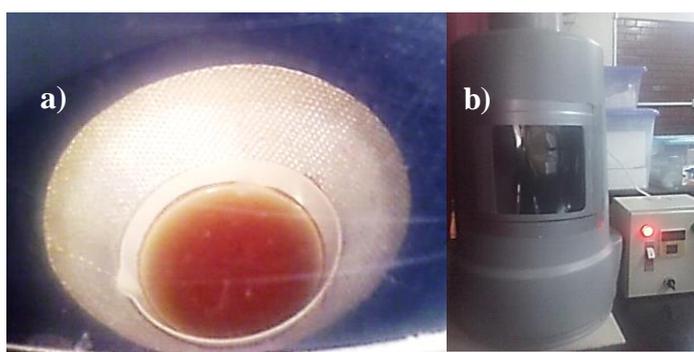


Figura 25: a) Mezcla total a temperatura dentro de la cavidad de la manta térmica, observándose cambio de coloración debido a la etapa pre calentamiento, b) extractor de aire y termostato para controlar la temperatura.

El aumento gradual de temperatura a la capsula de porcelana que contiene la solución total es controlada con el tiempo, con la finalidad de evaporar el agua; gases de N_2 y CO_2 según la ecuación (22), para luego iniciar la auto-ignición. Por lo que a $399\text{ }^\circ\text{C}$ se produjo gran liberación de gases y como producto la síntesis se obtuvo un polvo de color marrón.

Para el primer experimento **E1**, la mezcla total se mantuvo a una temperatura de $399\text{ }^\circ\text{C}$ hasta su auto-ignición completa, el tiempo de duración del calentamiento gradual fue de 1h y 30 min obteniéndose un material esponjoso de color crema de consistencia suave y de forma espiral (Figura 26 (a)).

Para el experimento **E2**, también la mezcla total se mantuvo a una temperatura de $399\text{ }^\circ\text{C}$ hasta su auto-ignición completa con un tiempo de 1h y 10min hasta su auto-ignición, pudiéndose notar una gran cantidad de gases emitidos en la combustión. El hecho de agregar ácido nítrico a la mezcla permitió un cambio de coloración marrón obteniéndose un material esponjoso de consistencia suave (Figura 26 (b)).

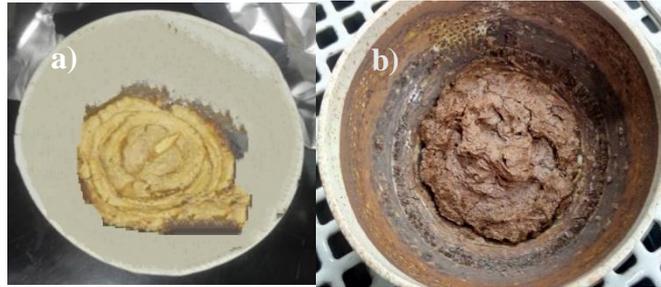


Figura 26: Materiales porosos precursores obtenidos en el experimentos E1 y E2: (a) Sin uso de ácido nítrico coloración amarilla polvo precursor PE1, (b) con uso de ácido nítrico coloración marrón, polvo precursor PE2.

Los polvos de los materiales obtenidos del experimento **E1** y **E2** serán denominados a partir de ahora precursores **PE1** y **PE2** respectivamente siendo conservados en tubos eppendorf de 15ml para el respectivo análisis por difracción de rayos X.

3.1.3. Tratamiento térmico

Las muestras precursoras en polvo obtenidas fueron llevadas a un horno (mufla) marca Yamato Scientific de modelo F0510C del laboratorio de materiales magnéticos avanzados de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica para el respectivo tratamiento térmico, con la finalidad de eliminar impurezas y que el material cristalice.

Para la muestra **PE1** se le realizó un tratamiento térmico a temperatura de 500°C por 1h con una rampa de calentamiento de ascenso y descenso de 5°C/min. Después del tratamiento térmico el polvo tiene una coloración amarillo-naranja (Figura 27), denominaremos a este polvo resultante **PTE1** para poder analizarlas y conocer que compuestos están presentes, se requirió hacer su respectivo análisis de rayos X.



Figura 27: Polvo PTE1 color amarillo-naranja después del tratamiento térmico a 500°C por 1h con rampa de ascenso y descenso de 5°C/min.

Para la muestra en polvo **PE2**, el polvo obtenido se le realizó un tratamiento térmico a 500 °C por 1h con una rampa de ascenso y descenso de temperatura de 5 °C/min. El polvo obtenido después del tratamiento térmico tiene una coloración naranja (Figura 28), denominándosele **PTE2** por lo que se llevó a un respectivo análisis de difracción de rayos X para el estudio de la muestra.



Figura 28: Polvo PET2 color naranja después de tratamiento térmico a 500°C por 1h con rampa de calentamiento de 5°C/min.

Se realizó un nuevo tratamiento térmico sobre el precursor **PE2** haciendo el calentamiento más lento, a fin de eliminar impurezas y posibles fases secundarias, se eligió cambiar la rampa de ascenso y descenso de temperatura de 2 °C/min. Fue obtenido un polvo color

naranja después del tratamiento térmico denominándosele ahora **PTE3** (Figura 29). En la figura 30 se muestra la rampa de calentamiento de ascenso y descenso de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y el horno utilizado para el tratamiento térmico.



Figura 29: Polvo PET3 color naranja después del tratamiento térmico a 500°C por 1h con rampa de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

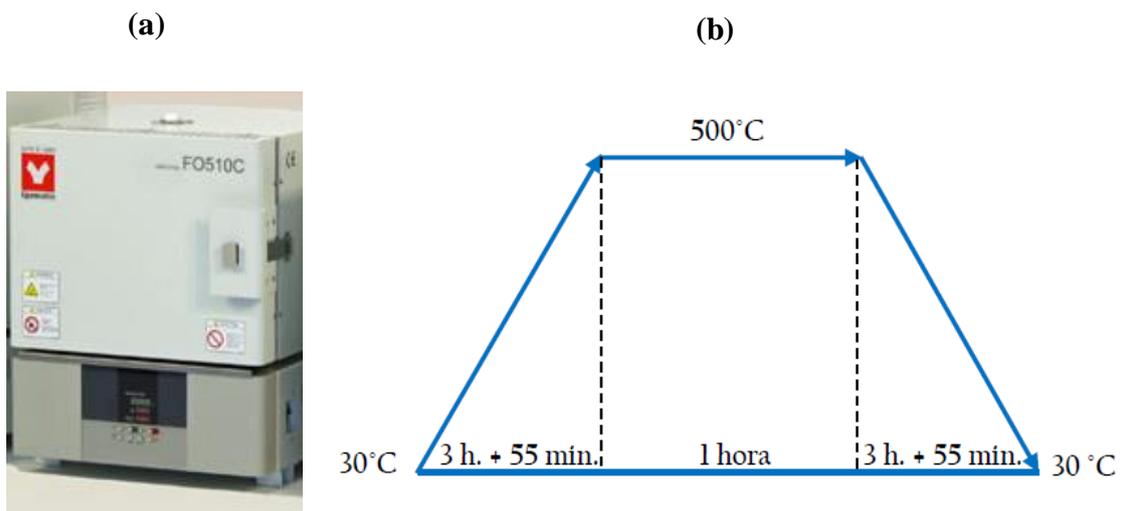


Figura 30: (a) Equipo donde se realiza los tratamiento térmico, (b) tratamiento térmico a 500°C por 1h a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabla 6: Identificación de las muestras y el procedimiento seguido en cada experimento.

Experimento	Muestra resultante	Descripción del procedimiento realizado en la muestra	Color
E1	PE1	Polvo precursor del experimento E1 obtenido después de la auto-ignición.	Amarillo
	PET1	Polvo obtenido después de un tratamiento térmico de 500°C por 1 hora y con rampa de ascenso y descenso de 5°C/min	Amarillo-naranja
E2 Usando ácido nítrico HNO₃	PE2	Polvo precursor del experimento E2 obtenido después de la auto-ignición	Marrón
	PET2	Polvo obtenido después de un tratamiento térmico de 500°C por 1 hora y con rampa ascenso y descenso de 5°C/min	Naranja
	PE3	Polvo precursor del experimento E1 obtenido después de la auto-ignición	Marrón
	PET3	Polvo obtenido después de un tratamiento térmico de 500°C por 1 hora y con rampa de ascenso y descenso de 2°C/min	Naranja

3.2. Difracción de rayos X.

Los análisis de difracción de rayos X nos revelan grandes cambios en las muestras provenientes de los experimentos **E1** y **E2** debido a la preparación, disolución y tratamiento térmico controlado

Para las muestras PE1 y PTE1:

En la figura 31 (a), se observa el difractograma de la muestra precursor **PE1** sin tratamiento térmico obtenida del experimento **E1**, mostrando una curva de picos y alto ruido de fondo.

El difractograma de la muestra **PTE1** de la figura 31 (b) con el tratamiento térmico a temperatura de 500°C (1h) a 5°C/min, se obtienen picos de difracción correspondiente a la fase deseada BiFeO₃ y la formación de óxidos no deseados como el Bi₂O₃ y la fase Bi₂₅FeO₄₀ lo que indica la influencia de la no eliminación de precipitados en la muestra tratada térmicamente **PTE1**.

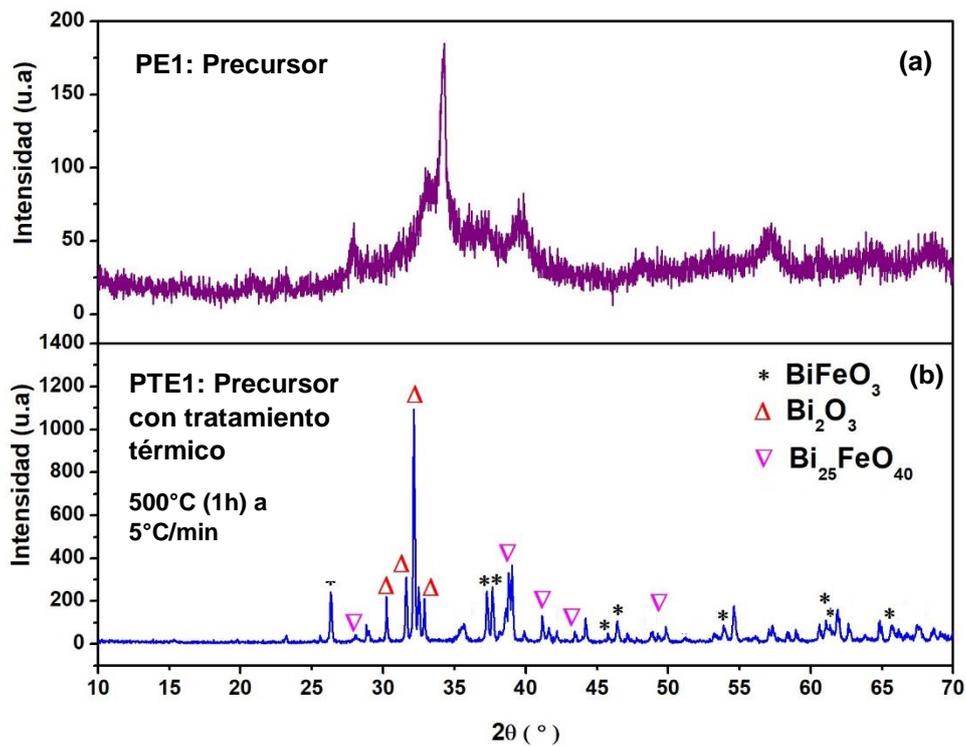


Figura 31: (a) Difractograma de la muestra precursora PE1 sin tratamiento térmico, (b) difractograma de la muestra PTE1 con tratamiento térmico a 500 °C (1h) a 5°C/min.

Para la muestra PE2 y PTE2:

En la figura 32, el difractograma de la muestra **PE2** en polvo sin tratamiento térmico revela una estructura amorfa. El difractograma de la muestra **PET2** a 500°C por 1h con temperatura de ascenso y descenso de 5°C/min, muestra picos de difracción característicos del BiFeO_3 , sin embargo, se observa la presencia de fases secundarias de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, tales fases secundarias son reportadas también en la literatura [76,77].

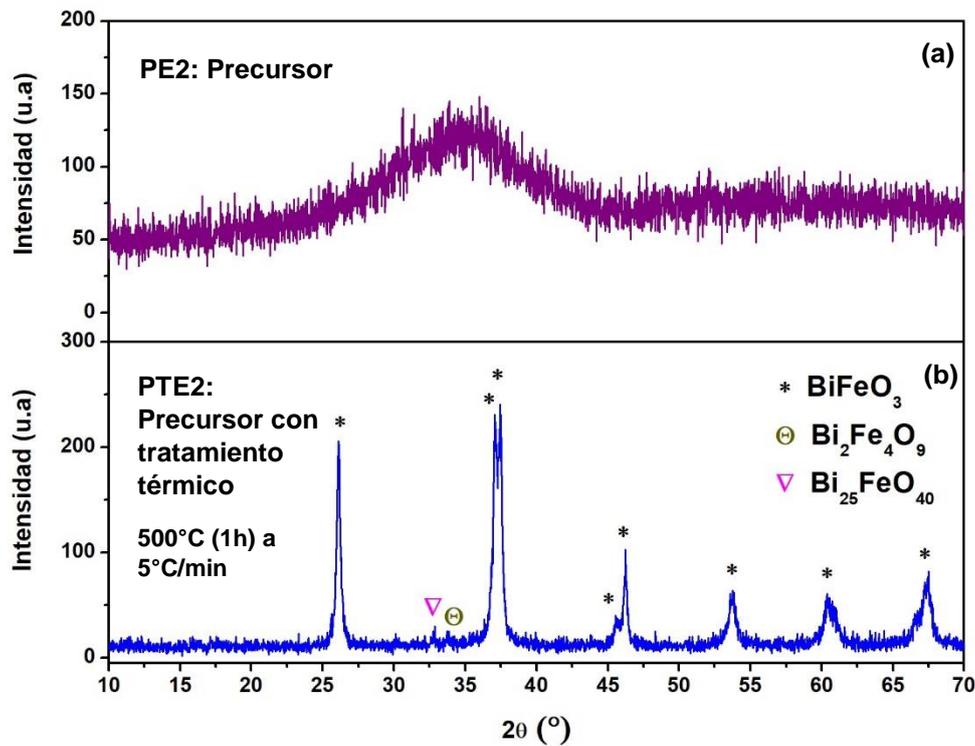


Figura 32: (a) Difractograma de la muestra precursora PE2 sin tratamiento térmico, (b) difractograma de la muestra PTE2 con tratamiento térmico a 500 °C (1h) a 5°C/min presenta la fase BiFeO_3 con presencia de fases secundarias del $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Para las muestras PE3 y PTE3:

En la figura 33, el difractograma de la muestra **PE3** en polvo sin tratamiento térmico, revelan estructura amorfa. En la figura 33 (b), el difractograma de la muestra **PTE3** con tratamiento térmico de 500 °C por 1h con temperatura de ascenso y descenso de 2 °C/min muestra los picos de difracción característicos del BiFeO_3 siendo identificados por el patrón PDF#01-071-2494 (ver el Anexo 1), y en acuerdo a lo reportado en la literatura [45,78].

Se ha realizado el cálculo del tamaño del cristalito mediante la fórmula Debye-Scherrer en el patrón de difracción, entre los picos (012) y (024) con respectivo ángulos 26.268° y 37.228°, obteniendo un tamaño promedio de 26,78 nm siendo un valor en acuerdo a lo reportado en la bibliografía [49] (Ver el Anexo 2).

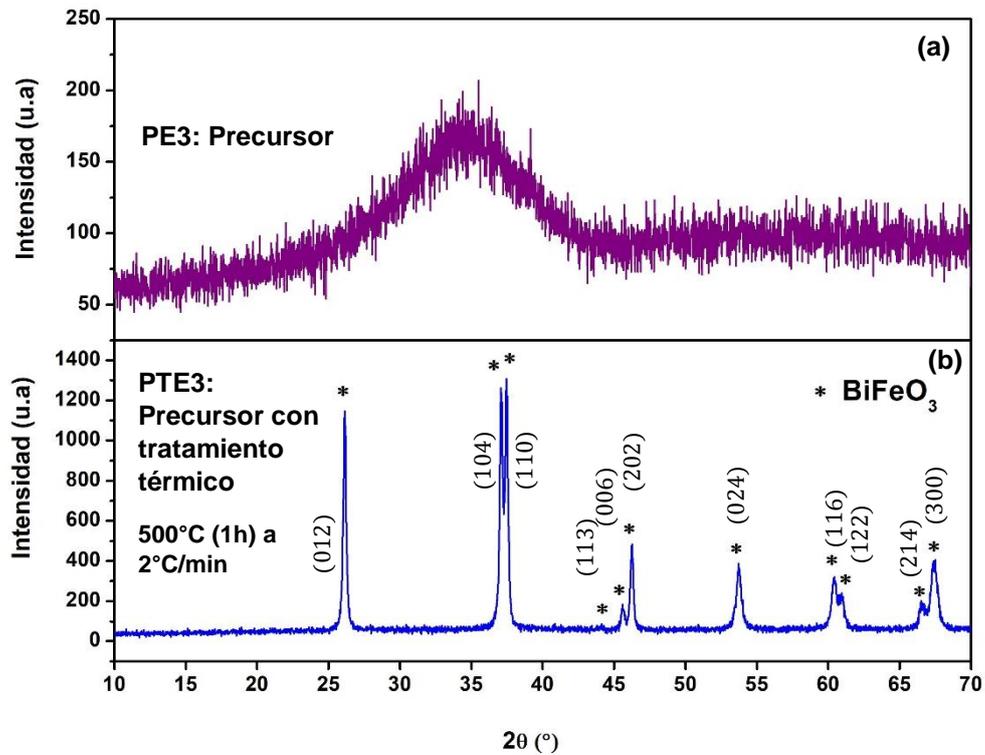


Figura 33: (a) Difractograma de la muestra precursora PE3 sin tratamiento térmico. (b) difractograma de la muestra PTE3 con tratamiento térmico a 500 °C (1h) a 2°C/min, presenta únicamente la fase BiFeO₃

3.3. Refinamiento Rietveld mediante el software Full Prof Suite

Con el objetivo de determinar la información de la estructura cristalina de la fase única del BiFeO₃ para la muestra **PET3**, se refinó su estructura por el método de refinamiento Rietveld, para ello, se utilizó el programa libre Full Prof Suite [79] que fue descargado de su página web oficial [80]. Para la celda unitaria del BiFeO₃ se tomó el modelo de celda hexagonal con grupo espacial R3c, parámetros de red y posiciones de los átomos. Estos datos fueron tomados de la página web *Crystallographic Open Database (COD)* [81] con código *CIF: 1001090*, siendo estos datos mostrados en la tabla 7 y anexo 3. Los datos instrumentales requeridos por el programa Full Prof suite fueron, fuente de cobalto Co ($K_{\alpha}=1.78896\text{\AA}$), ángulo de paso de 0.02° e información del perfil a modelar de tipo Pseudo-Voigt.

Tabla 7: Parámetros iniciales del ajuste de Rietveld para el BiFeO₃.

Celda Unitaria	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)	Posiciones atómicas	X	Y	Z
Hexagonal	R3c	$a = b$ $= 5.5876$	Bi	0.0000	0.0000	0.0000
		$c = 13.8670$	Fe	0.0000	0.0000	0.2212
		$V = 374.900$	O	0.4430	0.0120	0.9543
Referencia	CIF:1001090					

En la tabla 8, se describe los pasos que se utilizaron para el refinamiento Rietveld, en la primera columna PARAMETROS se indica los parámetros a refinar y en la columna AJUSTE numeradas del 1 al 16, se describe gradualmente los pasos a seguir de modo de ir de fila en fila desde el parámetro Escala hasta Background.

Tabla 8: Pasos realizados en el refinamiento Rietveld de parámetros en el patrón de difracción de rayos X del BiFeO₃.

PARÁMETROS	AJUSTE															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SF(escala)	X	x	x	X	x	x	X	x	X	x	X	X	x	x	X	x
BACKGROUND		x	x	X	x	x	X	x	X	x	X	X	x	x	X	x
Zero shift			x	X	x	x	X	x	X	x	X	X	x	x	X	x
U-W				X	x	x	X	x	X	x	X	X	x	x	X	x
V					x	x	X	x	X	x	X	X	x	x	X	x
Red a, b, c						x	X	x	X	x	X	X	x	x	X	x
Fe: z							X	x	X	x	X	X	x	x	X	x
O: z, y, x								x	X	x	X	X	x	x	X	x
Occ. (Bi, Fe, O)									X	x	X	X	x	x	X	x
BACKGROUND										x	X	X	x	x	X	x

El refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X del BiFeO₃ es mostrado en la figura 34, este refinamiento revela un buen ajuste con la estructura hexagonal de grupo espacial R3c. Los parámetros obtenidos del refinamiento realizado son mostrados en la tabla 9, en el cual se detalla los valores obtenidos para los parámetros de red y posiciones atómicas de los iones Bi, Fe y O. Estos parámetros estructurales están de acuerdo con los valores de la literatura para el BiFeO₃ [45, 82]. El archivo de salida del refinamiento es mostrado en el anexo 4.

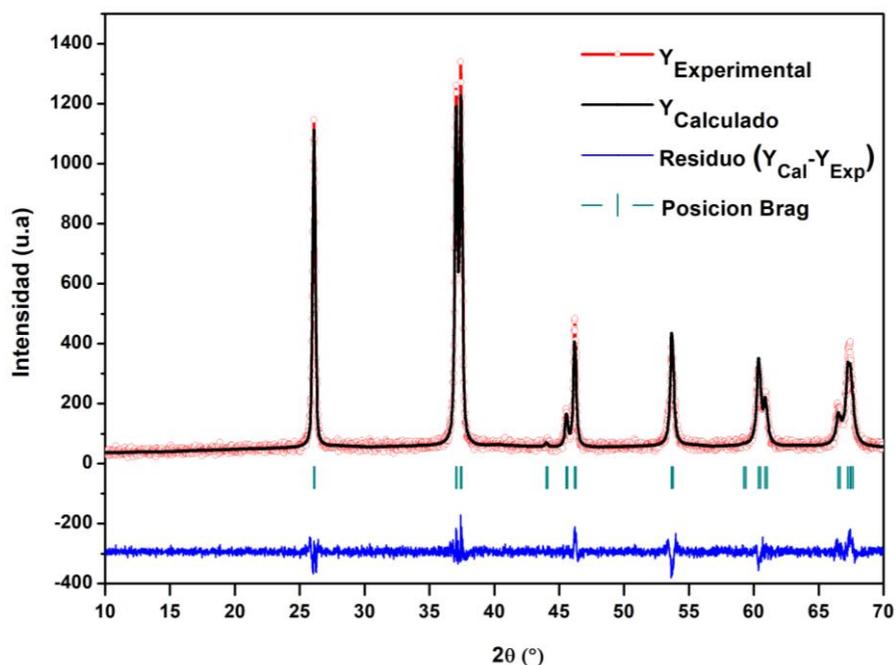


Figura 34: Refinamiento Rietveld del patrón de difracción del BiFeO_3 .

Tabla 9: Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld utilizando el software libre Full Prof Suite.

BiFeO_3	Parámetros de red (Å)	Posiciones atómicas	X	Y	Z	Ocupación	R-Factor
Refinados	$a = 5.5972$	Bi	0.0000	0.0000	0.0000	1.0096	$R_{wp} = 18.7$
	$b = 5.5972$	Fe	0.0000	0.0000	0.2219	0.9886	$R_{exp} = 16.5$
	$c = 13.9155$	O	0.4481	0.0171	0.9488	1.0279	$\chi^2 = 1.29$

3.4. Visualización de la estructura cristalina del BiFeO_3

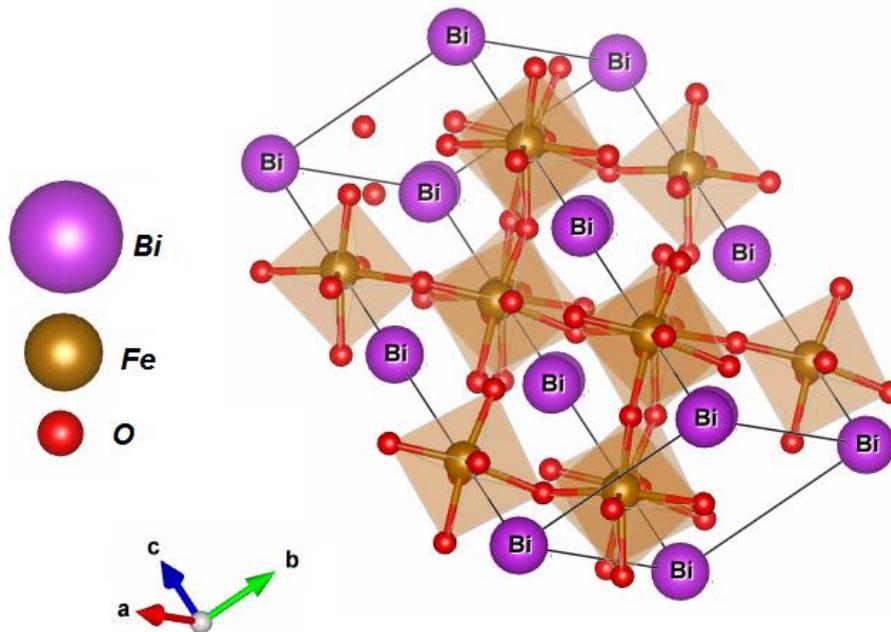
Después del refinamiento Rietveld, la estructura cristalina del BiFeO_3 es visualizada por medio del programa VESTA (*Visualization for electronic and structural analysis*).

Fue introducido en el programa VESTA la información de la celda unitaria hexagonal del BiFeO_3 obtenida por refinamiento Rietveld como los parámetros de red, grupo espacial y las principales posiciones atómicas de los iones Bi^{+3} , Fe^{+3} y O^{-2} que construyen toda la celda. La celda unitaria del BiFeO_3 presenta una equivalencia entre la celda unitaria hexagonal R3c y romboédrica R3c, especificados en la literatura [82], siendo esta última creada y visualizada con los datos obtenidos del refinamiento. En la figura 35 (a) se

visualiza la estructura hexagonal y en la figura 35 (b) la romboédrica del BiFeO_3 , siendo similar a lo visto en el capítulo 1 en el ítem 1.5.1.

En ambas estructuras se observa el catión de Bi^{+3} (color morado) en los vértices de las estructuras. Además, el catión Fe^{+3} (color crema) siendo rodeado por aniones de O^{2-} (color rojo) formando octaedros. En la estructura hexagonal los octaedros forman cadenas en todas las direcciones siendo el anión O^{2-} el intermediario con ángulo entre las cadenas $\text{Fe}^{+3}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{+3}$ de 153.964° . Los datos de salida de software Vesta son mostrados en el anexo 5 y 6, los datos de la estructura romboédrica obtenidas por Vesta mostrada en la figura 35 (b) fueron usados para la simulación en el software Quantum Espresso.

(a) Celda unitaria: Hexagonal



(b) Celda unitaria: Romboédrica

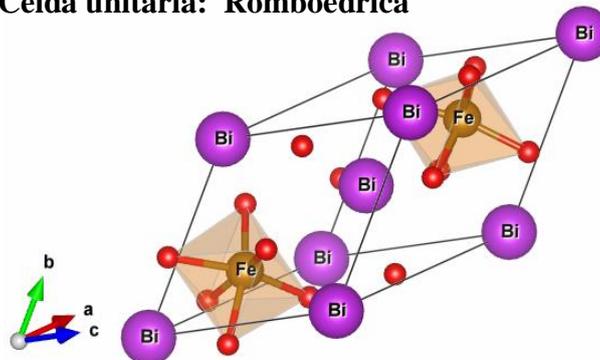


Figura 35: (a) Celda unitaria hexagonal del BiFeO_3 con parámetros de red $a=b=5.5972 \text{ \AA}$ y $c=13.9155 \text{ \AA}$, (b) celda unitaria romboédrica del BiFeO_3 con parámetros $a=b=c=5.6532 \text{ \AA}$.

3.5. Caracterización morfológica y elemental

La morfología de la muestra preparada **PTE3**, con tratamiento térmico, fue determinado por microscopia electrónica de barrido MEB a diferentes magnificación y es mostrada en la figura 36.

La imagen MEB claramente revela que los polvos obtenidos del BiFeO_3 muestran poros o vacíos con diferentes forma y tamaño (Figura 36 (a)). Además se presencia la formación de granos de distintos tamaños a escala menor de $1 \mu\text{m}$. (Figura 36 (b))

La presencia de poros en la muestra es atribuida por la liberación de gran cantidad de gases (N_2 , CO_2 y H_2O) durante la proceso de combustión, entre los combustibles y nitratos.

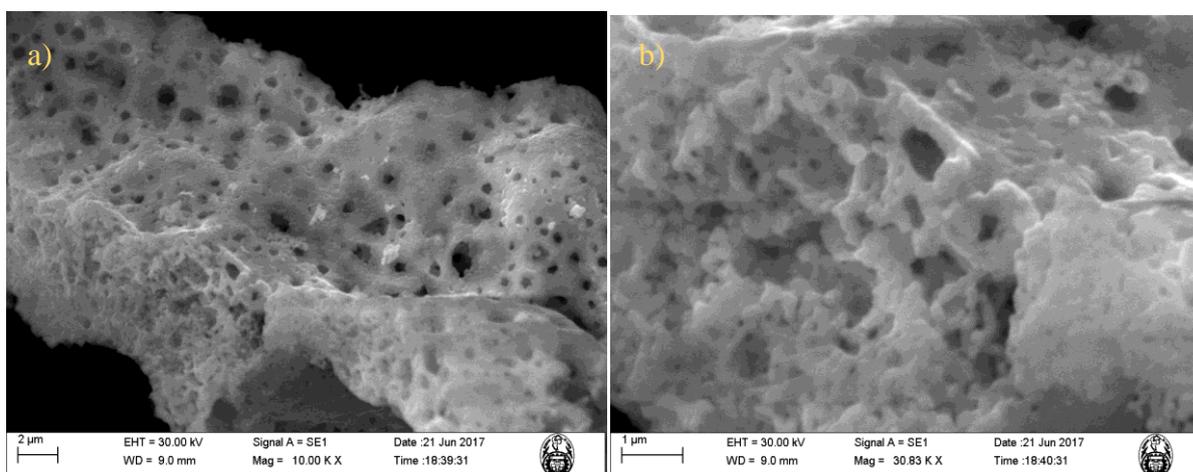


Figura 36: a) La muestra presenta cavidades a escala de $2 \mu\text{m}$ con una magnificación de 10Kx, b) a una magnificación de 30.83Kx en la escala de $1 \mu\text{m}$ se muestran aglomerados de partículas.

En la figura 37, se presenta el análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EED) realizado a la muestra PET3 de la síntesis con tratamiento térmico para su análisis elemental. En la Figura 37 (a) se muestra la imagen MEB de una área de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ del material PET3. En el espectro EED de la figura 37 (b) muestra solo la presencia bismuto (Bi), hierro (Fe) y oxígeno (O) en la muestra preparada. La composición en porcentaje atómico de la muestra obtenida fue 18.1%, 22.9% y 59% para Bi, Fe y O respectivamente, siendo estos valores cercanos a los valores de los porcentajes teóricos [49].

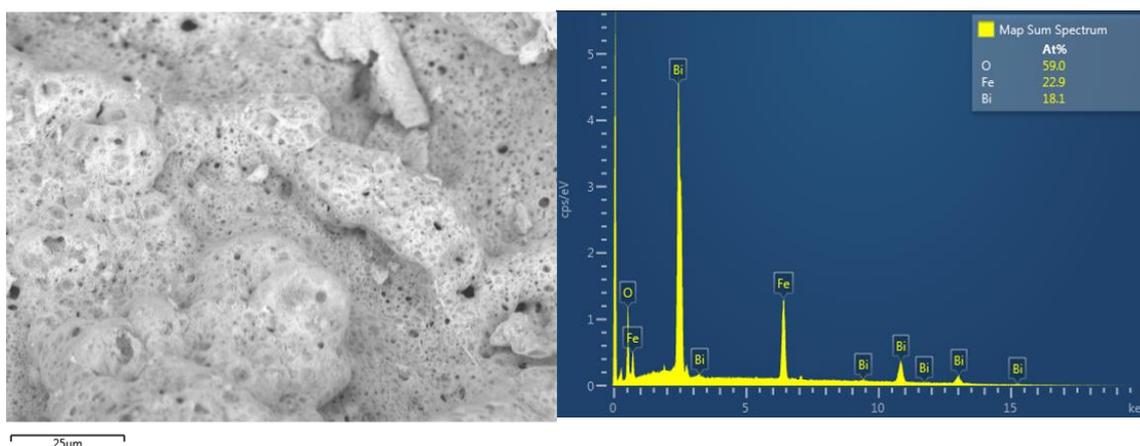


Figura 37: a) Imagen MEB del área $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ estudiada, (b) análisis de EED para el del material BiFeO_3 mostrando solo la presencia de Bi, Fe y O.

3.6. Estimación de la banda prohibida por reflectancia difusa

En la inserción de la figura 38 es mostrado el espectro de reflectancia difusa para las regiones UV- Visible de la muestra del BiFeO_3 a temperatura ambiente, se observa que entre los valores de 400 a 600 nm del rango visible la reflectancia es mínima, indicando aumento de la absorción en este rango, que es acorde con lo reportado en la literatura [78,83]. En la figura 38, el descenso rápido de la reflectancia difusa nos indica un borde absorción cercano a la longitud de onda de 575 nm y se asocia a la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

El cálculo de la correspondiente banda prohibida (E_g) se obtiene mediante la relación entre la función Kubelka-Munk (K-M) y la ecuación de Tauc, mostrada en la ecuación (19) y (20) del capítulo 2, donde se hace la construcción de la gráfica de la función K-M, considerando en el eje Y la energía del fotón al cuadrado y para el eje X la energía de la luz incidente en eV.

En la figura 38, el ancho de banda prohibida (E_g) se obtiene extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función K-M al eje de abscisas (energía del fotón). El valor del E_g para el BiFeO_3 a temperatura ambiente es de 2.20 eV, esto confirma las propiedades semiconductoras de este material. El valor obtenido del E_g está dentro de los valores obtenidos en otros reportes indicando valores entre 1.8-2.5 eV [83,84].

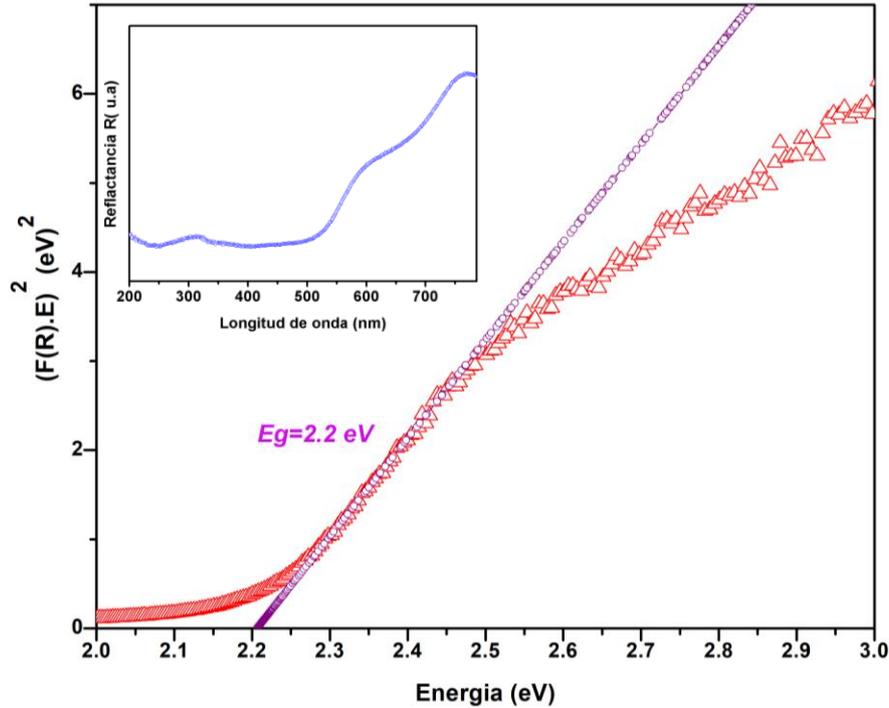


Figura 38: Gráfica de Tauc para el cálculo de la banda prohibida para el BiFeO_3 .

3.7. Caracterización magnética

La evaluación de las propiedades magnéticas del BiFeO_3 se realizó mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante (MMV), con esta técnica se obtiene un ciclo de histéresis o curva de magnetización al aplicar un campo externo H desde -30KOe a 30KOe .

En la figura 39 se muestra la curva de magnetización $M-H$ y muestra una débil magnetización a temperatura ambiente acorde a lo reportado en la literatura [85]. Otra observación en la curva de magnetización no está completamente saturada incluso en un campo aplicado de 30KOe , manifestando la naturaleza anti-ferromagnética de BiFeO_3 [7].

La curva de magnetización $M-H$ parcialmente alargada, mostrada en la inserción de la figura 39, exhibe una no linealidad con la magnetización remanente (M_r) de 0.8 memu/g y campo coercitivo (H_c) de 400 Oe , confirmando el débil ferromagnetismo a temperatura ambiente. Este valor de la magnetización remanente es acorde a lo reportado por Heng Wu et al. [39]. En efecto, BiFeO_3 es conocido en mostrar un ordenamiento

antiferromagnético, pero tiene un momento magnético residual causado por su estructura de espines inclinados (débil ferromagnetismo) [86].

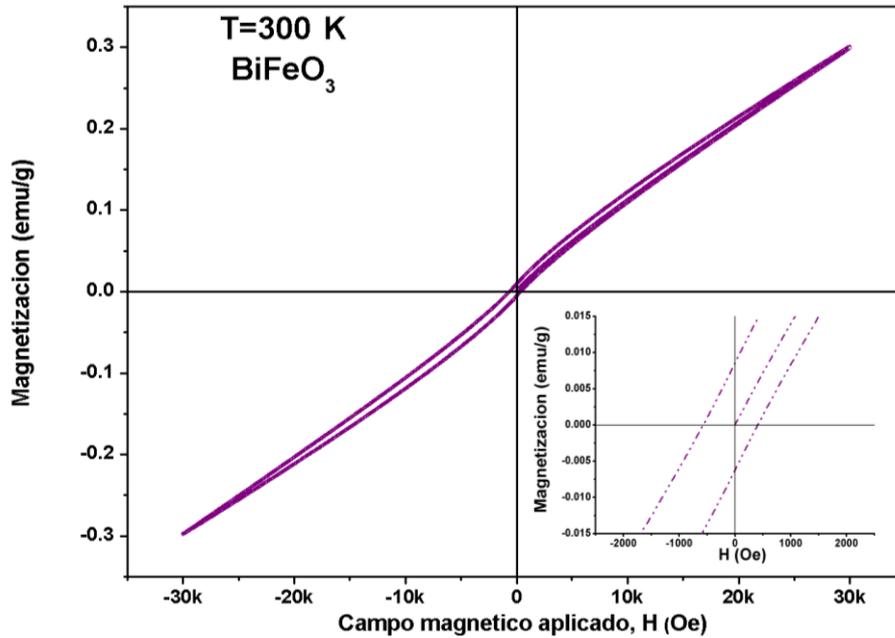


Figura 39: La magnetización en función del campo aplicado (ciclo histéresis) a temperatura ambiente 300 K por VSM.

3.8. Cálculo de densidad de estado total: Determinación de la banda prohibida mediante el software Quantum Espresso (Q.E.)

3.8.1. Método computacional

3.8.1.1. Mínima celda unitaria romboédrica

La celda unitaria romboédrica fue creada y visualizada bajo la transformación de la celda unitaria hexagonal del BiFeO₃ a través del programa Vesta, mostrada en la figura 35(b). Las coordenadas de los elementos perteneciente a la mínima celda unitaria romboédrica del BiFeO₃ fueron identificados con 10 átomos en Vesta, quedando distribuidos de la forma: 2 átomos de Fe, 2 átomos de Bi y 6 átomos de O (Figura 40). En la tabla 10 se muestra las coordenadas (X, Y, Z) de los elementos del BiFeO₃.

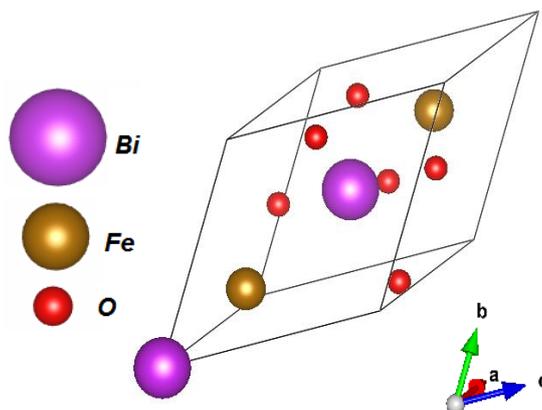


Figura 40: Mínima celda unitaria romboédrica del BiFeO_3 con 2 átomos de Bi, 6 átomos de O y 2 átomos de Fe.

Tabla 10: Posiciones atómicas de los átomos de Bi, Fe y O en la mínima celda unitaria de BiFeO_3 .

Átomos	Posiciones (Å)		
	X	Y	Z
Fe	0.22190	0.22190	0.22190
Fe	0.72190	0.72190	0.72190
Bi	0.00000	0.00000	0.00000
Bi	0.50000	0.50000	0.50000
O	0.39694	0.51784	0.93174
O	0.93174	0.39694	0.51784
O	0.51784	0.93174	0.39694
O	0.01784	0.89694	0.43174
O	0.89694	0.43174	0.01784
O	0.43174	0.01784	0.89694

3.8.1.2. Introducción de los pseudo-potenciales

Se descargaron de la página web de Quantum Espresso los pseudopotenciales para los átomos de Bi, Fe y O, archivos en formato UPF (Unified Pseudopotential Format) donde especifica la funcional de intercambio y correlación de Aproximación de Gradiente generalizado (GGA) específicamente del tipo Perdew-Burke-Ernzhehof (PBE), introduciéndose esta información en el archivo de formato de entrada *.in del programa Quantum Espresso.

3.8.1.3. Proceso de optimización

Luego se realizó el proceso de cálculo de energías para determinar los parámetros óptimos; estos parámetros se basan en la convergencia de la energía de corte (Ecut), los puntos K y el relajamiento de la celda, los resultados se muestran figuras 41.

En la primera etapa del proceso para optimizar el mínimo número de ondas planas que describirán el sistema, se realizó la siguiente secuencia variándose los valores la energía Ecut entre 10, 20, 40 y 60 Ry, obteniéndose convergencia de la energía total del sistema para un Ecut = 60 Ry, con mínima energía total de -981.7585 Ry, adecuada para describir correctamente el sistema, ver figura 41 (a).

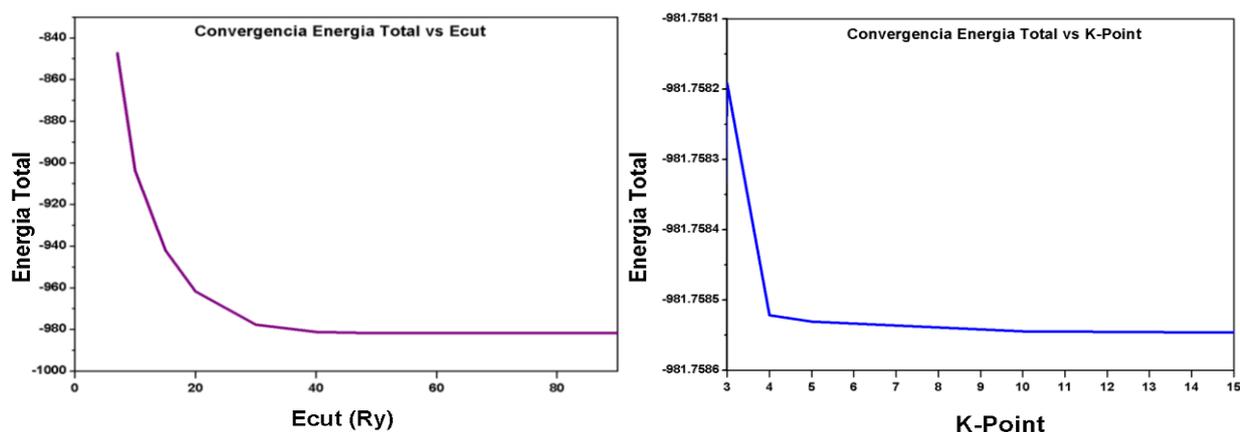


Figura 41: (a) Gráfico energía total mínima vs convergencia de energía Ecut, (b) Gráfico energía total mínima vs convergencia de los puntos K.

En la segunda etapa del proceso se realizó la convergencia de los puntos K los puntos de la malla variando desde 3x3x3 hasta 10x10x10 donde optamos por puntos K de 10x10x10 para lo cual se obtuvo una mínima energía total de -981.75854 Ry, ver figura 41 (b).

En la tercera etapa del proceso se realizó la optimización de la celda, por el relajamiento de la estructura, obteniendo nuevas posiciones de los átomos y con una nueva mínima energía total de -981.7777 Ry. Estas convergencias en la energía y el relajamiento de la celda unitaria romboédrica del BiFeO₃ se muestran en la tabla 11.

Tabla 11: Posiciones finales de los átomos después de la optimización de la celda con mínima energía total

Átomos	Posiciones (Å)		
	X	Y	Z
Fe	0.216172177	0.216172177	0.216172177
Fe	0.716172177	0.716172177	0.716172177
Bi	-0.006234731	-0.006234731	-0.006234731
Bi	0.493765269	0.493765269	0.493765269
O	0.39319407	0.524954806	0.940333678
O	0.940333678	0.39319407	0.524954806
O	0.524954806	0.940333678	0.39319407
O	0.024954806	0.89319407	0.440333678
O	0.89319407	0.440333678	0.024954806
O	0.440333678	0.024954806	0.89319407
Energía (Ry)	-981.77777		

Posteriormente a la optimización de los parámetros, se realizó el procedimiento de auto-consistencia descrita por el diagrama de la figura 21 del Capítulo 2 utilizando para ello el subprograma pw.x de Q.E., el cual se dio ingreso a los datos de la estructura optimizada mostrada en la tabla 11.

El hecho de que el BiFeO_3 sea un material antiferromagnético, implicó la asignación de momento magnético en direcciones opuestas a los dos átomos de Fe en la celda unitaria romboédrica.

Finalmente fue ajustado el parámetro U hasta un valor de 5 en el átomo de Fe, según es sugerido en la referencia [50]. Este parámetro es una corrección para la separación adecuada de los orbitales d-d del Fe y que de no ser tomado en cuenta generaría errores en el cálculo del gap de energía, toda esta información se colocó dentro del archivo BFO.in, el cual es mostrada en el anexo 7, luego del cual el subprograma pdos.x de Q.E., nos dio el valor del gap de energía E_g correspondiente.

3.8.2. Densidad de estado total de BiFeO_3 :

La figura 42 muestra densidad de estado total y parcial, en la cual se observa la banda de valencia máxima conformado por el estado O_{2p} , la banda mínima de conducción por encima de la energía de fermi está constituido por la mezcla de los estados Fe_{3d} con

pequeñas contribuciones del estado O_{2p} . Entre los estados O_{2p} y Fe_{3d} no se observa ningún estado, indicando una energía prohibida de 1.97eV que es aproximada al valor experimental hallado, de 2.2 eV de la gráfica figura 38.

Se aprecia mayor intensidad del estado Bi_{6s} alrededor de -10eV , también se puede observar una mezcla de estados entre el estado Fe_{3d} y el estado O_{2p} en -7.3eV indicando la hibridación entre estos estados. Además, se observa la simetría del estado total indicando el antiferromagnetismo para el $BiFeO_3$.

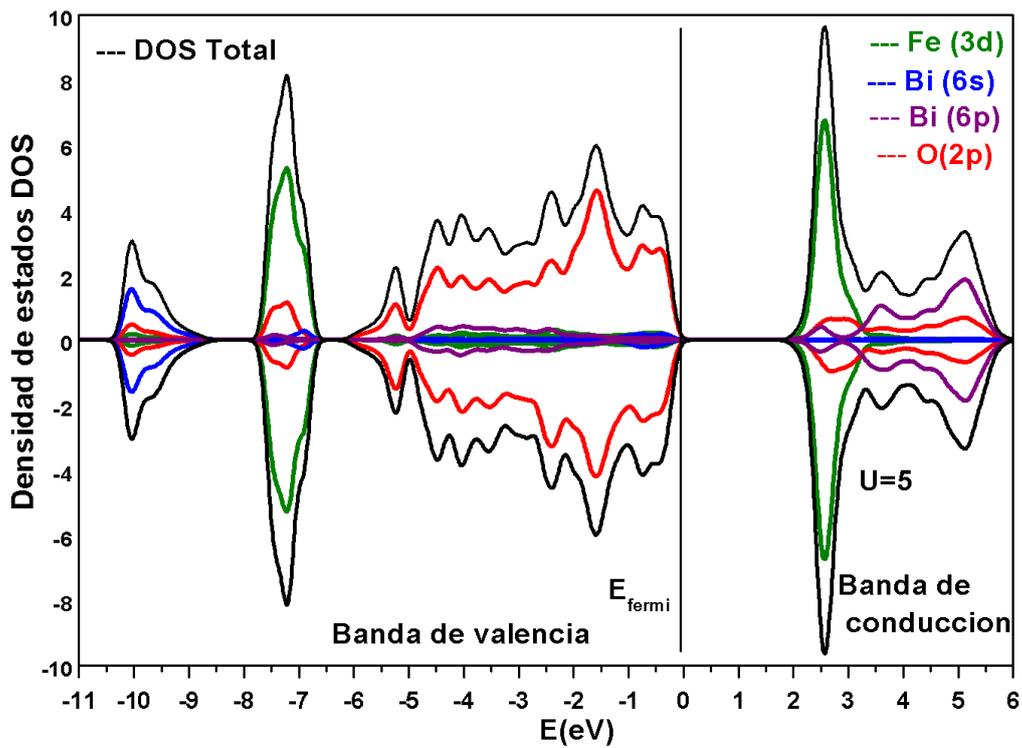


Figura 42: Densidad de estados total de $BiFeO_3$, donde la línea de corte es la energía de fermi en 0eV .

CONCLUSIONES

En este trabajo, se desarrolló exitosamente la síntesis y caracterización del material BiFeO_3 :

En la síntesis del BiFeO_3 se determinó la importancia de utilizar ácido nítrico (HNO_3) como disolvente para evitar algunas impurezas o fases secundarias que se podrían generarse en el material. En el proceso de combustión el material no logro alcanzar temperaturas altas para la correcta cristalización, mostrando fases amorfas después del proceso. Por lo cual, se requirió de un tratamiento térmico a 500°C luego de lo cual se obtuvo fase única del BiFeO_3 resultado que es verificado por el patrón de difracción de la muestra **PET3** y en concordancia con la referencia.

Con respecto a la estructura del cristal del BiFeO_3 , se realizó un refinamiento Rietveld utilizando el programa Full Prof Suite. Este refinamiento nos permitió obtener los parámetros estructurales y posicionamiento de los atómicos en el BiFeO_3 . La aproximación de la simulación de los espectros generados por el refinamiento Rietveld permitió obtener un buen ajuste con $\chi^2 = 1.29$ con respecto al espectro experimental. La información obtenida de la estructura del BiFeO_3 fueron introducidos en la data del programa VESTA lo que permitió observar la estructura del cristal en su forma hexagonal y romboédrica.

La morfología del material obtenido del BiFeO_3 a una escala menor a $1\mu\text{m}$ muestra aglomeración de partículas con estructura porosa, esto es debido a la cantidad de gases liberados en el material en el proceso de combustión, como CO_2 , N_2 y vapor de H_2O . El análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos x mostro que la composición de la muestra obtenida presenta solamente elementos Bi, Fe y O.

Se observó en el material BiFeO_3 una absorción entre el rango de $500 - 600\text{ nm}$ en el espectro de reflectancia difusa a temperatura ambiente, además mediante la función de Kubelka Munk y la ecuación de Tauc, se pudo determinar experimentalmente la banda prohibida del material, obteniendo un valor de $E_g 2.20\text{ eV}$ confirmando las propiedades semiconductoras del material.

La curva de histéresis de la magnetización a temperatura ambiente del material BiFeO_3 nos muestra un débil ferromagnetismo. La existencia de una magnetización del orden de

0.8 $memu/g$ en ausencia de campo magnético aplicado confirma el antiferromagnetismo inclinado tipo G y en concordancia con la literatura.

En los cálculos computacionales sobre Quantum Espresso para la determinación de la banda prohibida, se utilizó el parámetro $U = 5$ en el átomo de Fe generando una corrección a los estados d-d del Fe con lo cual se determinó el ancho de banda prohibida del $BiFeO_3$, obteniendo un valor $E_g = 1.97 eV$ entre los estados O_{2p} y Fe_{3d} estando este cercano al valor obtenido por reflectancia difusa. Además, se identificó que la banda máxima de valencia conformada por el estado O_{2p} y la banda mínima de conducción conformada por el estado Fe_{3d} y pequeñas contribuciones del estado O_{2p} .

TRABAJOS FUTUROS

Se sugiere para trabajos futuros caracterizar sus propiedades eléctricas del BiFeO_3 así como también hacer dopajes con otros elementos tierras raras usando el método de combustión para conseguir aumentar la magnetización del material.

Se sugiere a partir del polvo policristalinos del BiFeO_3 y con tratamiento térmico compactar en pastillas para luego usar la técnica de sputering y formar nanocapas o películas delgadas como un componente en la fabricación de fotoceldas y otros dispositivos tecnológicos.

El material sintetizado BiFeO_3 también se sugiere utilizarlo como componentes para el desarrollo de baterías recargables de Niquel.

PARTICIPACIONES A EVENTOS

Parte del trabajo de esta tesis ha sido presentada en la siguiente conferencia científica y simposio:

Jhon Peñalva, Antonio Lazo, “Síntesis de BiFeO₃ por el método de combustión”.

- Primer Encuentro de Becarios en el Física CONCYTEC- UNI, 31 Julio, 2017, Lima Perú.
- XVI Meeting of Physics, 2-4 Agosto, 2017, Lima Perú.

Jhon Peñalva, Antonio Lazo, “Síntesis de BiFeO₃ y caracterización por el método de combustión”.

- XXVI Simposio Peruano de Física, 2017

En el XXVI simposio Peruano de Física, 2017, parte de este trabajo obtuvo el premio del mejor poster.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Martin, S. Crane, Y. Chu, M. Holcomb, M. Gajec, M. Huijben, “Multiferroics and magnetoelectric: Thin films and nanostructures”, *J. Phys-Condens. Mat.*, 20(43), 2008,434220
- [2] P. Priyadharsini, A. Pradeep, C. Murugesan, P. Gazzali, G. Chandrasekaran, “Phase evolution in BiFeO₃ nanoparticle prepared by glycine-assisted combustion method”, *Combust. Sci. Technol.*, 186, 2014, 297-312.
- [3] G. Catalan, J. F. Scott, “Physics and applications of ferrite bismute”, *Adv. Matter.*, 21, 2009, 2463-2485.
- [4] M. K. Singh, Y. Yang, C.G. Takoudis, “Synthesis of multifunctional multiferroic materials from metalorganics”, *Coor. Chem. Rev.*, 253, 2009, 2920-2934.
- [5] V. Sesha, K. Venkateswara, Ch. Shilpa, A. Shiva, T. Krishnaveni, “Synthesis of nanocrystalline bismute ferrite by solution combustion synthesis method”, *J. Nanoscience.*, 2, 2011, 52-58.
- [6] G. Chen, K. Yin, S. Dong, Z. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z. Zou, J. Liu, “Visible-Light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles”, *Adv. Mater.*, 19, 2010, 2889-2892.
- [7] S. Kumar, N. Gajbhiye, “Low temperature synthesis, structural, optical and magnetic properties of bismuth ferrite nanoparticles”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(11), 2012, 3678-3682.
- [8] A. Nieto, F. Ortiz, A. Caneiro, S. Gaona, C. Villaquiran, “Efecto de la sustitución cationica en las propiedades estructurales, microestructurales y magneticas del Sistema BiFeO₃”, *Rev. LatinAm. Metal.*, 36(2), 2016, 144-154.
- [9] F. Li, J. Ran, M. Jaroniec, S. Zhang, “Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion”, *Nanoscale*, 7,2015, 17590.
- [10] R. Ianos, R. Lazau, S. Borcanescu, R. Babuta, “Single-step combustion synthesis of YAlO₃ powders”, *J. Mater. Sci.*, 50, 2015, 6382-6387.
- [11] M. Bernardo, “Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review”, *Bol. Soc. Esp.Ceram. Vi.*, 53, 2014, 1-14

- [12] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu, J. Wang, "Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures", *Prog. Mater. Sci.*, 84, 2016, 335-402.
- [13] A. Navrotsky, D.J.W., "Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science", *Am. Geophysc. U.*, 45, 1989, 8-9.
- [14] Hazen, M. Robert, "Física del Estado Sólido-Perovskitas", ed. I y Ciencia, 1988, 24-35.
- [15] J. Mckelvey, "Física del estado sólido y de semiconductores", Ed. Limusa, 1991, 282-283.
- [16] J. Melendez, "Física del estado sólido", Col. 74, 2012,120
- [17] J. Melendez, "Física del estado sólido", Col. 74, 2012, 309-400.
- [18] J. Ramirez, "Síntesis y caracterización del material multiferroico BiFeO₃ en solución solida con Dy³⁺ y Eu³⁺", Tesis de licenciatura, UNAM, 2002, 23
- [19] D. Jordán, "Diseño e implementación de un magnetómetro de muestra vibrante", Tesis de licenciatura, UNI, 2017,12
- [20] A. Lazo, "Síntesis y propiedades ópticas y magnéticas del YCrO₃ preparado por los métodos precursor polimérico modificado y reacción de combustión", Tesis doctoral, UFG, 2014, 8
- [21] R. Sondena, P. Ravidran, S. Stolen, "Electronic structure and magnetic properties of cubis and hexagonal SrMnO₃", *Phys. Rev. B*, 17, 2006, 144102
- [22] C. Kittel, "Introducción a la física del estado sólido", Ed. Reverte, 2003, 38.
- [23] J. Ramirez, "Síntesis y caracterización del material multiferroico BiFeO₃ en solución solida con Dy³⁺ y Eu³⁺", Tesis de licenciatura, UNAM, 2002, 25
- [24] J. Yang, X. Li, Y. Tang, Y. Zhang, Y. Li, "Factor controlling pure-phase magnetic BiFeO₃ powders synthesized by solution combustion synthesis", *J. All. Com.*, 509, 2011, 9271-9277
- [25] A. Das, S. De, S. Bandyopadhyay, S. Chatterjee, D. Das, "Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties of BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites", *J. All. Com.*, 697, 2017, 353-360.

- [26] M. Popa, D. Crespo, J. Calderon, "Synthesis and structural characterization of single-phase BiFeO₃ powders from a polymeric precursor", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(9), 2007, 2723-2727.
- [27] R. Safi, H. Shokrollahi, "Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material", *Prog. Sol. St. Chem.*, 40, 2012, 6-15.
- [28] I. Sosnowska, T. Peterlin, E. Steichele, "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite", *J. Phys. C. Solid state phys.*, 15, 1982, 4835-4846.
- [29] S. Layek, H. Verma, "Magnetic and dielectric properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a novel citrate combustion method", *Adv. Mat. Lett.*, 3(6), 2012, 533-538.
- [30] P. Royen, K. Swars, "System Bismuth Oxide-Iron Oxide in Range 0 to 55 Mole YG Iron Oxide," *Angw. Chem.*, 69(24), 1957, 779.
- [31] G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, "A new group of ferroelectrics (with layered structure)," *Sov. Phys. Solid State*, 1, 1959, 149-150.
- [32] G. Achenbach, W. James, R. Gerson, "Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO₃", *Am J. Ceram. Soc.* 50, 1967, 437.
- [33] C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James, "The atomic structure of BiFeO₃", *Solid state Commun.*, 7, 1969, 701-704.
- [34] S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, G. S. Zhdanov, "Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction", *Sov. Phys. Dokl.*, 1963, 7, 742-44
- [35] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W. J. James, "Ferroelectric BiFeO₃ X-Ray and neutron diffraction study", *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 1971, 1315-20
- [36] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. K. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures", *Science*, 299(5613), 2003, 1719-22.

- [37] F. Gao., X. Chen, K. Yin, S. Dong, Z. Ren, F. Yuan, “Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles”, *J. Adv. Matter.*, 19, 2007, ,2889-2892.
- [38] S. Ho, K. Sun, H. Gi, H. Gyu, H. Won, J. Seog, C. Il, “Synthesis and characterization of multiferroic BiFeO₃ powders fabricated by hydrothermal method”, *Ceram. Int.*, 36, 2010, 1365-1372
- [39] S. Gorada, N. Sinha, G. Ray, B. Kumar, “Combined structural, electrical, magnetic and optical characterization of bismuth ferrite nanoparticles synthesized by auto-combustion route”, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2, 2014, 416-421.
- [40] N. Zhang, Q. Wei, L. Qin, Z. Chen, F. Niu, J. Wang, Y. Huang, “Crystal structure, magnetic and optical properties of Mn-Doped BiFeO₃ by hydrothermal synthesis”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 17, 2017, 544-549.
- [41] H. Wu, P. Xue, Y. Lu, X. Zhu, “Microstructural, optical and magnetic characterizations of BiFeO₃ multiferroic nanoparticles synthesized via a sol-gel process”, *J. All. Com.*, 731, 2018, 471-477
- [42] F. Kubel, H. Schmid, “Structure of a ferroelectric and ferroelastic mono domain crystal of the perovskite BiFeO₃”, *Acta Crystallogr.* , 46(B), 1990, 698-702.
- [43] J-G. Park, M. Le, J. Jeong, S. Lee, “structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO₃”, *J. Phys. Cond. Mater.*, 23(43), 2014, 433202.
- [44] L.W. Martin, S.P. Crane, Y.-H. Chu, M.B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C.-H. Yang, N. Balke, R. Ramesh, *Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures*, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 20, 2008, 434233.
- [45] M. Cebela, D. Zagorac, K. Batalovic, J. Radakovic, B. Stojadinovic, R. Hercigonja, “BiFeO₃ Perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics”, *Ceram. Inter.*, 43B, 2017, 1256-1264.
- [46] C. Hao, Fusheng, J. Xiang, H. Hou, W. Lv, Y. Lv, W. Hu, Z. Liu “Photocatalytic performances of BiFeO₃ particles with the average size in nanometer, submicrometer, and micrometer”, *Mater. Reser. Bulletin*, 50, 2014, 369-373.
- [47] L. Yang, B. Kruse, “Revised Kubelka-Munk theory: Theory and application”, *J. Opt. Soc. Am.*, 21(10), 2004, 1933-1941.

- [48] B. Ramachandran, A. Dixit, R. Naik, G. Lawes, M.S. Ramanchandra, “Charge transfer and electronic transitions in polycrystalline BiFeO_3 ”, *Phys. Rev. B.*, 82, 2010, 012102.
- [49] J. Ortiz, D. Diaz, I. Zumeta, H. Arriola, I. Betancourt, P. Santiago, N. Nava, “Easy synthesis of high-purity BiFeO_3 nanoparticles: New insight derived from the structural, optical, and magnetic characterization”, *Inorg. Chem.*, 52(18), 2013, 10306-10317
- [50] Q. Xu, M. Sobhan, Q. Yang, F. Anariba, K. Phuong, P. Wu, “The role of bi vacancies in the electrical conduction of BiFeO_3 : a first-principles approach”, *Dalton Trans.*, 43, 2004, 10787-10793.
- [51] D. Salvador, A. Torres, M. Villafuerte, “Síntesis y caracterización de materiales multiferroicos: BiFeO_3 , dopadas con iones de tierras raras”, Tesis doctoral, IPN, 2014, 22.
- [52] A. Zvezdin, A. Pyatakov, “On the problem of coexistence of the weak ferromagnetism and the spin flexoelectricity in multiferroic bismuth ferrite”, *L. J. E. F of Phys.*, 99, 2012, 57003.
- [53] I. Dzyaloshinky, “A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics”, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, 241-255
- [54] M. Valant, A-K. Axelsson, N. Alford, “Peculiarities of a solid –stated synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO_3 ”, *Chem. Mater.*, 19, 2007, 5431-5436.
- [55] A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon, “Experimental study of the Bi_2O_3 - Fe_2O_3 pseudo-Binary system”, *JPEDAV*, 25, 2004, 59-67.
- [56] J. Silva, A.Reyes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes.,” BiFeO_3 : A Review on synthesis, Doping and Crystal structure”, *Int. Ferroelec.*, 126, 2011, 47-59.
- [57] K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma, “Direct synthesis of iron oxides nanopowders by the combustion approach: Reaction mechanism and properties”, *Chem. Mater.*, 16, 2004, 4896 -4904.
- [58] F. Deganello, A. Kumar, “Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials”, *Prog. Cryst. Growth & Charact.*, 64, 2018,23-61.

- [59] A. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, "Solution combustion synthesis of nanomaterials", *Proc. Combust. Inst.*, 31,2007, 1789-1795.
- [60] F-T. Li, J. Ran, M. Jaroniec, S.Zhang, "Solution combustion synthesis of metal oxide nomaterials for energy storage and conversion", *Nanoscale*, 7, 2015, 17590-17610.
- [61] A. Varma, A. Mukasyan, A. Rogachev, K. Manukyan, "Solution combustion synthesis of nanoscale materials", *Chem. Rev.*, 116(23), 2016, 14495.
- [62] A. Varma, A. Mukasyan, A. Rogachev, K. Manukyan, "Solution combustion synthesis of nanoscale materials", *Chem. Rev.*, 116 (23), 2016, 14495-14496.
- [63] A. Varma, A. Mukasyan, A. Rogachev, K. Manukyan, "Solution combustion synthesis of nanoscale materials", *Chem. Rev.*, 116 (23), 2016, 14498-14499.
- [64] L. Fuentes, "Introducción al método de Rietveld", CIMAV, 2004, 63-64.
- [65] L. Fuentes, "Introducción al método de Rietveld", CIMAV, 2004, 97-103.
- [66] E. Martinez, "Efecto fotovoltaico en el ferrato de bismuto y ferrato de bismuto impurificado con lantano (BiFeO_3 y $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$)", CICESE, 2014, 34
- [67] V. Dzimbeg, Z. Barbaric, K. Itric, "Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I)", *Z. Tech. Phys.*, 12, 1931, 593-601.
- [68] R. Lopez, R. Gomez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study", *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 61, 2012, 1-7.
- [69] R. Morales, "Efectos dimensionales en sistemas ferromagnéticos almenados", Tesis de maestría, UPV, 2013, 7
- [70] J. Rivera, W. López, "Adsorción y difusión de átomos de metales de transición zirconio (Zr) o vanadio (V) sobre la superficie (0001) AlN ", UN, 2012, 23-24
- [71] C. Maldonado, C. Aguirre, E. Reguera, "Simulación de absorción en materiales pilareados: isotermas y distribución de carga", IPN, 2017,11-12
- [72] A. Gil, E. Peltzer, J. Desimoni, "Estudio sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de materiales de interés tecnológico por medio de cálculos cuánticos", UNP, 2013, 12

- [73] P. Benasutti, "Electronic and structural properties of silicene and graphene layered structures", WSU, 2012, 19-20
- [74] Y. Korkmaz, "First-principles investigation of functionalization of graphene", ESBU, 2013, 27-28
- [75] A. Vazquez, "Modelación a partir de principios fundamentales de la perovskitas $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ y BiFeO_3 ", CIMAV, 2016, 43
- [76] G. Khasskhoussi, Z. Abdelkafi, H. Khelifi, N. Abdelmoula, D. Mezzane, "Improved dielectric and ferromagnetic properties of Fe-site substituted rhombohedral structured BiFeO_3 ceramic", J.A. Comp., 701, 2017, 43-48.
- [77] X. Zhu, J. Zhou, M. Jiang, J. Xie, Shuang Liang, S. Liang, S. Li, Z. Liu, Y. Zhu, J. Zhu, Z. Liu, "Molten salt synthesis of bismuth ferrite nano- and microcrystals and their structural characterization", J. Am. Ceram. Soc., 97(7), 2014, 2223-2232.
- [78] X. Bai, J. Wei, B. Tian, Y. Liu, T. Reiss, N. Guiblin, P. Gemeiner, B. Dkhil, and I. Canero, "Size effect on optical and photocatalytic properties in BiFeO_3 nanoparticles", J. Phys. Chem. C., 120(7), 2016, 3595-3601.
- [79] J. Rodriguez, "Fullprof Program", Phys. B., 192, 1993, 55-69.
- [80] Página web: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [81] Página web: <http://www.crystallography.net/cod/>
- [82] N. Gao, C. Quan, Y. Ma, Y. Han, Z. Wu, W. Mao, J. Zhang, J. Yang, X. Li, W. Huang, "Experimental and first principles investigation of the multiferroics BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$: structure, electronic, optical and magnetic properties", Phys. Cond. Matter., 15(B), 2016, 45-52.
- [83] L. Di, H. Yang, T. Xian, X. Chen, "Enhanced Photocatalytic activity of NaBH_4 reduced BiFeO_3 nanoparticles for rhodamine B decolorization", Mater., 10(10), 2017, 1118.
- [84] F. Gao.; X. Chen, K., Yin, S. Dong, Z. Ren, F. Yuan, "Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO_3 nanoparticles", J. Adv. Matter., 19, 2007, 2889-2892.

- [85] S. Vijayasundaram, G. Suresh, R. Mondal, R. Kanagadurai, "Substitution-driven enhanced magnetic and ferroelectric properties of BiFeO₃ nanoparticles", *J. Alloy. Compd.*, 658, 2016, 726-731.
- [86] D. Jia, J. Huan, W. Wang, Y. Zhou, "Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2009, 3099-3102.

ANEXOS

ANEXO 1:

PDF de identificación del patron de difracción del BiFeO₃

01-071-2494

(Bruker)

Status Alternate **QM:** Indexed **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Bi Fe O3
Empirical Formula: Bi Fe O3 **Weight %:** Bi66.80Fe17.85 O15.34 **Atomic %:** Bi20.00
 Fe20.00 O60.00 **ANX:** ABX3 **Compound Name:** Bismuth Iron Oxide **Common Name:** bismuth iron(III) oxide

Radiation: CuKá1 : 1.5406 Å **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated **I/c:** 8.77

SYS: Rhombohedral **SPGR:** R3c (161)
Author's Cell [AuthCell a: 5.5876(3) Å **AuthCell c:** 13.867(1) Å **AuthCell Vol:** 374.94 Å³
AuthCell Z: 6.00 **AuthCell MolVol:** 62.49] **Author's Cell Axial Ratio [c/a:** 2.482] **Density [Dcalc:** 8.313 g/cm³ **Dstruc:** 8.31 g/cm³] **SS/FOM:**

F(30) = 999.9(0.0000, 32)

Space Group: R3c (161) **Molecular Weight:** 312.83

Crystal Data [XtlCell a: 5.588 Å **XtlCell b:** 5.588 Å **XtlCell c:** 13.867 Å **XtlCell :** 90.00°

XtlCell : 90.00° **XtlCell :** 120.00° **XtlCell Vol:** 374.94 Å³

XtlCell Z: 6.00] **Crystal Data Axial Ratio [c/a:** 2.482 **a/b:**

1.000 **c/b:** 2.482]

Reduced Cell [RedCell a: 5.588 Å **RedCell b:** 5.588 Å **RedCell c:** 5.637 Å **RedCell :** 60.29°

RedCell : 60.29° **RedCell :** 60.00° **RedCell Vol:** 124.98 Å³

]Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Subfile(s): Ceramic (Ferroelectric), Inorganic **Pearson:** hR10.00 **Entry Date:** 09/01/1998

Last Modification Date: 09/01/2011 **Last Modifications:** Reflections

References: Type DOI Reference

Primary Reference Moreau, J.M., Michel, C., Gerson, R., James, W.J. Phase Transitions 38, 127 (1992). Moreau, J.M., Michel, C., Gerson, R., James, W.J. Solid State Commun. 7, 701 (1969)

Structure "Ferroelectric Bi Fe O3 X-Ray and neutron diffraction study". Moreau, J.M., Michel, C., Gerson, R., James, W.J. J. Phys. Chem. Solids 32, 1315 (1971). **Database Comments:**

Database Comments: ANX: ABX3. Analysis: Bi Fe1 O3. Formula from original source: Bi

Fe O3. ICSD Collection Code: 15299.

Calculated Pattern Original Remarks: Stable up to 1083 K (3rd ref., Tomaszewski), decomposes above 1123 K. Minor Warning: 7%<R factor<12% (for single crystal). Wyckoff Sequence: b a2(R3CH). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (53) - 01-071-2494 (Fixed Slit Intensity) - Co K1 1.78896 Å

2(°)	d(Å)	I	h	k	l	*	2(°)	d(Å)	I	h	k	l	*	2(°)	d(Å)	I	h	k	
26.0545	3.968150	798	0	1	2		84.2898	1.333040	73	1	0	10		119.0312	1.037960	1	1	2	11
37.0112	2.818170	996	1	0	4		85.1015	1.322720	90	0	3	6		119.6112	1.034890	1	2	2	9
37.3459	2.793800	999	1	1	0		85.5077	1.317640	58	3	1	2		120.6620	1.029440	1	1	4	3
43.9378	2.391000	13	1	1	3		90.6271	1.258120	101	1	2	8		128.7542	0.992037	21	0	4	8
45.5390	2.311170	93	0	0	6		91.2341	1.251580	117	1	3	4		134.3764	0.970380	27	0	1	14
46.1030	2.284410	308	2	0	2		95.5335	1.208080	2	3	1	5		136.0997	0.964389	47	1	3	10
53.5940	1.984070	431	0	2	4		96.0562	1.203110	35	0	2	10		137.2788	0.960457	62	4	1	6
59.1150	1.813270	3	2	1	1		96.8704	1.195500	59	2	2	6		137.8786	0.958508	15	5	0	2
60.3030	1.780810	300	1	1	6		97.2778	1.191750	26	0	4	2		144.4244	0.939388	27	3	0	12
60.7677	1.768480	168	1	2	2		101.4385	1.155580	6	0	0	12		146.2012	0.934850	38	2	3	8
66.4793	1.631840	150	0	1	8		103.0943	1.142200	44	4	0	4		147.3076	0.932159	28	0	5	4
67.1393	1.617650	352	2	1	4		107.2268	1.111110	1	1	3	7		147.6840	0.931267	25	3	3	0
67.3587	1.613000	206	3	0	0		108.0911	1.105000	67	2	1	10		152.2159	0.921432	1	2	1	13
71.7238	1.526850	1	1	2	5		109.3722	1.096180	37	2	3	2		153.5471	0.918854	1	3	1	11
78.8099	1.409080	70	2	0	8		113.7863	1.067840	44	1	1	12		154.7400	0.916661	21	2	0	14
79.6332	1.396900	120	2	2	0		114.8959	1.061190	58	3	1	8		157.7529	0.911606	17	4	0	10
83.0537	1.349200	1	1	1	9		115.5662	1.057260	72	3	2	4		161.2156	0.906634	21	4	2	2
83.4613	1.343810	1	2	1	7		115.7904	1.055960	73	4	1	0							

ANEXO 2:

Cálculo del tamaño del cristalito

Para este cálculo se tomaron los datos directamente del patrón de difracción de la muestra en donde se eligieron dos planos de reflexión del difractograma, (012) y (024), se ha realizado el cálculo del ancho a media altura ($FWHM=\beta$), longitud de onda del cobalto Co ($\lambda=1.7889\text{\AA}$) ángulo de cada reflexión y posteriormente se ha empleado la fórmula de Scherrer que permite el cálculo del tamaño del cristal, la cual es:

$$T = \frac{0.9\lambda}{(\beta)\text{Cos}\theta}$$

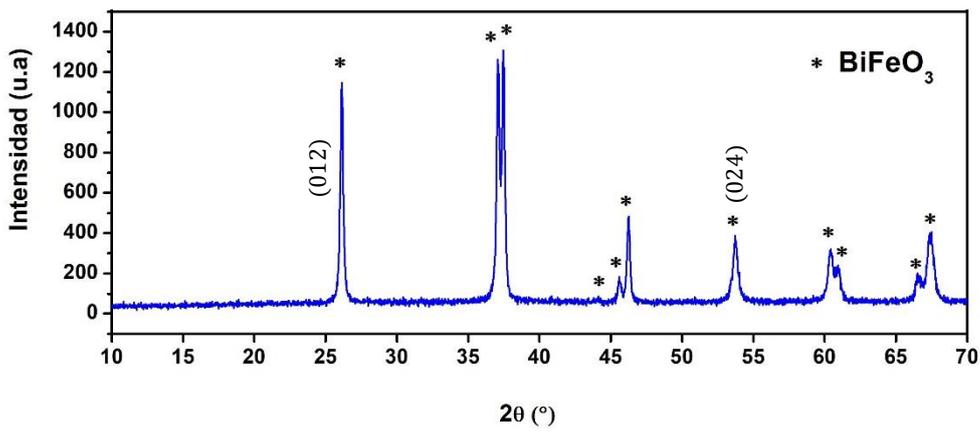


Figura 43: Planos de difracción (012) y (024) para la determinación de tamaño de cristalito

En esta tabla obtenemos información de los dos planos de reflexión elegidos, en el cual utilizamos la ecuación de Scherrer, independientemente, para luego calcular el promedio.

Tabla 12: Datos obtenidos del ancho a mediana altura para los planos (012) y (024).

Planos	2θ (°)	$\theta_i-\theta_f$ (°)	β (rad)	$\text{Cos}(\theta)$	T (nm)
(012)	26.14717	0.27072	0.00472482	0.99085281	34.39
(024)	53.7459	0.49635	0.00866269	0.96936232	19.17
$T_{Prom(012/024)}$					26.782

Donde:

Donde 2θ (°) es punto máximo de los planos (012) y (024), $\theta_i-\theta_f$ (°) es la diferencia del ancho a mediana altura de cada plano y β el ancho a mediana altura en radianes y T es el tamaño a mediana altura. Haciendo los cálculos de Scherrer obtenemos un tamaño de cristal promedio de 26,78 nm.

ANEXO 3:

```
#$Date: 2016-02-18 17:37:37 +0200 (Thu, 18 Feb 2016) $
#$Revision: 176729 $
#$URL: svn://www.crystallography.net/cod/cif/1/00/10/1001090.cif
#
# This file is available in the Crystallography Open Database
(COD),
# http://www.crystallography.net/
#
# All data on this site have been placed in the public domain by
the
# contributors.
#
data_1001090
loop_
  _publ_author_name
  'Moreau, J M'
  'Michel, C'
  'Gerson, R'
  'James, W J'
  _publ_section_title
  ;
  Ferroelectric Bi Fe O3 X-Ray and neutron diffraction study
  ;
  _journal_codен_ASTM          JPCSAW
  _journal_name_full          'Journal of Physics and
  Chemistry of Solids'
  _journal_page_first         1315
  _journal_page_last          1320
  _journal_paper_doi          10.1016/S0022-3697(71)80189-0
  _journal_volume              32
  _journal_year                1971
  _chemical_formula_structural 'Bi Fe O3'
  _chemical_formula_sum        'Bi Fe O3'
  _chemical_name_systematic    'Bismuth iron(III) oxide'
  _space_group_IT_number      161
  _symmetry_cell_setting      trigonal
  _symmetry_space_group_name_Hall 'R 3 -2"c'
  _symmetry_space_group_name_H-M 'R 3 c :H'
  _cell_angle_alpha           90
  _cell_angle_beta            90
  _cell_angle_gamma           120
  _cell_formula_units_Z       6
  _cell_length_a               5.5876(3)
  _cell_length_b               5.5876(3)
  _cell_length_c               13.867(1)
  _cell_volume                 374.9
  _refine_ls_R_factor_all      0.09
  _cod_original_sg_symbol_H-M  'R 3 c H'
  _cod_database_code           1001090
loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
  x, y, z
```

```

-y, x-y, z
y-x, -x, z
-y, -x, 1/2+z
x, x-y, 1/2+z
y-x, y, 1/2+z
1/3+x, 2/3+y, 2/3+z
2/3+x, 1/3+y, 1/3+z
1/3-y, 2/3+x-y, 2/3+z
2/3-y, 1/3+x-y, 1/3+z
1/3-x+y, 2/3-x, 2/3+z
2/3-x+y, 1/3-x, 1/3+z
1/3-y, 2/3-x, 1/6+z
2/3-y, 1/3-x, 5/6+z
1/3+x, 2/3+x-y, 1/6+z
2/3+x, 1/3+x-y, 5/6+z
1/3-x+y, 2/3+y, 1/6+z
2/3-x+y, 1/3+y, 5/6+z
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_calc_flag
Bi1 Bi3+ 6 a 0. 0. 0. 1. 0 d
Fe1 Fe3+ 6 a 0. 0. 0.2212(15) 1. 0 d
O1 O2- 18 b 0.443(2) 0.012(4) 0.9543(20) 1. 0 d
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Bi3+ 3.000
Fe3+ 3.000
O2- -2.000

```

ANEXO 4

Archivo de salida .PCR del programa FullProf Suit

COMM BFO1

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.714

! Files => DAT-file: BFO 3_1.dat, PCR-file: 1001090 (2)

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 1 24 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1

!

!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 10 0 0 0 0 0 0

!

! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-

muR -> Patt# 1

1.788970 1.792850 0.50000 40.000 15.0000 0.9100 0.0000 0.00 0.0000 0.0000

!

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

20 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 10.1210 0.019561 70.0001 0.000 0.000

!

!2Theta/TOF/E(Key) Background for Pattern# 1

12.6120 37.0360 0.00

17.1801 43.6655 0.00

20.8111 48.5813 0.00

25.0111 52.7600 0.00

28.0383 58.0605 0.00

29.8287 55.4741 0.00

31.1841 57.0901 0.00

33.3593 58.7180 0.00

36.1370 55.8763 0.00

38.5992 52.6349 0.00

39.8542 61.6906 0.00

40.9251 61.5593 0.00

42.1634 57.5624 0.00

43.3514 57.7971 0.00

44.9410 54.4186 0.00

47.4319 54.1102 0.00

49.0885 56.1955 0.00

50.3267 56.7184 0.00

52.5689 58.0026 0.00

54.9785 63.1513 0.00

56.4342 54.5054 0.00

57.5553 60.9134 0.00

58.6262 56.2575 0.00

59.3290 56.1336 0.00

61.9674	52.2917	0.00
62.9212	60.7877	0.00
63.9251	55.5653	0.00
65.0128	58.9745	0.00
65.9665	49.6320	0.00
68.5267	48.7148	0.00
69.2629	57.1130	0.00
69.8151	57.3848	0.00

26 !Number of refined parameters

!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
0.04114 261.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0

!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 3.04

!-----
Ferroelectric Bi Fe O~3~ X-Ray and neutron diffraction study

!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 2088.064 0 5 0

!
R 3 C <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Bi Bi 0.00000 0.00000 0.00000 0.00 1.00965 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe Fe 0.00000 0.00000 0.22190 0.00 0.98866 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
• O 0.44810 0.01710 0.94884 0.00 1.02794 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1

! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.20846E-04 0.00001 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.565630 -0.421796 0.129387 0.018961 0.000000 0.000000 0.000000 0
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
5.597237 5.597237 13.915571 90.000000 90.000000 120.000000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
10.121 70.000 1

ANEXO 5:

Archivo de salida de VESTA del BiFeO₃ hexagonal

```

#=====
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1
  _chemical_name_common          ''
  _cell_length_a                 5.59723
  _cell_length_b                 5.59723
  _cell_length_c                 13.91557
  _cell_angle_alpha              90
  _cell_angle_beta               90
  _cell_angle_gamma              120
  _space_group_name_H-M_alt      'R 3 c'
  _space_group_IT_number         161
loop_
  _space_group_symop_operation_xyz
    'x, y, z'
    '-y, x-y, z'
    '-x+y, -x, z'
    '-y, -x, z+1/2'
    '-x+y, y, z+1/2'
    'x, x-y, z+1/2'
    'x+2/3, y+1/3, z+1/3'
    '-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3'
    '-x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3'
    '-y+2/3, -x+1/3, z+5/6'
    '-x+y+2/3, y+1/3, z+5/6'
    'x+2/3, x-y+1/3, z+5/6'
    'x+1/3, y+2/3, z+2/3'
    '-y+1/3, x-y+2/3, z+2/3'
    '-x+y+1/3, -x+2/3, z+2/3'
    '-y+1/3, -x+2/3, z+1/6'
    '-x+y+1/3, y+2/3, z+1/6'
    'x+1/3, x-y+2/3, z+1/6'
loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol
  Bi          1.0096  0.000000  0.000000  0.000000
  Bis0 1.000000 Bi
  Fe          0.9887  0.000000  0.000000  0.221900
  Bis0 1.913230 Fe
  O           1.0279  0.448100  0.017100  0.948840
  Bis0 1.000000 O

```

ANEXO 6:

Archivo de salida de VESTA del BiFeO₃ romboédrica

```
#=====
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1
_chemical_name_common      ''
_cell_length_a             5.65322
_cell_length_b             5.65322
_cell_length_c             5.65322
_cell_angle_alpha         59.34592
_cell_angle_beta          59.34592
_cell_angle_gamma         59.34592
_space_group_name_H-M_alt  'R 3 c'
_space_group_IT_number     161
loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'
  'z, x, y'
  'y, z, x'
  'y+1/2, x+1/2, z+1/2'
  'x+1/2, z+1/2, y+1/2'
  'z+1/2, y+1/2, x+1/2'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Bi      1.0096  0.000000  0.000000  0.000000
Biso 1.000000 Bi
Fe      0.9887  0.221900  0.221900  0.221900
Biso 1.913230 Fe
O       1.0279  1.396940  0.517840  0.931740
Biso 1.000000 O
```

ANEXO 7:

Archivos de entrada para el cálculo de densidad de estado en Quantum Espresso

7.1) Cálculo de la energía del sistema, ocupación de electrones, funciones de onda y energía de fermi

SCF:

```
&CONTROL
    calculation = 'scf' ,
    restart_mode = 'from_scratch' ,
    wf_collect = .true. ,
    outdir = './' ,
    pseudo_dir = './' ,
    prefix = 'BFO' ,
    etot_conv_thr = 1.d-6 ,
/
&SYSTEM
    ibrav = 5,
    celldm(1) = 10.683036,
    celldm(4) = 0.5098539,
    nat = 10,
    ntyp = 4,
    ecutwfc = 60 ,
    ecutrho = 320 ,
    occupations = 'smearing' ,
    degauss = 0.02 ,
    nspin = 2 ,
    starting_magnetization(1) = 0.8,
    starting_magnetization(2) = -0.8,
    lda_plus_u = .true. ,
    Hubbard_U(1) = 5,
    Hubbard_U(2) = 5,
/
&ELECTRONS
    conv_thr = 1.0e-6 ,
/
ATOMIC_SPECIES
Fe1 55.84700 Fe.pbe-sp-van_ak.UPF
Fe2 55.84700 Fe.pbe-sp-van_ak.UPF
Bi 208.98000 Bi.pbe-d-mt.UPF
O 15.99900 O.pbe-van_ak.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Fe1 0.216172177 0.216172177 0.216172177
Fe2 0.716172177 0.716172177 0.716172177
Bi -0.006234731 -0.006234731 -0.006234731
Bi 0.493765269 0.493765269 0.493765269
O 0.393194070 0.524954806 0.940333678
O 0.940333678 0.393194070 0.524954806
O 0.524954806 0.940333678 0.393194070
O 0.024954806 0.893194070 0.440333678
O 0.893194070 0.440333678 0.024954806
O 0.440333678 0.024954806 0.893194070
K_POINTS automatic
10 10 10 1 1 1
```

NSCF:

```
&CONTROL
      calculation = 'nscf' ,
      restart_mode = 'from_scratch' ,
      wf_collect = .true. ,
      outdir = './' ,
      pseudo_dir = './' ,
      prefix = 'BFO' ,
      etot_conv_thr = 1.d-6 ,
/
&SYSTEM
      ibrav = 5,
      celldm(1) = 10.683036,
      celldm(4) = 0.5098539,
      nat = 10,
      ntyp = 4,
      ecutwfc = 60 ,
      ecutrho = 320 ,
      occupations = 'smearing' ,
      degauss = 0.02 ,
      nspin = 2 ,
      starting_magnetization(1) = 0.8,
      starting_magnetization(2) = -0.8,
      lda_plus_u = .true. ,
      Hubbard_U(1) = 5,
      Hubbard_U(2) = 5,
/
&ELECTRONS
      conv_thr = 1.0e-6 ,
/
ATOMIC_SPECIES
Fe1 55.84700 Fe.pbe-sp-van_ak.UPF
Fe2 55.84700 Fe.pbe-sp-van_ak.UPF
Bi 208.98000 Bi.pbe-d-mt.UPF
O 15.99900 O.pbe-van_ak.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Fe1 0.216172177 0.216172177 0.216172177
Fe2 0.716172177 0.716172177 0.716172177
Bi -0.006234731 -0.006234731 -0.006234731
Bi 0.493765269 0.493765269 0.493765269
O 0.393194070 0.524954806 0.940333678
O 0.940333678 0.393194070 0.524954806
O 0.524954806 0.940333678 0.393194070
O 0.024954806 0.893194070 0.440333678
O 0.893194070 0.440333678 0.024954806
O 0.440333678 0.024954806 0.893194070
K_POINTS automatic
15 15 15 1 1 1
```

7.2) archivo de entrada para el cálculo de la densidad de estados total y parcial

PDOS.IN

```
&projwfc  
 outdir='./' ,  
  prefix='BFO' ,  
  filpdos='BFO.pdos' ,  
  ngauss= 0,  
  degauss= 0.01,  
  Emin=-20.0,  
  Emax=20.0,  
  DeltaE=0.01 ,  
/
```

7.3) Optimización de la celda romboédrica del BiFeO₃

```
&CONTROL
      calculation = 'relax' ,
      restart_mode = 'from_scratch' ,
      outdir = './' ,
      pseudo_dir = './' ,
      prefix = 'BFO' ,
      etot_conv_thr = 1.d-6 ,
/
&SYSTEM
      ibrav = 5,
      celldm(1) = 10.683036,
      celldm(4) = 0.5098539,
      nat = 10,
      ntyp = 3,
      ecutwfc = 60 ,
      ecutrho = 320 ,
      occupations = 'smearing' ,
      degauss = 0.02 ,
/
&ELECTRONS
      conv_thr = 1.0e-6 ,
/
&IONS
      ion_dynamics = 'bfgs' ,
/
ATOMIC_SPECIES
  Fe 55.84700 Fe.pbe-sp-van_ak.UPF
  Bi 208.98000 Bi.pbe-d-mt.UPF
  O 15.99900 O.pbe-van_ak.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Fe 0.221900000 0.221900000 0.221900000
  Fe 0.721900000 0.721900000 0.721900000
  Bi 0.000000000 0.000000000 0.000000000
  Bi 0.500000000 0.500000000 0.500000000
  O 0.396940000 0.517840000 0.931740000
  O 0.931740000 0.396940000 0.517840000
  O 0.517840000 0.931740000 0.396940000
  O 0.017840000 0.896940000 0.431740000
  O 0.896940000 0.431740000 0.017840000
  O 0.431740000 0.017840000 0.896940000
K_POINTS automatic
  10 10 10 1 1 1
```

PREMIO AL MEJOR POSTER

Resumen

La ferrita de bismuto $BiFeO_3$ (BFO) es un material multifuncional denominado multiferroico, este material ha atraído gran interés en científicos debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de información, sensores y fotovoltaicos.

En este trabajo ha sido sintetizado y caracterizado el BFO por el método de combustión en solución, la muestra en polvo BFO obtenido del tratamiento térmico a 500°C ha sido caracterizado estructuralmente mediante un difractómetro de rayos X con una fuente de Co-K α obteniendo los picos característicos del BFO. El refinamiento Rietveld fue usado para ajustar el patrón de difracción DRX simulado al experimental para obtener con mayor precisión los parámetros de red y posiciones atómicas. La celda unitaria del $BiFeO_3$ fue visualizado de los parámetros de celda refinados por el software VESTA.

El análisis morfológico y elemental fueron dados utilizando el microscopio electrónico de barrido MEB y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). El cálculo de la banda prohibida se ha realizado utilizando el espectro de reflectancia difusa basándose de la teoría de la función Kubelka-Munk y la ec. Tauc.

Objetivos

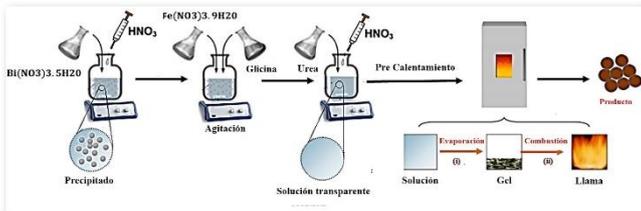
- Sintetizar la ferrita de bismuto $BiFeO_3$ por el método de combustión usando la combinación de combustibles de Urea y Glicina.
- Realizar el análisis estructural a través de difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld y visualización de la estructura del $BiFeO_3$.
- Realizar el análisis morfológico y elemental del $BiFeO_3$.
- Cálculo de la brecha energética o band gap (Eg) mediante reflectancia difusa.
- Caracterización magnética de la muestra de BFO a temperatura ambiente
- Determinación de banda prohibida mediante el software quantum espresso

Materiales y Método

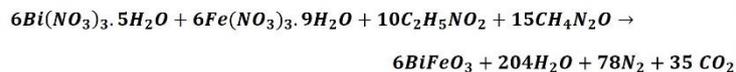
Materiales:

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ = Nitrato de bismuto pentahidratado
 $6Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ = Nitrato de hierro nanohidratado
 $C_2H_5NO_2$ = Glicina
 CH_4N_2O = Urea
 HNO_3 = Acido nítrico

Método de combustión en solución



La relación estequiométrica de la glicina y urea fue calculado acorde al propelente químico, para la mezcla la urea y glicina en la relación $r = 1.5$:



La solución resultante fue transferido en una capsula de porcelana y luego este fue precalentado en una manta calefactora a 390°C. La mezcla fue calentada hasta que todo el solvente fuera evaporado, y una reacción de auto-combustión diera lugar. El polvo marrón obtenido se le realizo un tratamiento térmico a 500°C por 1h. Finalmente, el polvo resultante fue molido y luego caracterizado.

Resultados

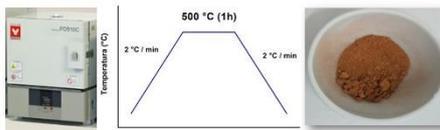
Síntesis

Proceso de auto combustión



- La mezcla fue calentada a 390°C por 1 hora y 20 minutos.
- El proceso de combustión produjo una gran liberación de gases de color Marrón.

Tratamiento Térmico



- Al polvo obtenido es calentado a 500°C por 1h con una rampa de calentamiento de 2°C por minuto en un horno.

Difracción de Rayos X

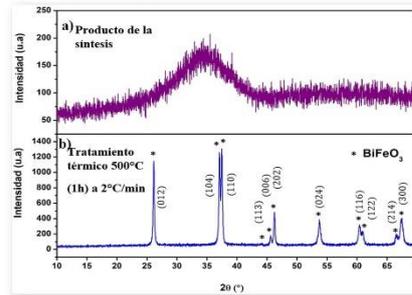
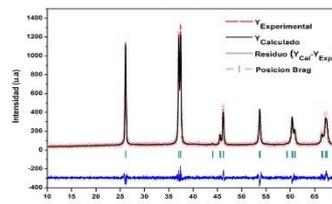
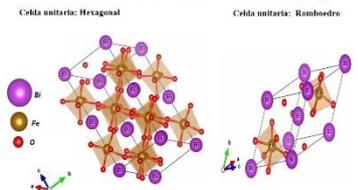


Figura 1: Patrón de difracción de rayos X de la muestra:
 (a) La muestra sintetizada a 390°C, sin tratamiento térmico, revelando una estructura amorfa.
 (b) La muestra $BiFeO_3$ calentada a 500°C(1h) en una rampa de temperatura de 2°C/m exhibiendo la fase del $BiFeO_3$.

Refinamiento Rietveld



Estructura Cristalina del $BiFeO_3$



Muestra	Parámetros de Red (Å)	Posiciones Atómicas	X	Y	Z	R Factor	Grupo Espacial
$BiFeO_3$	$a = b = 5.5972$ $c = 13.9155$	Bi 6a Fe 6b O 18c	0.0000 0.0000 0.4681	0.0000 0.0000 0.0177	0.0000 0.2219 0.9468	$R_{exp} = 18.8$ $R_w = 18.7$ $\chi^2 = 1.29$	R3c

Figura 2: Los resultados del refinamiento Rietveld del patrón de DRX del $BiFeO_3$ con tratamiento térmico a 500°C(1h). El patrón es analizado por el método de Rietveld usando el software "Full Prof Suite".

Análisis morfológico y elemental

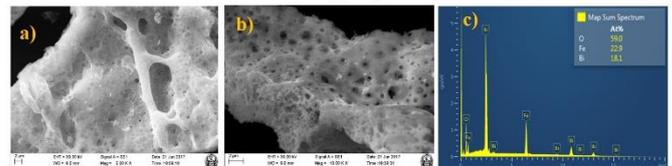


Figura 4: a) La muestra preparada, sin tratamiento térmico, se observa presencia densos poros o vacios, el cual son atribuidos a la gran cantidad de gases liberados durante el proceso de combustión. b) La fase del BFO con tratamiento térmico muestra granos con distinta forma en contraste de la muestra preparada. c) Los valores teóricos del porcentaje atómico de Bi, Fe y O en el $BiFeO_3$ son 20, 20, y 60 respectivamente. Estos valores son muy cercanos a los valores obtenidos experimentalmente MEB-EDS (18.1±2%, 22.9±3%, 59.0±1%).

Cálculo de la banda prohibida mediante reflectancia difusa

El espectro de reflectancia del $BiFeO_3$ es analizado a través del correspondiente función de Kubelka-Munk $F(R)$:

$$F(R) = (1-R)^2/2R, \quad R = \% \text{ Reflectancia}$$

La correspondiente banda de energía es calculada acorde a la ecuación J. Tauc:

$$(F(R)E)^2 = C(h\nu - E_g)$$

La brecha Energética es: $E_g = 2.2 \text{ eV}$

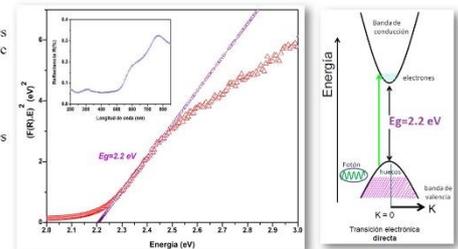


Figura 5: La imagen insertada muestra el espectro de reflectancia difusa UV-Visible del BFO a temperatura ambiente. Se observa una gran decreciente en la reflexión entre los valores 500-600nm indicando una fuerte absorción de luz visible.

Conclusiones

- La síntesis de la fase de la Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ ha requerido un tratamiento térmico para la cristalización del material.
- Los picos de difracción son altamente compatible con la presencia de la fase $BiFeO_3$ con estructura romboédrica y espacio grupo R3c. El patrón DRX $BiFeO_3$ es refinado por el software Full Prof Suit, el patrón claramente indica buena cristalización de la fase del BFO.
- Las imágenes SEM muestran la presencia de un sistema poroso y granos de distinta forma menores a 1um. La proporción del Bi, Fe, O obtenido por EDS son valores muy cercanos a la relación 1:1:3.
- El cálculo de la brecha energética tiene un valor pequeño de 2.2 eV, indicando que el BFO es un semiconductor.

Bibliografía:

1. Arvind Varma, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev, and Khachatur V. Manukyan, Chem. Rev., 116, 14493-14886, 2016.
2. Robert Iancu, Ralu Lazăr, Silvana Bărcănescu, Roxana Bărbănt, J. Mater. Sci.:50, 6382-6387, 2015
3. P. Priyadarshini, A. Pradeep, C. Murugesan, P.M. Md Gazzil, and G. Chandrasekaran. Combust. Sci. Technol., 186, 297-312, 2014
4. K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41, 653, 2008

Resumen

La ferrita de bismuto BiFeO_3 (BFO) es un material multifuncional denominado multiferroico, este material ha atraído gran interés en científicos debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de información, sensores y fotovoltaicos.

En este trabajo ha sido sintetizado y caracterizado el BFO por el método de combustión en solución, la muestra en polvo BFO obtenido del tratamiento térmico a 500°C ha sido caracterizado estructuralmente mediante un difractómetro de rayos X con una fuente de Co-K α obteniendo los picos característicos del BFO. El refinamiento Rietveld fue usado para ajustar el patrón de difracción DRX simulado al experimental para obtener con mayor precisión los parámetros de red y posiciones atómicas. La celda unitaria del BiFeO_3 fue visualizado de los parámetros de celda refinados por el software VESTA.

El análisis morfológico y elemental fueron dados utilizando el microscopio electrónico de barrido MEB y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). El cálculo de la banda prohibida se ha realizado utilizando el espectro de reflectancia difusa basándose en la teoría de la función Kubelka-Munk y la ec. Tauc. La caracterización magnética de la muestra fue caracterizado a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibracional (MMV) y el cálculo de su densidad estados total y parcial del BFO se determino la banda prohibida.

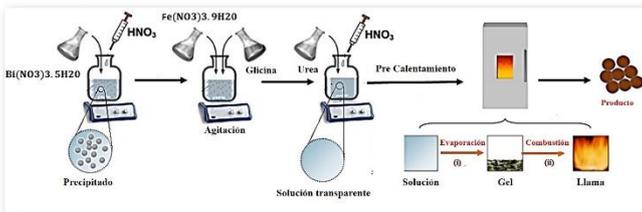
Objetivos

- Sintetizar la ferrita de bismuto BiFeO_3 por el método de combustión usando la combinación de combustibles de Urea y Glicina.
- Realizar el análisis estructural a través de difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld y visualización de la estructura del BiFeO_3 .
- Realizar el análisis morfológico y elemental del BiFeO_3 .
- Cálculo de la brecha energética o band gap (E_g) mediante reflectancia difusa.
- Caracterización magnética de la muestra de BFO a temperatura ambiente
- Determinación de banda prohibida mediante el software quantum espresso

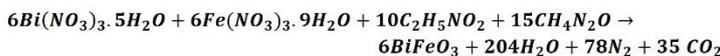
Materiales y Método

Materiales:
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = Nitrato de bismuto pentahidratado
 $6\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = Nitrato de hierro nanohidratado
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ = Glicina
 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ = Urea
 HNO_3 = Ácido nítrico

Método de combustión en solución



La relación estequiométrica de la glicina y urea fue calculado acorde al propelente químico, para la mezcla la urea y glicina en la relación $r = 1.5$:



La solución resultante fue transferido en una capsula de porcelana y luego este fue precalentado en una manta calefactora a 390°C. La mezcla fue calentado hasta que todo el solvente fuera evaporado, y una reacción de auto-combustión dió lugar. El polvo marrón obtenido se le realiza un tratamiento térmico a 500°C por 1h. Finalmente, el polvo resultante fue molido y luego caracterizado.

Resultados

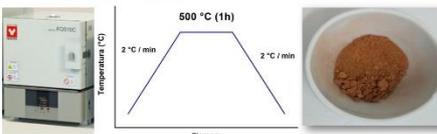
Síntesis

Proceso de auto combustión



- La mezcla fue calentado a 390°C por 1 hora y 20 minutos.
- El proceso de combustión produjo una gran liberación de gases de color Marrón.

Tratamiento Térmico



- Al polvo obtenido es calentado a 500°C por 1h con un rampa de calentamiento de 2°C por minuto en un horno.

Difracción de Rayos X

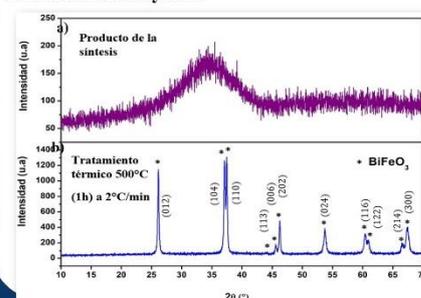
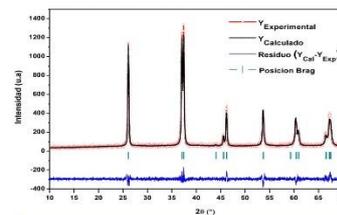


Figura 1: Patrón de difracción de rayos X de la muestra:

- (a) La muestra sintetizada a 390°C, sin tratamiento térmico, revelando una estructura amorfa.
- (b) La muestra BiFeO_3 calentada a 500°C (1h) en una rampa de temperatura de 2°C/m exhibiendo la fase del BiFeO_3

Refinamiento Rietveld



Muestra	Parámetros de Red (Å)	Posiciones Atómicas	X	Y	Z	R Factor	Grupos Espaciales
	$a = b = 5.59724$	Bi 6a	0.0000	0.0000	0.0000	$R_p = 18.8$	
BiFeO_3	$c = 13.91557$	Fe 6a	0.2212	0.0000	0.2219	$R_w = 18.7$	R3c
	$V = 377.554$	O 18d	0.4481	0.0195	0.9488	$\chi^2 = 1.28$	

Figura 2: Los resultados del refinamiento Rietveld del patrón de DRX del BiFeO_3 con tratamiento térmico a 500°C (1h). El patrón es analizado por el método de Rietveld usando el software "Full Prof Suite".

Estructura Cristalina del BiFeO_3

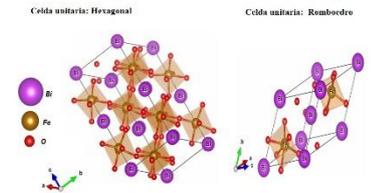


Figura 3: La estructura R3c del BiFeO_3 representado en sus dos configuraciones (a) celda unitaria ($a=b=5.5929$, $c=13.9032$), b) celda unitaria romboédrica ($a=b=c=5.5929$). Las imágenes fueron visualizadas en VESTA.

Análisis morfológico y elemental

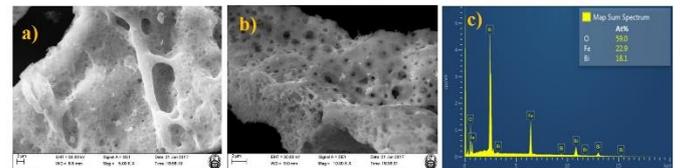


Figura 4: a) La muestra preparada, sin tratamiento térmico, se observa presencia densos poros o vacíos, el cual son atribuidos a la gran cantidad de gases liberados durante el proceso de combustión. b) La fase del BFO con tratamiento térmico muestra granos con distinta forma en contraste de la muestra preparada. c) Los valores teóricos del porcentaje atómico de Bi, Fe y O en el BiFeO_3 son 20, 20, y 60 respectivamente. Estos valores son muy cercanos a los valores obtenidos experimentalmente MEB-EDS ($18.1 \pm 2\%$, $22.9 \pm 3\%$, $59.0 \pm 1\%$).

Cálculo de la banda prohibida mediante reflectancia difusa

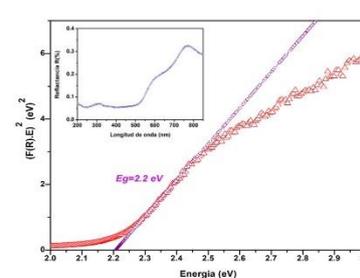


Figura 4: La imagen insertada muestra el espectro de reflectancia difusa UV-Visible del BFO a temperatura ambiente. Se observa una gran decreciente en la reflexión entre los valores 500-600nm indicando una fuerte absorción de luz visible. La correspondiente banda prohibida (E_g) es determinada por la función Kubelka-Munk en relación a la ecuación Tuac, la intersección de la recta que corta el eje de energía determina el valor del E_g .

Caracterización Magnética: Ciclo de histéresis

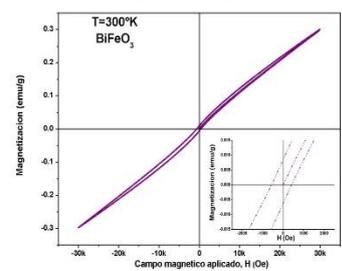


Figura 5: La magnetización en función del campo aplicado a temperatura ambiente 300°K por VSM. Al incrementar el campo externo aplicado a 30K0c la magnetización no satura (Ms) alcanzando un valor de 0.32emu/g en la muestra BFO. En la imagen insertada, se observa que al disminuir el campo la muestra alcanza una magnetización remanente (M_r) de 0.0082emu/g.

Densidad de estados Total y Parcial: Determinación de banda prohibida

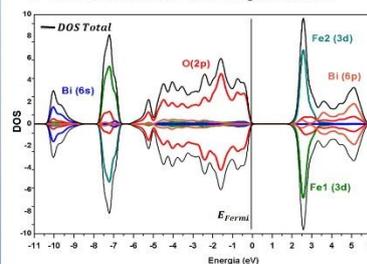


Figura 6: Densidad de estado total y parcial de la estructura romboedro del BFO: La línea que corta la imagen es la referencia de la energía de fermi (E_{Fermi}) en 0 eV.

- La banda de valencia máxima (BVM) es el estado O(2p).
- La banda de conducción mínima (BCM) es predominante por el estado Fe(3d) mezclado con estado O(2p).
- La banda prohibida (E_g) es aproximadamente 2.0 eV que esta comprendida entre el estado O(2p) y estado Fe(3d).
- La forma simetría del DOS Total representa el tipo anti-ferromagnetismo de BFO.

Conclusiones

- La síntesis de la fase de la Ferrita de Bismuto BiFeO_3 ha requerido un tratamiento térmico para la cristalización del material.
- Los picos de difracción son altamente compatible con la presencia de la fase BiFeO_3 con estructura romboédrica y espacio grupal R3c. El patrón DRX BiFeO_3 es refinado por el software Full Prof Suit, el patrón claramente indica buena cristalización del la fase del BFO.
- Las imágenes SEM muestran la presencia de un sistema poroso y granos de distinta forma menores a 1um. La proporción del Bi, Fe, O obtenido por EDS son valores muy cercanos a la relación 1:1:3.
- El cálculo de la brecha energética tiene un valor pequeño de 2.2 eV, indicando que el BFO es un semiconductor.
- La magnetización remanente del BFO(M_r) tiene un valor cercana a cero, indicando la naturaleza antiferromagnética del BFO.
- La densidad de estados total y parcial muestran la banda de valencia máxima y banda de conducción mínima obteniendo una banda prohibida de aproximadamente 2.0 eV.

Bibliografía:

- Arvid Varma, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev, and Khachatur V. Manukyan, Chem. Rev. 116, 14493-14586, 2016.
- Robert Janos, Rada Lazun, Silvana Borciunescu, Roxana Bibutiá, J. Mater. Sci. 50, 6382-6387, 2015.
- P. Priyadarshini, A. Pradeep, C. Murugesan, P.M. M. Gazi, and G. Chandrasekaran. Combust. Sci. Technol. 186, 297-312, 2014.
- K. Mounma and Elzoumi, J. Appl. Crystallogr., 41, 653, 2008



IOP Institute of Physics

Best Poster Prize

is presented to

Jhon Jhonathan Peñalva Sanchez

*For winning the best poster at
the XXVI Simposio Peruano de
Física 2017 in Huacho, Perú*

J. S. Higgins

President

Date: November 2017