

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“CARACTERIZACIÓN ÓPTICA, ELÉCTRICA Y
FOTOVOLTAICA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA
DE BISMUTO (α -BiFeO₃), PRODUCIDO POR
COMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS
EN FÍSICA

ELABORADA POR:
ZAIT BECKER AYALA CAPRA

ASESORA:
Dra. CARMEN ROSA EYZAGUIRRE GORVENIA

LIMA – PERÚ

2019

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme dado la vida, así como la Sabiduría y las Fuerzas necesarias para alcanzar las metas que me he propuesto, para así proponerme otras.

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC), que me brindó una beca para los estudios de maestría y ejecutar un proyecto de investigación.

A mi asesora, Dra. Carmen Eyzaguirre Gorvenia, por cada detalle y momento dedicado para aclarar cualquier tipo de duda que me surgiera en el proyecto de investigación, agradecerle por su apoyo incondicional.

Al Dr. José Manuel Hernández investigador de carrera en la Universidad Nacional Autónoma de México, quien permitió desarrollar parte de la investigación en sus instalaciones (Instituto de física) y ser parte en la dirección de la investigación.

Al Dr. Héctor Loro Ramírez, director del programa de maestría por su orientación y motivación para desarrollar la investigación, del mismo modo al Dr. Antonio Lazo Jara por proporcionar sus equipos para realizar parte de la investigación en el laboratorio (FIGMM-UNI).

Al grupo de compañeros del laboratorio de óptica fotónica, con los cuales compartí información, todo esto contribuyó a la finalización de la tesis.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Página
Agradecimiento	i
Lista de figuras	v
Lista de tablas	x
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO I: ASPECTOS GENERALES	
1.1 Antecedentes	5
1.2 Planteamiento del problema.....	6
1.3 Formulación de los objetivos	6
1.3.1 Objetivo general.....	6
1.3.2 Objetivos específicos	6
1.4 Justificación	7
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	
2.1 Estructura perovskita	9
2.2 Materiales multiferroicas	10
2.3 Ferroelectricidad	12
2.4 Semiconductores	14
2.4.1 Teoría de bandas en semiconductores	15
2.4.2 Semiconductores intrínsecos	16
2.5 Borde de absorción óptica.....	19
2.5.1 Absorción en semiconductores cristalinos.....	20

2.6 Método de reflectancia difusa (Kubelka Munk)	23
2.7 El efecto fotovoltaico	25
2.8 Ferrita de bismuto (BiFeO_3)	29
2.8.1 Termodinámica del BiFeO_3	32
2.8.2 Preparación de la ferrita de bismuto (BiFeO_3)	33
2.8.3 Efecto fotovoltaico en BiFeO_3	34

CAPÍTULO III: MÉTODO DE COMBUSTIÓN Y TÉCNICAS DE CARATERIZACIÓN DEL BiFeO_3

3.1 Síntesis del BiFeO_3 por combustión en solución	37
3.2 Caracterización estructural de las nanopartículas de BiFeO_3	42
3.2.1 Técnica de difracción de rayos X (DRX)	42
3.2.2 Método Rietveld	44
3.2.3 Técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS)	46
3.2.4 Técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).....	46
3.2.5 Técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM)	48
3.3 Caracterización óptica y eléctrica de las nanopartículas de BiFeO_3	49
3.3.1 Técnica de reflectancia difusa mediante espectroscopia de (UV-Visible)	49
3.3.2 Caracterización eléctrica de las nanopartículas de BiFeO_3	51
3.3.2.1 Resistividad eléctrica	51
3.3.2.2 Medición de la resistividad de semiconductores (Método de van de Pauw)	51
3.4 Efecto fotovoltaico en BiFeO_3	58

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización por difracción de rayos X	60
4.2 Refinamiento Rietveld mediante el software full prof suite	62
4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	65
4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	68

4.5 Espectroscopia de UV-Visible mediante la técnica de reflectancia difusa.....	70
4.6 Caracterización eléctrica de las nanopartículas de BiFeO ₃	73
4.7 Efecto fotovoltaico.....	75

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

REFERENCIAS

ANEXOS

Lista de figuras

Figura 1. Estructura cristalina de perovskita (Green, Ho-Baillie, & Snaith, 2014).....	9
Figura 2. Cuatro representaciones de la estructura de perovskita como células pseudocúbicas 2x2x2. (a) Pm3m (cúbico), (b) Pbnm (ortorrómbico). (c) R3c (romboédrico), (d) P4mm (tetragonal) (Ramanathan, 2010).....	10
Figura 3. Posibles acoplamientos cruzados en multiferroicos. E - campo eléctrico; P - polarización eléctrica; σ - tensión mecánica aplicada; ϵ - deformación; H - campo magnético; M – magnetización (Vopson, 2015).	11
Figura 4. Ilustración de los estados de polarización en un perovskita (García, 2010)	13
Figura 5. Ciclo de conmutación de polarización (Martínez, 2019)	13
Figura 6. Dipolos y comportamiento de Eexternos (Elaboración propia).....	14
Figura 7. Clasificación general de los sólidos basada en el grado de orden atómico: (a) amorfo, (b) policristalino y (c) cristalino (Aedo, n.d.).	15
Figura 8. Diagramas de bandas de energía a) Metales, b) Semiconductores y c) (Química, 2016).....	15
Figura 9. Emisión de un fotón después de una excitación electrónica (Portela, 2014).....	16
Figura 10. Densidad de estados y distribución de Fermi Dirac para un semiconductor intrínseco (De la Peña, 2015)	17
Figura 11. Tipos de transiciones electrónicas que ocurren en los semiconductores cristalinos: a) Transición directa o ancho de banda prohibida directo, b) transición indirecta o ancho de banda prohibida indirecto (Ortiz, 2012).	21
Figura 12. Coeficiente de absorción α de un semiconductor cristalino en función de la energía (Fernandez, 2000, p.6).....	22
Figura 13. Coeficiente de absorción para el Germanio (Ge) amorfo y Cristalino (Fernandez, 2000, p.7).....	23
Figura 14. Camino de la luz para el modelo de Kubelka-Munk en función de la coordenada x (Lazo, 2014).	23
Figura 15. Eficiencia y costo para la primera (I), segunda (II) y tercera generación (II) en tecnologías fotovoltaicas (I silicio monocristalino y amorfo, II películas delgadas y III nuevos materiales de alta eficiencia) (Green, 2001).....	27

Figura 16. Ilustración esquemática del principio de funcionamiento de (a) dispositivos fotovoltaicos de unión p-n y (b) dispositivos fotovoltaicos ferroeléctricos (Chen et al., 2019)	28
Figura 17. Esquema de la estructura R3c construida a partir de dos células unitarias de perovskita cúbica BiFeO ₃ . Los cationes se desplazan a lo largo de la dirección [111] con respecto a los aniones, y el octaédrico de oxígeno gira con sentido alternativo alrededor del eje [111] (Shima, Naganuma, & Okamura, 2013).....	29
Figura 18. Patrón de difracción de rayos X para el compuesto BiFeO ₃ a temperatura ambiente. α -BiFeO ₃ fase romboédrica y β -BiFeO ₃ fase ortorrómbica (Astrath et al., 2019).	30
Figura 19. Dos formas de describir la estructura del BiFeO ₃ . (a) Romboédrica y (b) Hexagonal (Rengifo, 2018)	31
Figura 20. (a) unidades cúbicas fundamentales conectadas a lo largo de la diagonal principal (b) desplazamiento de ion de Fe a lo largo de la dirección 100 y (c) rotación del octaedro de oxígenos (Rengifo, 2018)	31
Figura 21. Polarización a lo largo de la dirección 111 sobre el átomo de Bi (Rengifo, 2018)	32
Figura 22. Diagrama de Fase del Bi ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃ (Silva, 2015)	33
Figura 23. Mecanismo físico del efecto fotovoltaico impulsado por múltiples dominios en materiales ferroeléctricos (G. Zhang et al., 2013).	35
Figura 24. Reglas de selección para materiales fotovoltaicos ferroeléctricos. (a) Ilustración esquemática del mecanismo para el efecto fotovoltaico en materiales ferroeléctricos. (b) Espectros de radiación solar y absorción UV-Vis de BiFeO ₃ . (c) Máxima eficiencia teórica vs. banda prohibida; fuente de iluminación AM1.5. (d) Esquema electrónico DOS de Fe ³⁺ en coordinación octaédrica Oh (G. Zhang et al., 2013).....	36
Figura 25. Método de combustión para la preparación del BiFeO ₃ (Peñalva, 2018).....	37
Figura 26. Reactivos de trabajo (Elaboración propia).....	39
Figura 27. Peso de la reactivos y agitación magnética (Elaboración propia).....	40
Figura 28. Mezcla de los reactivos y solución final (Elaboración propia)	40
Figura 29. Obtención de polvos cerámicos de BiFeO ₃ (Elaboración propia)	40
Figura 30. Rampa de temperatura-tiempo para el tratamiento térmico de las muestras, (a) tratamiento térmico a 500 °C (Elaboración propia).	41
Figura 31. Proceso de tratamiento térmico (Elaboración propia).....	41

Figura 32. Coloración de las muestras BiFeO ₃ , a) Sin tratamiento térmico, b) a 400°C, c) a 500 °C, d) a 550°C, e) a 600°C y f) 700°C (Elaboración propia).	41
Figura 33. a) Esquema de la Ley de Bragg. b) Geometría $\theta - \theta$ de un difractómetro de rayos X (Jenkins & Snyder, 1996)	43
Figura 34. Difractómetro marca Bruker D8 Discover (Elaboración propia).....	43
Figura 35. Microscopio electrónico de barrido, Marca Zeiss EVO MA10 (laboratorio de ciencias, UNI).....	46
Figura 36. Comparación entre tamaño de partícula, cristal y cristalito (Colonia, 2012).....	47
Figura 37. Ejemplo de tamaño de cristalitos (Colonia, 2012).....	47
Figura 38. Microscopio electrónico de barrido de emisión SEM JSM-7800F.....	48
Figura 39. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010 FEG	49
Figura 40. Configuración utilizada para registrar los espectros DR para muestras de polvo.	50
Figura 41. espectrofotómetro Cary 5000 UV–VIS.....	50
Figura 42. Rango típico de resistividad y conductividad para aisladores, semiconductores y conductores (SZE, 1986).	51
Figura 43. Geometrías de muestra comunes de van der Pauw. La cruz aparece como un patrón de película delgada y las otras son muestras a granel (X. Zhang, 2016).....	52
Figura 44. Proceso para la medición de resistividad por el método de Van de Pauw (Estrella, 2016).....	52
Figura 45. Primera configuración de van der Pauw (Conde, 2017)	52
Figura 46. Segunda configuración de van der Pauw (Conde, 2017)	54
Figura 47. Gráfico del factor geométrico f en función de la razón de resistencias	56
Figura 48. Equipo de cuatro puntas para medición de resistividad.....	57
Figura 49. Portamuestra del equipo de cuatro puntas.....	58
Figura 50. Montaje experimental medida de cuatro puntas.....	58
Figura 51.Efecto fotovoltaico en polvos de BiFeO ₃ , obtenidos en diferentes ciclos de crecimiento y por diferentes fuentes. El recuadro muestra esquemáticamente la configuración de la medición (M. Yang, Bhatnagar, & Alexe, 2015).	58
Figura 52. Unidad de Fuente y Medida Keithley 2400	59
Figura 53. Difractogramas de rayo X en polvos de BiFeO ₃ . a) referencia, b) sin tratamiento térmico, c) tratamiento térmico 400 °C, d) tratamiento térmico 500 °C, e) tratamiento térmico	

550 °C, f) tratamiento térmico 600 °C y g) tratamiento térmico a 700°C (Elaboración propia).	61
Figura 54. Ampliación máxima de los picos de Bragg con respecto al tamaño del cristalito (Elaboración propia).	62
Figura 55. Refinamiento Rietveld de los difractogramas de BiFeO ₃ para las muestras M1, M4 y M5 (Elaboración propia).	64
Figura 56. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de BiFeO ₃ , a) sin tratamiento térmico, b) a 550°C y c) a 600°C (Elaboración propia).	66
Figura 57. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) para las diferentes muestras (Elaboración propia).	67
Figura 58. Imagen TEM de nanopartículas de BiFeO ₃ , a) Sin tratamiento térmico, b) 550°C y c) 600°C (Elaboración propia).	68
Figura 59. Muestras de BiFeO ₃ sin tratamiento térmico, a 550°C y 600°C con los siguientes resultados. a) imagen HRTEM de una sola partícula de BiFeO ₃ , b) espaciado entre las distancias interplanares y c) análisis FFT (Elaboración propia).	69
Figura 60. Espectros de reflectancia difusa (Uv-Visible) de nanopartículas de BiFeO ₃ a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, a) 400°C, b) 500 °C, c) 550°C, d) 600 °C y e) 700°C (Elaboración propia).	70
Figura 61. Gráfica de Tauc para el cálculo de brecha energética, transición electrónica directa (Elaboración propia).	72
Figura 62. Pastilla de BiFeO ₃ (Elaboración propia).	73
Figura 63. Equipo de Sputtering (Elaboración propia).	73
Figura 64. Mediciones I-V en pastillas de BiFeO ₃ , a) sin tratamiento térmico, b) a 550°C y c) a 600 °C (Elaboración propia).	74
Figura 65. Esquema del prototipo Ag / BiFeO ₃ / Ag (Elaboración propia).	75
Figura 66. Intensidad de luz vs corriente en muestras de BiFeO ₃ con tratamiento térmico a 600°C (Elaboración propia).	76
Figura 67. Esquema del efecto fotovoltaico en ferroeléctrico BiFeO ₃ . Imagen modificada de (Vopson, 2015).	76
Figura 68. Curvas J – V de BCFMO (110 nm) en función de la intensidad de la luz láser incidente que muestra la densidad de la fotocorriente de cortocircuito y la fotovoltaje de circuito abierto (Gupta et al., 2014).	77

Figura 69. Mediciones I-V, a) con iluminación de láser y b) sin iluminación (Elaboración propia).....	78
Figura 70. Fotocorriente generada en intervalos de tiempo (Elaboración propia).	79

Lista de tablas

Tabla 1 Representaciones de la estructura cristalinos del BiFeO_3	30
Tabla 2 Métodos para la síntesis de BiFeO_3	34
Tabla 3 Óxidos ferroeléctricos típicos.....	35
Tabla 4 Peso atómico de los elementos Bi, Fe, H, N, C y O.....	37
Tabla 5 Peso molares de los reactivos	38
Tabla 6 Cantidades de reactivos	39
Tabla 7 Cantidad de reactivos pesados y agua	39
Tabla 8 Equipos para la caracterización eléctrica	57
Tabla 9 Datos calculados de la ICSD, PDF: 01-71-2494.....	62
Tabla 10 Pasos realizados en el refinamiento Rietveld de parámetros en el patrón de difracción de rayos X del BiFeO_3	63
Tabla 11 Parámetros de red, vectores de posición de las muestras experimentales.....	63
Tabla 12 Porcentaje de los compuestos deseados Bi, Fe y O.....	65
Tabla 13 Energía de banda prohibida en BiFeO_3	72
Tabla 14 Resultados de resistencias y resistividad características para el semiconductor BiFeO_3	75

RESUMEN

El presente trabajo de investigación muestra la caracterización óptica, eléctrica y fotovoltaica de polvos de Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), semiconductor con estructura tipo perovskita y grupo espacial $R3c$, con el propósito de reproducir el efecto fotovoltaico en un material multiferroico. La síntesis fue realizada por medio del método de combustión en solución empleando urea y glicina como combustibles sólidos.

Se analizó el material a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, logrando una mejor cristalinidad de los polvos de BiFeO_3 a 600°C . A través de la caracterización por difracción de rayos X (DRX), se observó que se obtuvo la fase BiFeO_3 pura; por espectroscopia de rayos X por dispersión en energía (EDS), se identificaron la presencia de todos los elementos que los componen Bi ($19.58 \pm 0.42\%$), Fe ($21.70 \pm 1.70\%$) y O ($58.72 \pm 1.28\%$) respectivamente como mejores resultados; mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se obtuvieron las imágenes microscópicas del material, que presentan un crecimiento de nanopartículas en forma elípticas y hexagonales en base al incremento de tratamiento térmico y por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se confirma la presencia de nanopartículas, con tamaños aproximadamente entre 40 - 100 nm. con distancias interplanares entre 1.71 - 2.64 Å. En la caracterización óptica, por medio de espectroscopia UV-Visible, se encontró la banda prohibida (Band Gap) en los polvos de BiFeO_3 en el rango de 2.14 – 2.48 eV, las cuales presentan una fuerte absorción de longitud de onda entre 400 – 525 nm de la luz visible. En la caracterización eléctrica para la curva densidad de corriente y voltaje (J-V) mostró una gráfica lineal donde se encontró un voltaje de circuito abierto $V_{OC} = 3,4 \text{ V}$, los valores de resistencia y resistividad obtenidos mediante el método de 4 puntas se encuentran en el rango de los semiconductores $10^8 - 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$., obteniendo como mejor resultado $\rho = 0.48 \times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$. El efecto fotovoltaico se midió mediante la adquisición de las características de corriente - intensidad bajo una iluminación de un láser con una longitud de onda de 405 nm. ($h\nu = 3.06 \text{ eV}$), generando una corriente de 0.2 nA.

ABSTRACT

This research paper shows the optical, electrical and photovoltaic characterization of Bismuth Ferrite powders (BiFeO_3), semiconductor with perovskite type structure and R3c space group, with the purpose of reproducing the photovoltaic effect in a multiferroic material. The synthesis was carried out by means of the combustion method using urea and glycine as solid fuels.

The material was analyzed at different heat treatment temperatures, achieving a better crystallinity of BiFeO_3 powders at 600 °C. Through characterization by X-ray diffraction (DRX), it was observed that the pure BiFeO_3 phase was obtained; by X-ray spectroscopy by energy dispersion (EDS), the presence of all the elements that compose them Bi ($19.58 \pm 0.42\%$), Fe ($21.70 \pm 1.70\%$) and O ($58.72 \pm 1.28\%$) respectively were identified as better results; by scanning electron microscopy (SEM), the microscopic images of the material were obtained, which show an elliptical and hexagonal nanoparticle growth based on the increase in heat treatment and by transmission electron microscopy (TEM) the presence of nanoparticles is confirmed, with sizes approximately between 40 - 100 nm. with inter-planar distances between 1.71 – 2.64 Å. In the optical characterization, by means of UV-Visible spectroscopy, the prohibited band (Band Gap) was found in the BiFeO_3 powders in the range of 2.14 - 2.48 eV, which have a strong wavelength absorption between 400 - 525 nm. of visible light. In the electrical characterization for the current density and voltage (J - V) curve, it showed a linear graph where an open circuit voltage $V_{OC} = 3.4 \text{ V}$ was found, the resistance and resistivity values obtained by the 4-point method are found in the range of semiconductors 10^8 and $10^{-3} \text{ } \Omega\cdot\text{cm.}$, obtaining the best result $\rho = 0.48 \times 10^6 \text{ } \Omega\cdot\text{cm.}$ The photovoltaic effect was measured by acquiring the current-intensity characteristics under a laser illumination with a wavelength of 405 nm. ($h\nu = 3.06 \text{ eV}$), generating a current of 0.2 nA.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los materiales ferroeléctricos destaca la ferrita de bismuto BiFeO_3 el cual es un compuesto inorgánico de estructura tipo perovskita con propiedades multiferroicas notables; el BiFeO_3 es prometedor debido a su banda prohibida relativamente estrecha en el rango de 2.2 – 2.7 eV en comparación con otros ferroeléctricos, esta banda puede ser reducida mediante impurificaciones adecuadas controladas en su síntesis; por consiguiente, se le ha catalogado como un ferroeléctrico favorable para aplicaciones fotovoltaicas y almacenamiento de energía (Rhaman et al., 2019).

El BiFeO_3 a temperatura ambiente presenta una estructura cristalina romboédrica, con grupo espacial $R3c$ ($\alpha\text{-BiFeO}_3$). Dicha fase presenta un comportamiento multiferroico: antiferromagnetismo y ferroelectricidad; presenta dos temperaturas de transición, la primera es de segundo orden a 370 °C (temperatura de Néel antiferromagnética), y la segunda, de primer orden, a 825 °C (Temperatura de Curie ferroeléctrica), asociada al cambio de fase de $\alpha\text{-BiFeO}_3$ a $\beta\text{-BiFeO}_3$. El cambio de fase viene acompañado por los cambios en las posiciones atómicas y una disminución de los parámetros de red, por lo que se esperan cambios significativos en sus órdenes ferromagnéticos y ferroeléctricos en referencia de su fase α (García, 2018).

Estos materiales presentan tres principales problemas al momento de ser obtenidos, los cuales impiden que estos funcionen de manera adecuada al momento de ser utilizados en diversos dispositivos. El mayor problema es la obtención del material puro, así como la poca densidad obtenida al momento de fabricar pastillas por prensado y por último una extensa fuga de corriente debido a la existencia de fases secundarias (Rojas, 2011).

Recientemente, la investigación del efecto fotovoltaico se ha reactivado con el descubrimiento del gran efecto de fotocorriente conmutable con respecto a la dirección de la polarización ferroeléctrica en BiFeO_3 como fase pura bajo iluminación con luz visible (Puli et al., 2014). La mayoría de los estudios fotovoltaicos y mecanismos propuestos en los polvos de BiFeO_3 se han centrado en la correlación de corriente-voltaje bajo una intensidad de luz constante. En este trabajo, se construyó un prototipo para medir la correlación entre

las respuestas fotovoltaicas y la intensidad de la iluminación en la configuración Ag / BiFeO₃ / Ag.

CAPÍTULO I: ASPECTOS GENERALES

1.1 Antecedentes

La ferrita de bismuto BiFeO_3 es un típico material multiferroico que se viene investigado hoy en día.

La perovskita BiFeO_3 fue sintetizado por primera vez por P. Royen y K. Swars (Royen & Swars, 1957) empleando el método conocido como mezclas de óxidos Bi_2O_3 y Fe_2O_3 a temperatura entre 700 y 800°C. Achenbach, James, & Gerson, (1967) indicaron un inconveniente de sintetizar BiFeO_3 en una sola fase, presentándose 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 vista de estas dificultades propusieron un nuevo método, el cual se basa en usar exceso de Bi_2O_3 con un tratamiento térmico a 750 °C, luego el exceso de Bi_2O_3 separarlo mediante lavados consecutivos utilizando ácido nítrico HNO_3 .

La estructura cristalina del BiFeO_3 fue presentada en por vez primera en 1969 por Michel y Moreau (Michel, Moreau, Achenbach, Gerson, & James, 1969); en la cual su estructura y propiedades fueron estudiados experimentalmente para policristalinos mediante difracción de rayos X.

Ortiz (2012) en su tesis de maestría reportó síntesis de nanopartículas de BiFeO_3 de tamaños promedio entre 22 y 26 nm, utilizando el método combustión con tres especies orgánicas: citrato de sodio, ácido tartárico y glicina. Un logro importante documentado en esta tesis, es que determinó que las nanopartículas de BiFeO_3 exhiben una transición electrónica directa, (el valor correspondiente de la brecha energética es 2.27 eV) y una transición electrónica indirecta ($2.04 \pm E_{\text{fonón}}$).

Peñalva (2018) en su tesis de maestría “síntesis por el método de combustión en solución y caracterización del BiFeO_3 ”. Reportó la medida de la partícula del BiFeO_3 por la ecuación de Scherrer de 27 nm con un tratamiento térmico a 500°C, mientras que la banda prohibida en transición directa fue de 2.2 eV. Se obtuvo la fase pura y la estructura cristianizada luego del tratamiento térmico (Peñalva, 2018).

1.2 Planteamiento del problema

¿En qué medida cambiarán las características ópticas, eléctricas y fotovoltaicas de las nanopartículas de ferrita de bismuto (α -BiFeO₃) mediante su síntesis por combustión y a diferentes temperaturas de tratamiento térmico?

1.3 Formulación de los objetivos

1.3.1 Objetivo general

Caracterizar ópticamente, eléctricamente y medir propiedades fotovoltaicas en nanopartículas de ferrita de bismuto (α -BiFeO₃), producido por combustión en solución.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar polvos cerámicos de BiFeO₃ mediante el método de combustión por solución.
- Realizar tratamiento térmico a los polvos cerámicos de BiFeO₃ variando las rampas de cocción a 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600°C y 700 °C.
- Caracterizar estructuralmente las muestras a través de difracción de rayos X (DRX)
- Analizar la morfología y cuantificar el Bi, Fe y O de las muestras en polvo de BiFeO₃, a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X por dispersión en energía (EDS).
- Analizar la estructura cristalina, planos cristalinos y morfología de las muestras en polvo de BiFeO₃, mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

- Caracterizar ópticamente las muestras en polvo de BiFeO_3 , mediante la técnica de reflectancia difusa por espectroscopia de (UV-Visible).
- Determinar la banda prohibida (band gap), mediante la relación entre la función de Kubelka-Munk $F(R)$ y la ecuación de Tauc para las diferentes muestras en polvo de BiFeO_3 .
- Calcular la resistividad del BiFeO_3 , mediante el método de cuatro puntas.
- Estudiar el comportamiento fotovoltaico del BiFeO_3 por el método de fotoconductividad.

1.4 Justificación

Para superar la crisis energética para las generaciones futuras, se necesitan candidatos nuevos, limpios, renovables y de bajo costo para aplicaciones de energía verde. La industria solar está considerada como una fuente esenciales en energías renovables, por su área de distribución limpia y libre de contaminación (Chen et al., 2019).

Se sabe que las celdas solares fundamentan su actividad en el efecto fotovoltaico, es decir, en la conversión directa de la radiación solar en corriente eléctrica. En 1946 J. Starkiewicz reportó por primera vez a diferencia del efecto fotovoltaico observado en una unión p-n de semiconductores, el efecto fotovoltaico en ferroeléctricos no requiere de una heterounión para la separación de electrones-huecos, por ello la fotocorriente y el fotovoltaje producidos se pueden observar en todo el material puro.

Dentro de los materiales ferroeléctricos destaca la ferrita de bismuto BiFeO_3 debido a su banda relativamente estrecha 2.2 -2.7 eV en comparación con otros ferroeléctricos. Los materiales multiferroicos se han estado estudiando cada vez más para aplicaciones en conversión de energía solar debido a su mecanismo eficiente de separación de cargas, basado en su polarización y en la posibilidad de obtener fotovoltajes superiores correspondientes a su brecha de energía que, en principio, pueden llegar a eficiencias de conversión de energía

por encima del límite, 33.7 % válido para celdas solares de silicio y similares (Martínez, 2019). El desarrollo de la investigación se centra en buscar mecanismos para mejorar su propiedad óptica, eléctrica y fotovoltaica mediante la síntesis de combustión y diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

Este capítulo proporciona una breve introducción a los conceptos claves en el desarrollo e investigación de los fenómenos observados en un material multiferroico, particularmente, lo que ocurren en la ferrita de bismuto BiFeO_3 que tienen que ver con cambios en sus propiedades ópticas, eléctricas y fotovoltaica al ser sometidos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico y a la iluminación en su rango de absorción intrínseca.

2.1 Estructura perovskita

En 1939, se bautizó al mineral CaTiO_3 como perovskita, en homenaje al ruso Lev Aleksevich Von Perovski. La fama de las perovskitas es dada por la versatilidad que presenta al combinar un catión voluminoso A y un catión más pequeño B, junto con un anión adecuado, X, de un halógeno u oxígeno para formar un compuesto con proporción ABX_3 (Martínez, 2019).

El óxido de perovskita tiene una fórmula estructural de ABO_3 , en el que A es un catión grande como Bi^{3+} , Ba^{2+} o Pb^{2+} , y B es un catión de tamaño mediano como Fe^{3+} , Ti^{4+} o Zr^{4+} . Estos cationes están ubicados en cajas formadas por una red de aniones de oxígeno (ver figura 1).

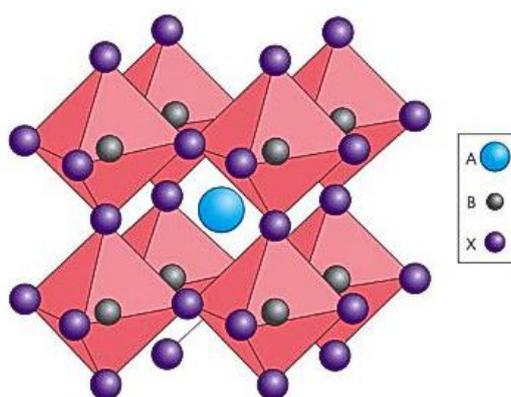


Figura 1. Estructura cristalina de perovskita (Green, Ho-Baillie, & Snaith, 2014)

La variación entre los tamaños del catión A y B puede producir una pérdida de simetría y pasar de una estructura cúbica a una no centrosimétrica. El desbalance, producto de los cationes A y B, facilita el desplazamiento de los iones centrales y la inclinación de los

octaedros, produciendo distorsiones en la estructura de las perovskitas. Cuando el tamaño del catión A disminuye, se producen inclinaciones octaédricas que minimizan el volumen de coordinación del mismo sitio, así el ángulo formado entre los enlaces B-O-B es diferente de 180° y conducen a una estructura romboédrica y consecutivamente a una ortorrómbica. Si por el contrario el tamaño del sitio A se incrementa, en lugar de la inclinación octaédrica, el catión produce una distorsión que minimiza la energía total, que generalmente conduce a una estructura tetragonal (ver figura 2) (Ramanathan, 2010).

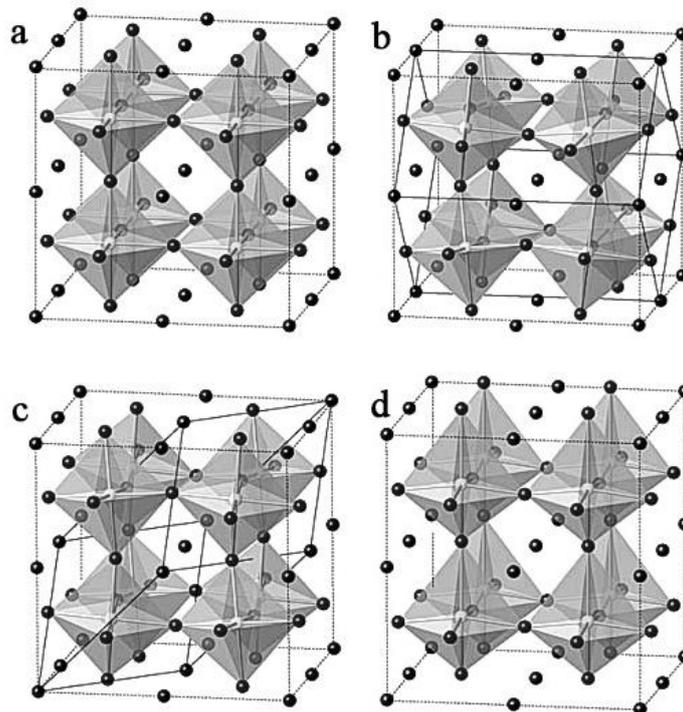


Figura 2. Cuatro representaciones de la estructura de perovskita como células pseudocúbicas 2x2x2. (a) Pm3m (cúbico), (b) Pbnm (ortorrómbico). (c) R3c (romboédrico), (d) P4mm (tetragonal) (Ramanathan, 2010)

2.2 Materiales multiferroicos

El término multiferroicos fue introducido por H. Schmid en 1994. Se conocen como materiales multiferroicos cuando presentan dos o más propiedades “ferroicos” ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad (Spaldin & Fiebig, 2005).

Estos materiales son extremadamente importantes para aplicaciones tecnológicas porque el acoplamiento entre las ferro-fases y las propiedades piezo-elásticas facilita un control directo de las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas a través de la tensión mecánica

aplicada externamente. Además, existen efectos inversos, en los que los campos magnéticos y eléctricos aplicados externamente pueden modificar la forma del material induciendo una tensión mecánica (Vopson, 2015)

Este complejo acoplamiento entre polarización eléctrica - campo eléctrico - deformación, magnetización – campo magnético - deformación y tensión – deformación – polarización - magnetización eléctrica se ilustra gráficamente en la figura 3.

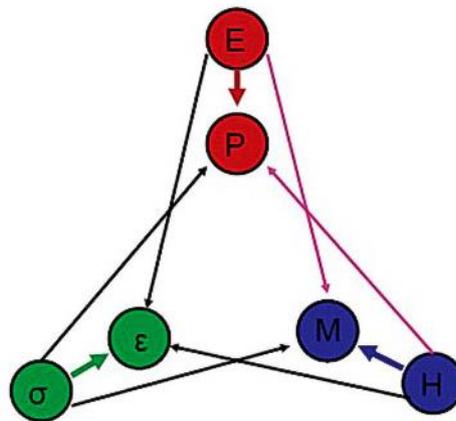


Figura 3. Posibles acoplamientos cruzados en multiferroicos. E - campo eléctrico; P - polarización eléctrica; σ - tensión mecánica aplicada; ϵ - deformación; H - campo magnético; M – magnetización (Vopson, 2015).

Dentro de las posibles aplicaciones de los materiales multiferroicos tenemos:

- Sensores de campo magnético AC / DC
- Resonadores de microondas multiferroicos sintonizados eléctricamente
- Desplazador de fase de microondas multiferroico
- Línea de retardo de señal de microondas multiferroica
- Cabezas de lectura de grabación magnética multiferroica
- Memorias de acceso aleatorio multiferroico y memorias multiestado
- Células solares fotovoltaicas multiferroicas
- Multiferroicos para la recolección de energía térmica.
- Giradores Multiferroicos
- Multiferroicos para enfriamiento de estado sólido: el efecto multicalorico

2.3 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad fue descubierta en 1921, la cual también es llamada electricidad de Seignette o de Rochelle que fue el primer material encontrado con propiedades ferroeléctricas (Rojas, 2011, p.12). La ferroelectricidad es una característica de ciertos materiales que tienen una polarización eléctrica espontánea resultante de la alineación de dipolos, que puede revertirse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, esto se presenta en los materiales ferroeléctricos por debajo de la temperatura de Curie (T_C) (Martínez, 2019).

Una característica microscópica que guía a la ferroelectricidad es la asimetría en la carga, comparada con asimetría en los materiales ferromagnéticos, que es la asimetría del espín. Para que un material pueda tener una polarización eléctrica espontánea debe tener un arreglo no-centrosimétrico de los iones y electrones constituyentes. Cabe mencionar que un arreglo permanente no-centrosimétrico de iones no es suficiente; algunas estructuras no-centrosimétricas como la estructura wurtzita, no permite la ferroelectricidad, ya que no experimenta un intercambio de polarización a campos eléctricos experimentales conocidos. La estructura no-centrosimétrica se alcanza al mover ya sea el catión A o el catión B de la posición central de los aniones de oxígeno, y la polarización espontánea se deriva principalmente del momento de dipolo eléctrico formado por el cambio. Si los enlaces en una estructura ideal cúbica perovskita fuera totalmente iónica, y los radios iónicos fueran del tamaño correcto para asegurar el empaquetamiento ideal, entonces la estructura permanecería centrosimétrica y no sería ferroeléctrica.

Los ferroeléctricos en demasía estudiados y utilizados el día de hoy son los óxidos con estructura cúbica tipo perovskita ABO_3 . La ferroelectricidad se origina en el sitio A de la red cristalina de la perovskita, por el ejemplo en el $BiFeO_3$ el orden ferroeléctrico se origina en el par de electrones solitarios de Bi^{3+} (Gumiel, 2018). La ferroelectricidad a menudo se asocia con materiales con cationes de metales de transición d^0 en coordinación octaédrica, y con cationes con pares de electrones solitarios, como Pb^{2+} o Bi^{3+} . Los iones d^0 tienden a tener un carácter más covalente en su unión, lo que puede conducir a geometrías de coordinación asimétricas que favorecen el desarrollo de una polarización espontánea. Los pares de electrones solitarios también pueden producir distorsiones estructurales que favorecen la ferroelectricidad (Safari & Akdogan, 2008) .

Los dos estados entre los que se produce la conmutación aplicando un campo externo se presentan en la figura 4 para el caso de la estructura perovskita (García, 2010). Tienen un momento dipolar eléctrico incluso en carencia de campo eléctrico externo.

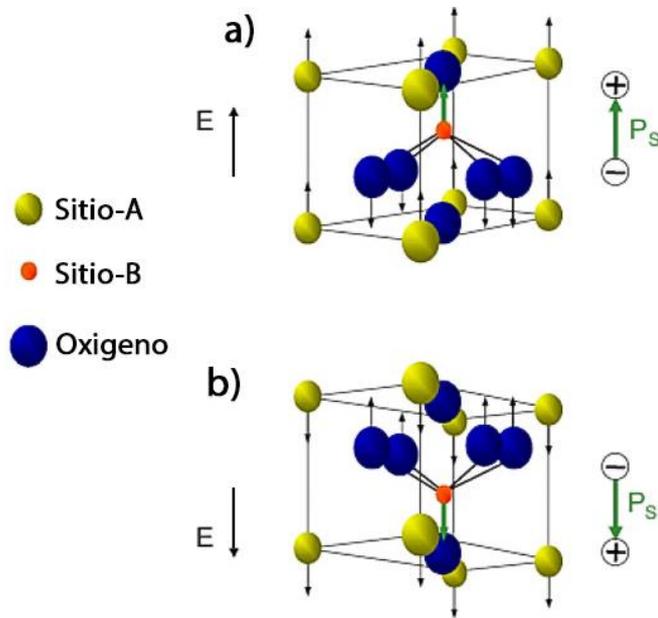


Figura 4. Ilustración de los estados de polarización en un perovskita (García, 2010)

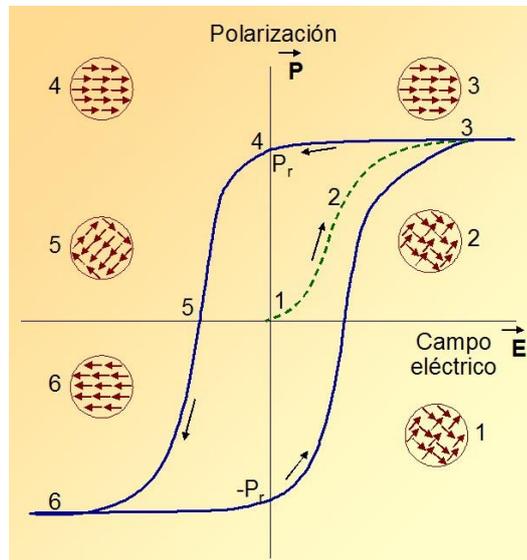


Figura 5. Ciclo de conmutación de polarización (Martínez, 2019)

En la figura 5, se observa el proceso de conmutación de polarización al aplicar campo eléctrico externo a un material ferroeléctrico. 1) Indica los dominios ordenados aleatoriamente, 2) proceso de ordenamiento de los dominios ferroeléctricos, 3) polarización

de saturación, equivalente a tomar todos los dominios en una sola dirección, 4) polarización remanente de un ferroeléctrico, 5) y 6) describen el proceso inverso de la polarización (Martínez, 2019). Los ferroeléctricos presentan una polarización eléctrica resultante, producto del ordenamiento de sus dominios ferroeléctricos al aplicarse campo eléctrico, manteniéndose una polarización remanente P_r (polarización espontánea en ausencia del campo externo).

En la figura 6 se presentan el comportamiento de los dipolos, el cual son átomos o grupos de átomos en los que el centro de masa de las densidades de carga positiva δ^+ y carga negativa δ^- están separados uno respecto del otro. En los materiales ferroeléctricos cuando se aplica un campo externo los dipolos se ordenan en la misma dirección y sentido del campo. Al retirar el campo eléctrico del material ferroeléctrico esta retiene una polarización neta (Rueda & Sánchez, 2019).

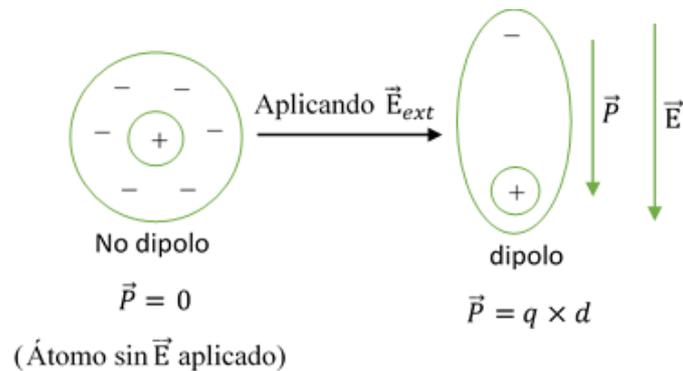


Figura 6. Dipolos y comportamiento de $\vec{E}_{externos}$ (Elaboración propia)

2.4 Semiconductores

Poseen una resistividad a temperatura ambiente en el rango de 10^{-12} a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, fuertemente dependiente de la temperatura, son aquellos que dan lugar al paso de la corriente en un sentido y no en el otro (De la Peña, 2015). De acuerdo con la disposición atómica los sólidos (semiconductores) se clasifican en (ver figura 7):

- Amorfo: No existe orden a largo alcance.

- Policristalino: Totalmente ordenados en segmentos
- Cristalino: Los átomos en el sólido forman un conjunto totalmente ordenado.

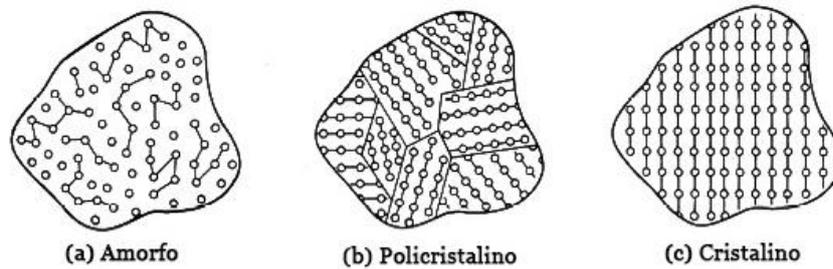


Figura 7. Clasificación general de los sólidos basada en el grado de orden atómico: (a) amorfo, (b) policristalino y (c) cristalino (Aedo, n.d.).

2.4.1 Teoría de bandas en semiconductores

Esta teoría se basa en la teoría de orbitales moleculares. Para formar un sólido los átomos se unen unos con otros, estas se van agrupando de manera ordenada creando una red cristalina. Por la vecindad de los átomos entre sí, se ven afectados las órbitas en las que se encuentran los electrones de cada átomo. Estas órbitas se solapan entre sí, surgiendo la aparición de bandas continuas en las que se pueden encontrar los electrones las cuales se les llaman bandas de energía o banda prohibida (Pruneda, 2012) (ver figura 8).

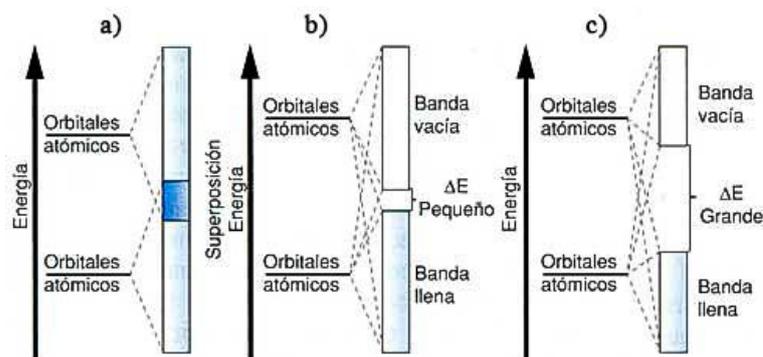


Figura 8. Diagramas de bandas de energía a) Metales, b) Semiconductores y c) (Química, 2016).

Por lo tanto se llama banda prohibida E_g a la separación entre la energía de la banda de conducción más baja y la banda de valencia más alta, que es uno de los resultados más importantes en la física de los semiconductores (López & Gómez, 2012).

“Banda de Valencia: Es la banda de orbitales de electrones de los que estos pueden saltar, está relacionado con los electrones de valencia. no participan en la conducción de la corriente eléctrica” (Pruneda, 2012, p.16).

“Banda de conducción: Es la banda de orbitales de electrones libres, tienen suficiente energía para moverse fácilmente. Este movimiento de electrones crea una corriente eléctrica” (Pruneda, 2012, p.16).

Para que ocurra el salto de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, estas requieren una cantidad mínima de energía específica para el salto (Abdullahi et al., 2016). En la figura 9 se presenta el proceso de la emisión de un fotón con energía igual a la banda prohibida (E_g).

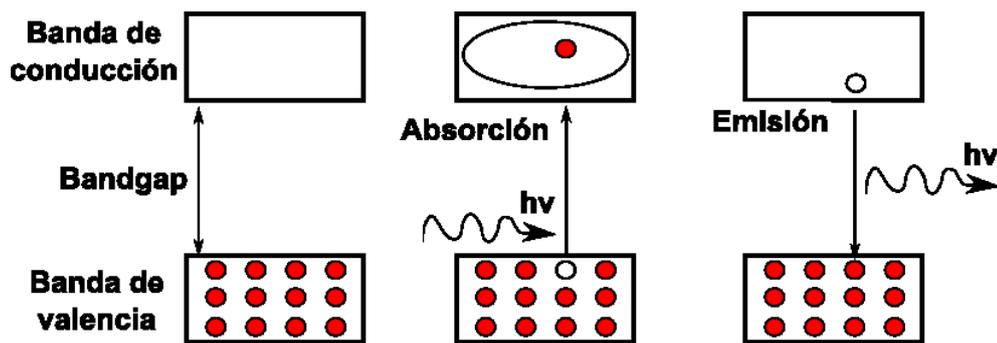


Figura 9. Emisión de un fotón después de una excitación electrónica (Portela, 2014)

Los semiconductores que se emplean en células fotovoltaicas, son aquellos que tienen una banda prohibida (E_g) en el rango de 1.4 - 2.2 eV (Portela, 2014).

2.4.2 Semiconductores intrínsecos

Se considera a los semiconductores en estado puro, es decir no contiene impurezas, así como el BiFeO_3 . Para el caso de semiconductores intrínsecos el número de electrones en la banda de conducción (n) e igual al número de agujeros en la banda de valencia (p) (De la Peña, 2015).

Calculando la concentración de (n) y (p)

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_c(E) f(E, T) dE$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} D_v(E) [1 - f(E, T)] dE$$

En donde $D_c(E)$ y $D_v(E)$ son las densidades de estado (ver figura 10).

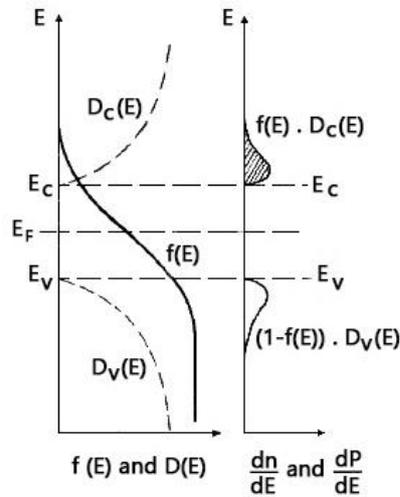


Figura 10. Densidad de estados y distribución de Fermi Dirac para un semiconductor intrínseco (De la Peña, 2015)

En la aproximación parabólica ($m^* = cte.$) se tiene que:

$$D(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} E^{1/2}$$

– Para el caso de las bandas de conducción y de valencia se tiene

$$D_c(E) = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (E - E_c)^{1/2}$$

$$D_v(E) = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (E_v - E)^{1/2}$$

Donde: $D_c(E) = 0 \forall E_v < E < E_c$

- Para el caso de electrones, tenemos:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_c(E) f(E, T) dE$$

$$\forall D_c(E) = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_c)^{1/2} \quad \& \quad f(E, T) \approx \exp\left[-\frac{E - E_F}{k_B T}\right]$$

$$n = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} e^{E_F/k_B T} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE$$

Realizando el siguiente cambio de variable $x_c = (E - E_c)/k_B T$, se tiene:

$$n = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (k_B T)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right] \int_0^{\infty} x_c^{1/2} e^{-x_c} dx_c$$

$$n = 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right] \quad \forall E_c > E_F$$

- Para huecos, de manera similar:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} D_v(E) [1 - f(E, T)] dE$$

$$\forall D_v(E) = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E_v - E)^{1/2} \quad \& \quad 1 - f(E, T) \approx \exp\left[\frac{E - E_F}{k_B T}\right]$$

$$p = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} e^{E_F/k_B T} \int_{E_v}^{\infty} (E_v - E)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE$$

Proponiendo, de igual manera, un cambio de variable: $x_v = (E_v - E)/k_B T$, se tiene

$$p = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (k_B T)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right] \int_0^{\infty} x_v^{1/2} e^{-x_v} dx_v$$

$$p = 2 \left(\frac{m_p^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{E_F - E_v}{k_B T} \right] \quad \forall E_v < E_F$$

De los resultados para la concentración de portadores de carga,

$$n = 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{E_c - E_F}{k_B T} \right]$$

$$p = 2 \left(\frac{m_p^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{E_F - E_v}{k_B T} \right]$$

se observa que tanto en n como en p es necesario conocer E_F , sin embargo, si calculamos el producto np :

$$np = \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} e^{E_g/k_B T} \quad \forall E_g = E_c - E_v$$

Se obtiene una función independiente del nivel de Fermi. Además, se observa que al ser el semiconductor caracterizado por E_g , m_n^* y m_p^* , se puede conocer la variación de np en función de T . Para el caso de semiconductores intrínsecos, $n = p$.

$$n_i = p_i = \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \times (m_n^* m_p^*)^{3/4} e^{E_g/2k_B T}$$

Si se conoce n_i , p_i es posible calcular E_F a una temperatura dada, tal que se mantenga la neutralidad de carga $n_i = p_i$,

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right)$$

2.5 Borde de absorción óptica

La banda prohibida (E_g) es una característica fundamental de la estructura electrónica de los materiales y, con frecuencia, determina sus aplicaciones potenciales. El valor de E_g

puede verse notablemente influido por la ruta de síntesis y / o el método de procesamiento al igual que otras propiedades físicas-químicas de los materiales.

Por lo tanto, la determinación precisa de su valor es una preocupación en la ciencia e ingeniería de materiales. En este sentido, las técnicas de caracterización óptica en combinación con el conocido método Tauc es, con mucho, el procedimiento más utilizado para determinar el E_g de los materiales. El método Tauc se basa en la relación entre E_g y el coeficiente de absorción óptica α , de acuerdo con la ecuación.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde:

α : Coeficiente de absorción electrónica del material

h : Constante de Plack

ν : Frecuencia del fotón

E_g : Banda prohibida (eV)

n : 2 o 1/2 para transiciones electrónica indirectas y directas, respectivamente. Este valor depende de la naturaleza del material, ya sea cristalino o amorfo.

2.5.1 Absorción en semiconductores cristalinos

En la banda prohibida de semiconductores cristalinos pueden suceder dos tipos de transiciones ópticas directa o indirecta. En ambos casos un fotón absorbido por un electrón en la banda de valencia atraviesa la banda de energía prohibida y se ubica en un estado de la banda de conducción, esto significa que podemos tener una transición vertical, por lo que podemos involucrar solo un electrón o un agujero y un fotón. Para las transiciones indirectas, además de la absorción de un fotón, se produce el intercambio de un fonón de la red, cambiando el vector de onda del electrón (Pascual, 1991).

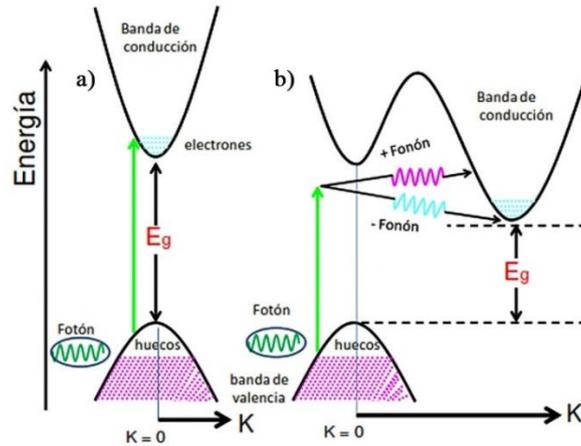


Figura 11. Tipos de transiciones electrónicas que ocurren en los semiconductores cristalinos: a) Transición directa o ancho de banda prohibida directo, b) transición indirecta o ancho de banda prohibida indirecto (Ortiz, 2012).

Si se desprecia la formación de un excitón (interacción electrón-hueco), la configuración del coeficiente de absorción (α) en función de la energía de los fotones ($h\nu$) es función de la dependencia con la energía de la densidad de estados $N(E)$ en las bandas que contienen los estados inicial y final (Cardona, 2014).

- Para bandas parabólicas simples ($N(E) \propto e^{1/2}$) y transiciones directas:

$$\alpha n_0 h\nu \propto (h\nu - E_0)^n$$

Donde:

n : 0.5

E_0 : Brecha óptica

n_0 : Índice de refracción.

- Transiciones indirectas:

$$\alpha n_0 h\nu = \frac{(h\nu - E_0 + h\nu_{ph})^n}{e^{\left(\frac{h\nu_{ph}}{kT}\right)} - 1} + \frac{(h\nu - E_0 + h\nu_{ph})^n}{1 - e^{\left(\frac{h\nu_{ph}}{kT}\right)}}$$

Ambos términos representan las contribuciones de las transiciones que comportan la absorción y la emisión de fonones, respectivamente, y tienen diferentes coeficientes de proporcionalidad y dependencia con la temperatura, donde n es igual a 2.

Los materiales semiconductores pueden tener un intervalo de banda directo o indirecto (permitido o prohibido) dependiendo de sus estructuras cristalinas que resulten de las condiciones preparativas. Por lo general, y según Tauc, es directo si el material es cristalino e indirecto si el material no es cristalino. Pero el mismo material puede tener ambos si tiene una naturaleza policristalina (Pascual, 1991).

Entonces, la gran conclusión aquí es que la absorción en los semiconductores indirectos es más débil que en los semiconductores de banda prohibida directa. Entonces, también podemos hablar sobre lo que determina la absorción. La absorción está determinada por la brecha de banda umbral de energía. Si tengo un semiconductor de banda muy pequeña, voy a tener mucha absorción en todas las energías. Pero si tengo un semiconductor de banda muy grande, tendré que esperar hasta que pueda excitar esas energías.

El análisis de los resultados experimentales y teórica del borde de absorción de un semiconductor cristalino permite distinguir entre dos clases de transiciones ópticas (directas e indirectas). Para ambas transiciones (directa e indirecta), el borde de absorción es pronunciado (ver figura 12).

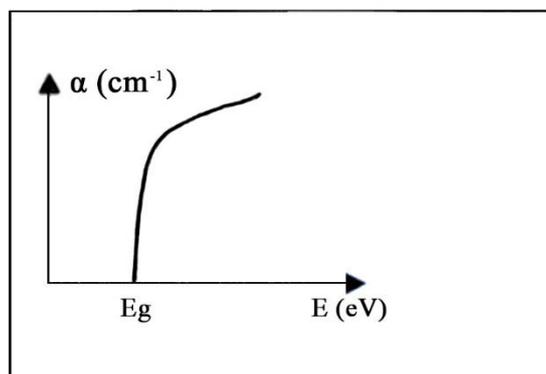


Figura 12. Coeficiente de absorción α de un semiconductor cristalino en función de la energía (Fernandez, 2000, p.6)

En contraste a un semiconductor cristalino, el borde de absorción óptica en un semiconductor amorfo es difícil de definir experimentalmente, ya que hay a menudo una variación amplia en el pronunciamiento del borde (ver figura 13).

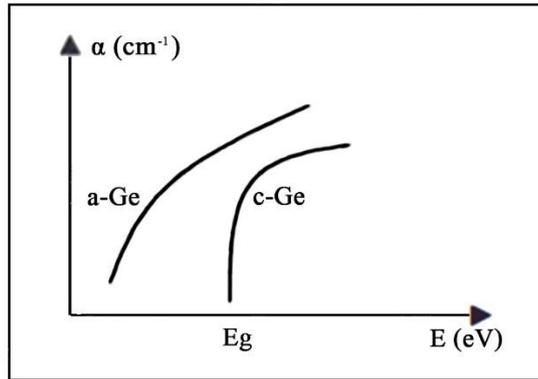


Figura 13. Coeficiente de absorción para el Germanio (Ge) amorfo y Cristalino (Fernandez, 2000, p.7)

2.6 Método de reflectancia difusa (Kubelka Munk)

Originalmente, la teoría describe el comportamiento de la luz que viaja dentro de una muestra de dispersión de luz y el sistema de ecuaciones planteado fue el siguiente:

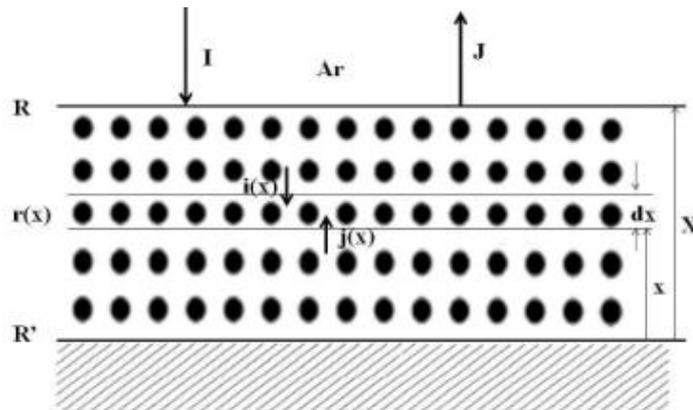
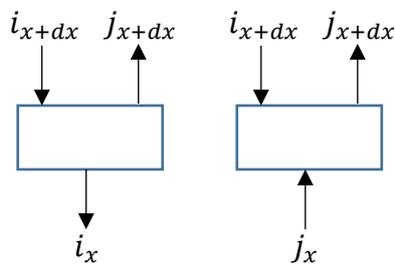


Figura 14. Camino de la luz para el modelo de Kubelka-Munk en función de la coordenada x (Lazo, 2014).



$$i_x = i_{x+dx} - i_{x+dx} \cdot (S + K) \cdot dx + j_x \cdot S \cdot dx$$

$$j_x = j_{x+dx} - j_x \cdot (S + K) \cdot dx + i_x \cdot S \cdot dx$$

$$i_{x+dx} > i_x$$

$$0 > i_x - i_{x+dx} = -\Delta i_x$$

$$j_x > j_{x+dx}$$

$$j_x - j_{x+dx} > 0 = \Delta j_x$$

Donde i_x es el flujo descendente de energía en la posición x e i_{x+dx} en la posición $x+dx$. Con el flujo ascendente j , la notación es equivalente. K y S son los ya mencionados coeficientes de absorción y de scattering, respectivamente.

$$-\Delta i_x = -i_{x+dx} \cdot (S + K) \cdot dx + j_x \cdot S \cdot dx$$

$$\Delta j_x = -j_x \cdot (S + K) \cdot dx + i_x \cdot S \cdot dx$$

Aquí i y j son las intensidades de la luz que viaja dentro de la muestra hacia sus superficies no iluminadas e iluminadas, respectivamente; dx es la parte diferencial a lo largo del camino de la luz; S y K son los coeficientes de dispersión y absorción, respectivamente. La teoría de Kubelka-Munk es válida para un tamaño de partícula que es comparable o más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente y reflectancia difusa ya no permite las contribuciones secundarias de reflexión, refracción y difracción (Abdullahi et al., 2016).

Cuando el grosor de la muestra está en la limitación relevante, entonces no tiene influencia en la reflectancia. Por lo tanto, la función de Kubelka-Munk en cualquier longitud de onda se puede escribir como:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 * R_\infty} = \frac{K}{S}$$

Donde R_∞ es la reflectancia difusa y $F(R_\infty)$ se llama función Kubelka-Munk.

En la estructura de la banda parabólica, el E_g y el coeficiente de absorción están relacionados a través de la conocida relación Tauc (Joshi, Saxena, Mangal, Mishra, & Sharma, 2003). La relación de Tauc para un material viene dada por la expresión:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal, ν es la frecuencia de la luz y A es la constante de proporcionalidad, n se toma igual a $1/2$ para los materiales de banda prohibida directa y 2 para los materiales de banda prohibida indirecta (Ramachandran, Dixit, Naik, Lawes, & Rao, 2010). Cuando la radiación incidente se dispersa de manera perfectamente difusa, el coeficiente de absorción K se vuelve igual a 2α . En este caso, considerando el coeficiente de dispersión S como constante con respecto a la longitud de onda, la función Kubelka Munk será proporcional al coeficiente de absorción α , por lo tanto, se obtiene la siguiente expresión:

$$F(R_\infty)h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

2.7 El efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico incluye dos procesos básicos: (1) generación de pares de electrones (e-h) por absorción de fotones, y (2) separación de electrones y orificios fotogenerados para formar un flujo de corriente eléctrica neta (Fan, Yao, & Wang, 2014).

El inicio del efecto fotovoltaico se dio en el año de 1839, cuando el físico francés Alexander Edmond Becquerel, observó que una pila electrolítica sufría un incremento de corriente al exponer uno de sus electrodos a la luz. A partir de ello una gran cantidad de científicos abordaron el tema, uno de ellos fue el Ingeniero Willoughby Smith quien, en el año de 1873, dio los primeros pasos en la identificación del efecto fotovoltaico en el selenio. Tres años más tarde se produjo la primera celda de selenio (Würfel, 2009), estos trabajos eran experimentales y no existía una explicación clara de cómo ocurría el fenómeno. Fue hasta 1904 cuando Einstein publicó sus notas sobre el efecto fotoeléctrico, sentando con ello las bases para la comprensión del efecto fotovoltaico.

Otro impulso importante se dio en el año de 1954 cuando Fuller y Pearson de los laboratorios Bell produjeron la primera celda fotovoltaica de silicio (Chapin, Fuller, & Pearson, 1954); a partir de ese momento las aplicaciones fueron exclusivas de la industria naval y aeroespacial debido a los altos costos de producción de un sistema fotovoltaico.

Al estudiar las generaciones de sistemas fotovoltaicos existentes encontramos los siguientes enfoques: en la primera generación (ver figura 15), los sistemas fotovoltaicos están conformados por el semiconductor de silicio dispuesto en unión p-n. Esta generación es la más utilizada por ser la más estudiada, pero por otro lado, no pueden superar el límite teórico de 33 % de eficiencia para una sola unión p-n (Shockley & Queisser, 1961).

A partir de esta problemática surgieron los sistemas fotovoltaicos de segunda generación, el cual representan una innovación en cuanto a las técnicas de depósito se refiere; alternativas tales como el depósito químico en fase vapor y por erosión iónica. Esto produjo introducir investigaciones con numerosos materiales como el arseniuro de galio (GaAs), telururo de cadmio (CdTe), sulfuros, seleniuros, etc. Las películas de GaAs produjeron altas eficiencias por encima del 37 %. Con las nuevas técnicas empleadas para realizar películas delgadas se inició la era de los dispositivos fotovoltaicos planos y muy ligeros o flexibles, pero de altos costos (Martínez, 2019, p.2)

Recientemente se encuentran en surgimiento los sistemas fotovoltaicos de tercera generación, donde la eficiencia permitida (figura 15) se propone desde 30 % hasta 60 % con la ventaja que el uso de materiales y fabricación de estas son a bajo costo (Green, 2001), donde, además, se implementan nuevos materiales monocristalinos que se distinguen por sobrepasar los límites teóricos de conversión establecidos. Dentro de éstos, se encuentran los materiales no centrosimétricos, y en particular los materiales ferroeléctricos que desde el punto de vista fotovoltaico presentan fenómenos novedosos, asociado a la producción de voltajes por arriba de la banda prohibida.

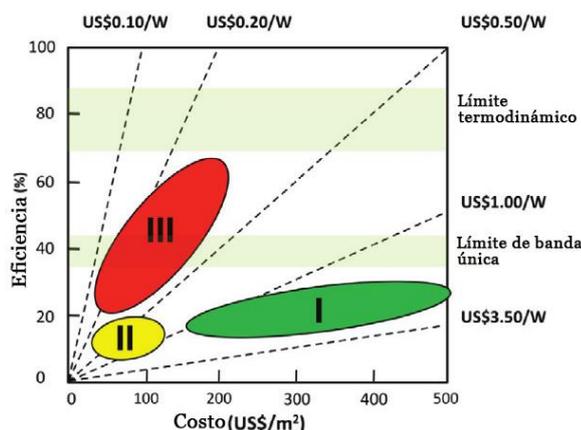


Figura 15. Eficiencia y costo para la primera (I), segunda (II) y tercera generación (III) en tecnologías fotovoltaicas (I silicio monocristalino y amorfo, II películas delgadas y III nuevos materiales de alta eficiencia) (Green, 2001).

La no centrosimetría en la celda unitaria podría ser la razón del efecto fotovoltaico en los materiales ferroeléctricos, lo que da lugar a asimetrías en los procesos de excitación, relajación y dispersión de electrones.

En las células solares semiconductoras de unión (p-n) convencionales, los fotones con una energía superior al valor del intervalo de banda se absorben para producir pares (e-h), y luego los pares se separan por el campo eléctrico incorporado que existe solo en la unión (p-n) (Goetzberger, Hebling, & Schock, 2003). Por lo tanto, estas células solares tienen los siguientes inconvenientes: (1) el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) está limitado por el intervalo de banda del semiconductor que absorbe la luz; (2) los electrones y agujeros fotogenerados no se pueden separar de manera efectiva, lo que puede provocar una pequeña corriente de cortocircuito (J_{SC}); (3) su eficiencia de conversión de potencia (PCE) está limitada por el límite de Shockley-Queisser, que impide que cualquier célula solar de unión p-n convierta más del 33,7% de la luz incidente (Tan et al., 2016). Sin embargo, completamente diferente de los efectos fotovoltaicos de unión p-n tradicionales, para los efectos fotovoltaicos ferroeléctricos (FE), los pares fotogenerados electrones - huecos se pueden separar por el campo eléctrico incorporado que surge de la polarización remanente de la ferroeléctrica, como se muestra en la figura 16 y, por lo tanto, el (V_{OC}) no está limitado por el intervalo de banda del material ferroeléctrico (X. Yang et al., 2012). Además, la polarización remanente inducida por el campo eléctrico incorporado se encuentra en toda la región del ferroeléctrico, lo cual es muy útil para la separación de pares de electrones - huecos, por lo que puede dar lugar a una gran fotocorriente, y la dirección de la fotocorriente

puede cambiarse cambiando la dirección de polarización espontánea del material ferroeléctrico. Todos estos proporcionan un gran potencial para desarrollar dispositivos fotovoltaicos con altas eficiencias de conversión de energía y características únicas. Además, los materiales ferroeléctricos son económicos, abundantes y estables, lo cual es muy beneficioso para los dispositivos fotovoltaicos (Liu, Wang, Chen, & Xiao, 2016).

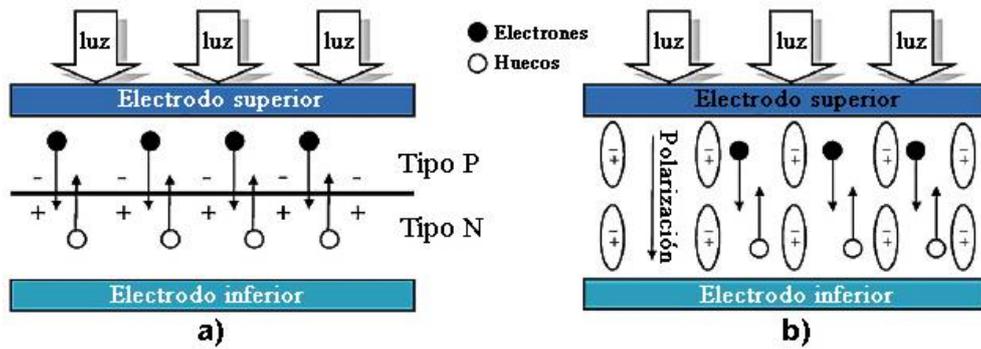


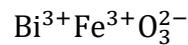
Figura 16. Ilustración esquemática del principio de funcionamiento de (a) dispositivos fotovoltaicos de unión p-n y (b) dispositivos fotovoltaicos ferroeléctricos (Chen et al., 2019)

“Hasta la fecha, se ha realizado una gran cantidad de trabajo sobre el efecto fotovoltaico en los materiales ferroeléctricos (como BaTiO_3 , LiNbO_3)” (Jiang, Cai, Lin, & Fu, 2013). Sin embargo, la brecha de banda de los materiales ferroeléctricos suele ser grande ($> 3 \text{ eV}$), lo que resulta en una absorción deficiente de la luz visible y, por lo tanto, las eficiencias de conversión de energía de los dispositivos fotovoltaicos ferroeléctricos han sido aún demasiado bajas para aplicaciones prácticas. En general, los óxidos ferroeléctricos comunes con estructura de perovskita tipo ABO_3 exhiben espacios de banda ancha. Por lo tanto, para lograr dispositivos fotovoltaicos ferroeléctricos con alta eficiencia de conversión, es urgente desarrollar nuevos materiales ferroeléctricos con una banda estrecha y una gran polarización remanente. Actualmente, el BiFeO_3 ha atraído un considerable interés debido a su orden ferroeléctrico y magnético de alta temperatura y se ha utilizado ampliamente en memoria de acceso aleatorio magnetoeléctrico, sensor y actuador, uniones de túnel ferroeléctrico, memoria de acceso aleatorio basado en ferroeléctrico no volátil, etc. (Wu, Fan, Xiao, Zhu, & Wang, 2016). En informes muy recientes, algunos informes han indicado que los materiales BiFeO_3 tienen no solo una gran polarización remanente $\approx 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sino también una brecha de banda estrecha en el rango $2.2 - 2.7 \text{ eV}$. (Chen et al., 2019). Por lo tanto, en comparación con ferroeléctricos como el BaTiO_3 , LiNbO_3 , etc. Los materiales BiFeO_3 son más adecuados para desarrollar dispositivos fotovoltaicos ferroeléctricos con

alta eficiencia de conversión de potencia y se ha informado mucho trabajo sobre los efectos fotovoltaicos en BiFeO_3 .

2.8 Ferrita de bismuto (BiFeO_3)

La ferrita de bismuto (BiFeO_3) es un semiconductor, material multiferroico que pertenece a la familia de las perovskitas con estructura romboédricamente distorsionada a temperatura ambiente (Kubel & Schmid, 1990), como se muestra en la figura 17. Pertenece al grupo espacial R3c. A partir de su fórmula química:



Vemos que el Bi^{3+} ($[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^0$) presenta en su configuración electrónica un orbital 6s activo y el Fe^{3+} ($[\text{Ar}]4s^03d^5$) orbitales 3d libres, que en conjunto con su estructura determinan sus propiedades eléctrica y magnéticas conocidas (Catalan & Scott, 2009). Presenta dos temperaturas de transición, la primera es de segundo orden a 370 °C (temperatura de Néel antiferromagnética), y la segunda, de primer orden, a 825 °C (Temperatura de Curie ferroeléctrica), asociada al cambio de fase de $\alpha\text{-BiFeO}_3$ a $\beta\text{-BiFeO}_3$ (ver figura 18). El cambio de fase viene acompañado de cambios en sus posiciones atómicas y una disminución en sus parámetros de red y, que al modificarse esperamos cambios significativos en sus órdenes ferromagnéticos y ferroeléctricos en referencia de su fase α (P. García, 2018).

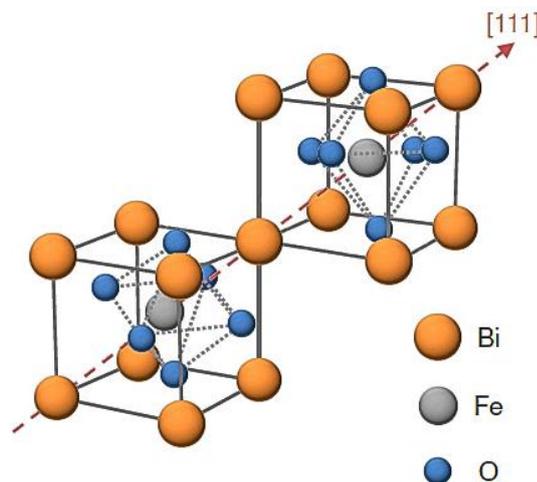


Figura 17. Esquema de la estructura R3c construida a partir de dos células unitarias de perovskita cúbica BiFeO_3 . Los cationes se desplazan a lo largo de la dirección [111] con respecto a los aniones, y el octaédrico de oxígeno gira con sentido alternativo alrededor del eje [111] (Shima, Naganuma, & Okamura, 2013)

Tabla 1
Representaciones de la estructura cristalinos del BiFeO_3

	Pseudo-Cúbica	Romboédrica	Hexagonal
a (Å)	3.965	5.6343	5.578
α (°)	89.35 °	59.348 °	90 °
c (Å)			13.868

Datos obtenidos de la fuente (Rengifo, 2018)

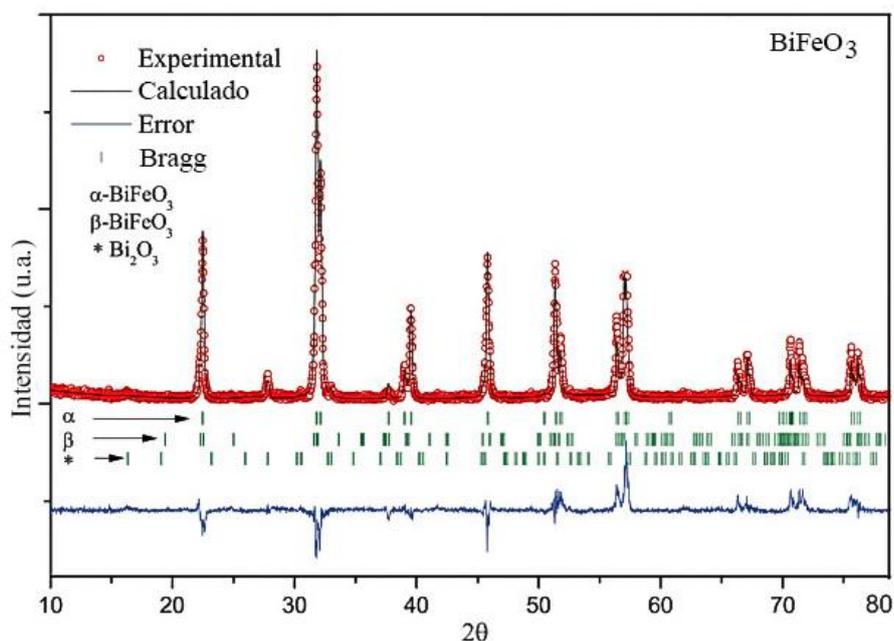


Figura 18. Patrón de difracción de rayos X para el compuesto BiFeO_3 a temperatura ambiente. $\alpha\text{-BiFeO}_3$ fase romboédrica y $\beta\text{-BiFeO}_3$ fase ortorrómbica (Astrath et al., 2019).

En la figura 18 se presenta los picos característicos del BiFeO_3 . El espectro de línea roja corresponde a la fase $\alpha\text{-BiFeO}_3$ estructura romboédrica con grupo espacial $R3c$ y las líneas verdes muestra las posiciones de Bragg de los picos característicos de la fase $\beta\text{-BiFeO}_3$. Se puede apreciar la diferencia de las posiciones de Bragg entre las fases α y β , para la fase β aparecen nuevos picos con estructura ortorrómbica pertenecientes al grupo espacial $Pbnm$.

Entre 934°C y 826°C , el BiFeO_3 muestra una fase estructural, aún no bien definida debido a la proximidad de la temperatura de descomposición (ver figura 22). Los estudios de neutrones más recientes indican que la fase β es una fase ortorrómbica paeléctrica. Esto

quiere decir que pierde su capacidad como ferroeléctrico el cual está relacionado al cambio de estructura (Astrath et al., 2019).

La estructura completa del BiFeO_3 se puede representar como dos unidades pseudo cúbicas conectadas a lo largo de la diagonal principal $[111]$, puede ser descrita en dos formas diferentes: romboédrica y hexagonal, la tabla 1 describe algunos detalles de dichas formas y en la figura 19 se muestra una representación de su forma romboédrica y hexagonal.

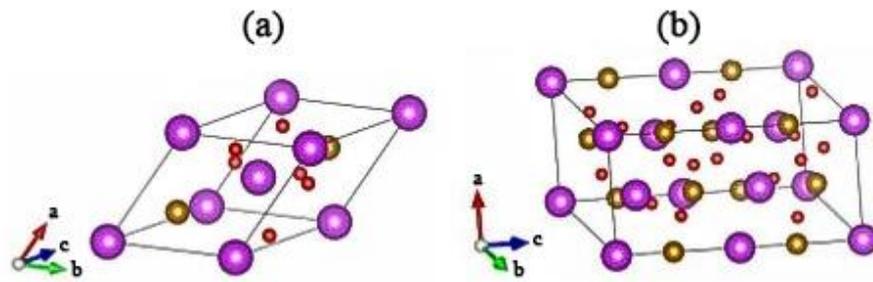


Figura 19. Dos formas de describir la estructura del BiFeO_3 . (a) Romboédrica y (b) Hexagonal (Rengifo, 2018)

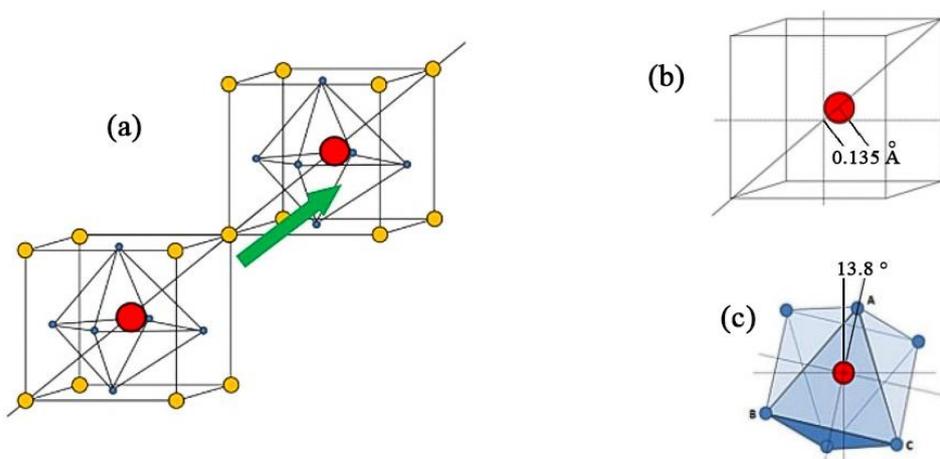


Figura 20. (a) unidades cúbicas fundamentales conectadas a lo largo de la diagonal principal (b) desplazamiento de ion de Fe a lo largo de la dirección $[100]$ y (c) rotación del octaedro de oxígenos (Rengifo, 2018)

Como se muestra en la figura 20 (b) los átomos de Fe centrales se encuentran desplazados a una distancia de $\sim 0.135\text{Å}$ en tal dirección de forma que las diferentes distancias entre átomos de Fe y O varían dentro del octaedro (ver figura 21). Los octaedros de cada celda cúbica están rotados a su vez en sentido horario y antihorario un ángulo de 13.8° figura 20 (c). Estas distorsiones espontáneas son las responsables de la polarización característica (Rengifo, 2018).

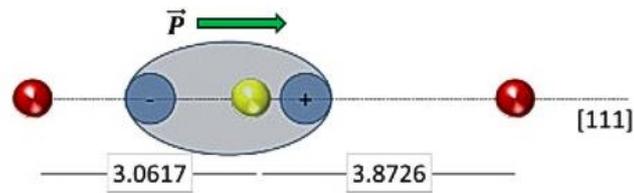


Figura 21. Polarización a lo largo de la dirección [111] sobre el átomo de Bi (Rengifo, 2018)

El desplazamiento del Bi respecto al Fe en la estructura, da como resultado a la polarización espontánea sobre el eje c en la dirección [111]. Debido a su polarización $\approx 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, y por poseer un gap relativamente pequeño, en el rango de 2.2 - 2.7 eV, el BiFeO_3 es un material de gran interés para aplicaciones fotovoltaicas así como por la ausencia de plomo en su estructura y por lo tanto es un candidato para remplazar el tradicional PZT en cerámicos libres de plomo (Rojas, 2011).

Con respecto a su estructura magnética, en la BiFeO_3 , cada espín del ion Fe^{3+} está rodeado por 6 espines, aproximadamente antiparalelos, pertenecientes a los 6 átomos de hierro más cercanos, por consiguiente, es un material antiferromagnética tipo-G.

2.8.1 Termodinámica del BiFeO_3

Es muy difícil obtener muestras puras de BiFeO_3 , ya sea policristal o monocristal debido a sus peculiares caracteres termodinámicos. Esto surge debido a los dependientes de los caracteres termodinámicos en la interacción de solutos con la fase en masa de BiFeO_3 (Sarkar, 2011).

De acuerdo a los diagramas de fase, ligeras desviaciones de la composición estequiométrica darían como resultado una mezcla de fases BiFeO_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (sillenita) si nos movemos a composiciones ricas en Bi_2O_3 o en una mezcla de BiFeO_3 y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (mullita) si nos movemos al área rica en Fe_2O_3 , pero sería posible obtener un BiFeO_3 puro con un cuidadoso control estequiométrico (Bernardo, 2014).

La temperatura de Curie es independiente de las impurezas. Se observa que las transiciones distintas de la temperatura de Curie para BiFeO_3 puro no corresponden con ninguna transición termodinámica.

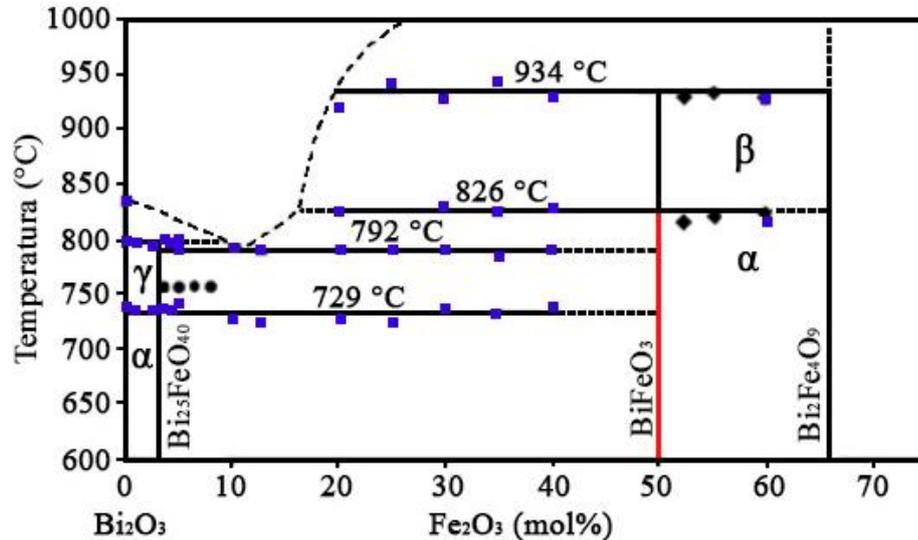


Figura 22. Diagrama de Fase del $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Silva, 2015)

2.8.2 Preparación de la ferrita de bismuto (BiFeO_3)

Hay diferentes métodos para la preparación del BiFeO_3 . En la tabla 2, se presenta una compilación sobre los métodos para su síntesis.

Para nuestro estudio de investigación se usó el método de combustión debido a ser un proceso versátil, simple y rápido, que permite la síntesis efectiva de una variedad de materiales de tamaño nanométrico. Este proceso implica una reacción autosostenida en la solución homogénea de diferentes oxidantes (por ejemplo, nitratos metálicos) y combustibles (por ejemplo, urea, glicina, hidrazidas) (Safi & Shokrollahi, 2012). Se necesita un suministro de calor externo para iniciar la ignición de la mezcla, lo que lleva a una autosuficiencia de una reacción redox exotérmica. En los últimos años, algunos investigadores han sintetizado el BiFeO_3 de tamaño nanométrico utilizando el método de combustión. Ghosh, Dasgupta, Sen, & Maiti (2005) sintetizó las nanopartículas de BiFeO_3 mediante una técnica de evaporación de solución (plantilla de ácido tartárico) a una temperatura baja de 450 °C. También mostraron que este proceso es superior al antiguo método de síntesis de autocombustión de Pechini.

Tabla 2
Métodos para la síntesis de BiFeO₃

Procesos químico-físicos	Métodos
a) Mezcla de óxidos	Mecanoquímica
b) Deposición física	Sputtering
	Sol-gel (Pechini)
	Combustión en solución
c) Químicos húmedos	Co-precipitación
	Hidrotermal
	Solvotermal
	Sonoquímica

Datos obtenidos de la fuente (Peñalva, 2018)

2.8.3 Efecto fotovoltaico en BiFeO₃

Recientemente, la aplicación de materiales basados en BiFeO₃ en células solares ha atraído mucha atención. En esta sección, analizaremos en detalle el efecto fotovoltaico en BiFeO₃.

La ferrita de bismuto es un ferroeléctrico a temperatura ambiente, se cree que los electrones de par solitario de Bi de 6s son responsables de la ferroelectricidad, mientras que el orbital de Fe parcialmente lleno conduce a un orden magnético. La polarización ferroeléctrica de la ferrita de bismuto alinea las diagonales de la celda unitaria de perovskita ([111] pseudocúbico / [001] hexagonal). Sin embargo, experimentalmente a menudo se ha obtenido un bajo valor de polarización para BiFeO₃ debido a las vacantes de oxígeno que finalmente conducen a grandes pérdidas dieléctricas (Kotnala & Shah, 2015).

El efecto fotovoltaico en BiFeO₃ se ha estudiado durante muchas décadas. Recientemente, el descubrimiento de grandes voltajes fotovoltaicos de hasta 15 V en películas de BiFeO₃ multiferroicas ha llamado enormemente la atención sobre la energía

fotovoltaica. A diferencia de las células solares semiconductoras tradicionales, el efecto fotovoltaico en ferroeléctricos se basa en la polarización que induce el campo eléctrico interno (figura 23) lejos de uniones p-n o Schottky, que no solo pueden mejorar la separación y la migración de pares de electrones-huecos generados por luz, sino que también reducen el costo de fabricación de células. Además, los voltajes fotoinducidos en ferroeléctricos multidominios no se limitarán al E_g de los absorbentes de luz (ver figura 23), superior a las células solares semiconductoras tradicionales (<1 V).

Sin embargo, los ferroeléctricos tradicionales son típicamente aislantes con energía de banda prohibida grandes (E_g), con absorción de luz y fotocorriente bastante limitadas, por lo tanto, no aptos para aplicaciones fotovoltaicas (ver tabla 3).

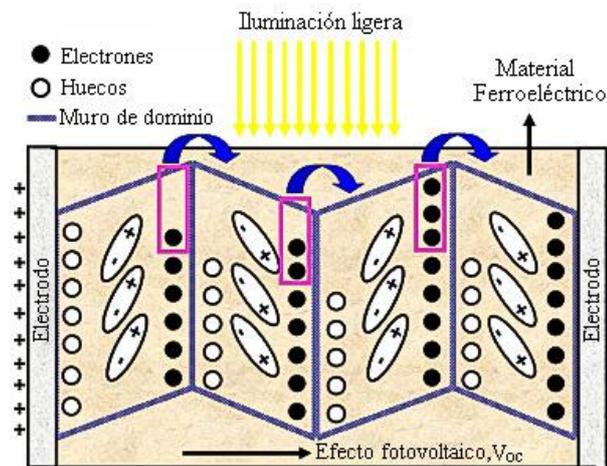


Figura 23. Mecanismo físico del efecto fotovoltaico impulsado por múltiples dominios en materiales ferroeléctricos (G. Zhang et al., 2013).

Tabla 3
Óxidos ferroeléctricos típicos

Compuesto	Estructura	T_c (K)	E_g (eV)	Límite de eficiencia (%)
BiFeO_3	Perovskita	1376	2.67	7
BaTiO_3	Perovskita	408	3.28	2
PbTiO_3	Perovskita	763	3.18	2.5
LiNbO_3	Perovskita	1373	3.78	0.5

Datos obtenidos de (G. Zhang et al., 2013)

Idealmente, un material fotovoltaico debe tener (1) un intervalo de banda de 1.0–1.8 eV que coincida con el espectro solar (figura 24 b y 24 c), (2) excelente coeficiente de absorción de luz de $\approx 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y (3) una concentración de portador intermedio de $\approx 10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, además de ser un material polar con un fuerte campo eléctrico incorporado de $\approx 10^4 - 10^5 \text{ V/cm}$ (G. Zhang et al., 2013). La mayoría de los materiales ferroeléctricos no cumplen con estos requisitos. Por ejemplo el BiFeO_3 , que ha atraído mucha atención reciente, presenta una eficiencia teórica de celda solar relativamente baja $\approx 7\%$ por presentar una banda prohibida relativamente grande $\approx 2.6 \text{ eV}$ y la resistencia eléctrica relativamente alta $\approx 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ (Lebeugle et al., 2007). Dado que la absorción de luz y las concentraciones de portador dependen del intervalo de banda, los materiales polares de intervalo de banda pequeño son de gran interés.

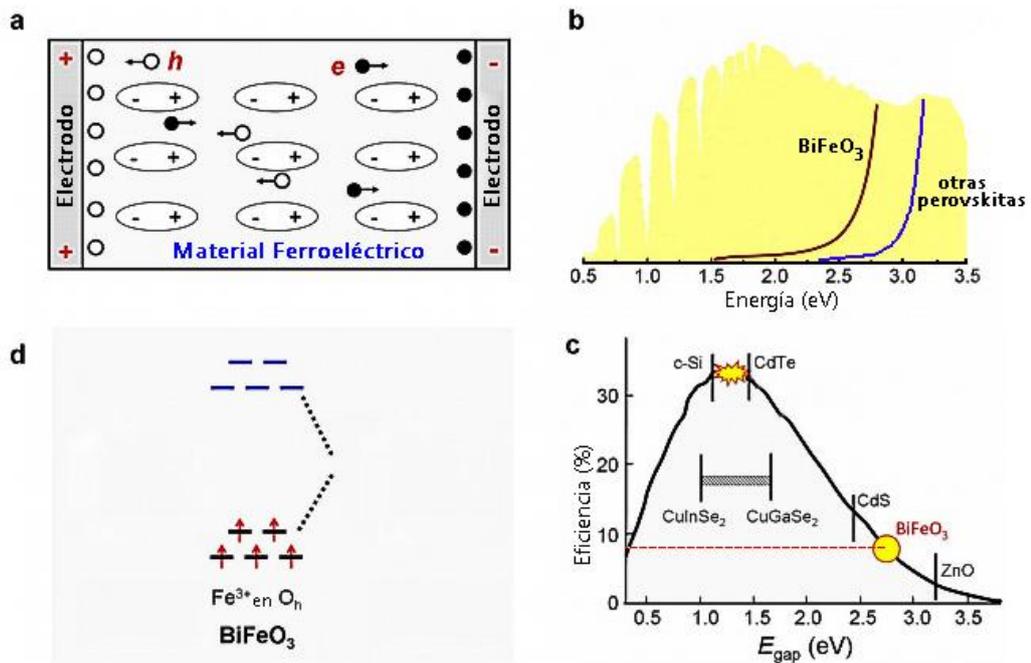


Figura 24. Reglas de selección para materiales fotovoltaicos ferroeléctricos. (a) Ilustración esquemática del mecanismo para el efecto fotovoltaico en materiales ferroeléctricos. (b) Espectros de radiación solar y absorción UV-Vis de BiFeO_3 . (c) Máxima eficiencia teórica vs. banda prohibida; fuente de iluminación AM1.5. (d) Esquema electrónico DOS de Fe^{3+} en coordinación octaédrica O_h (G. Zhang et al., 2013)

CAPITULO III: MÉTODO DE COMBUSTIÓN Y TÉCNICAS DE CARATERIZACIÓN DEL BiFeO₃

3.1 Síntesis del BiFeO₃ por combustión en solución

A siendo uso del método de combustión, desarrollamos el proceso para la obtención del material en polvos cerámicos de BiFeO₃. El material fue sintetizado en el laboratorio de óptica fotónica de la universidad nacional de ingeniería. En este método los nitratos hidratados que serán los oxidantes y los combustibles la urea-glicina, son disueltos homogéneamente en agua y luego calentados hasta alcanzar la temperatura de ignición, seguida después de una combustión auto-sustentada y rápida, ver figura 25.

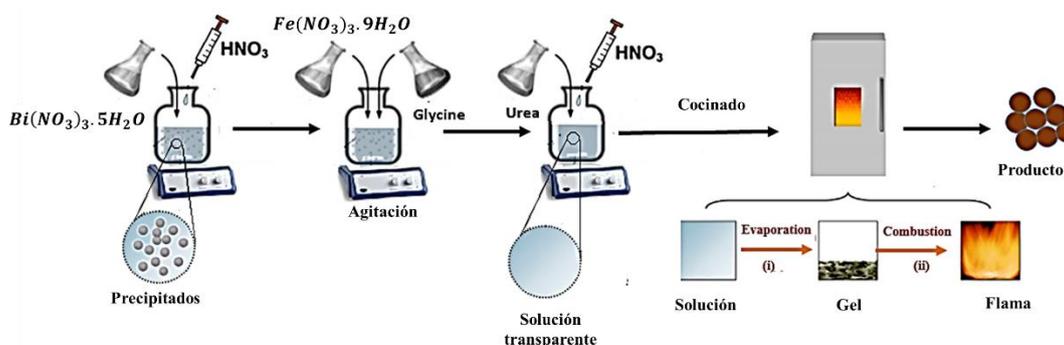


Figura 25. Método de combustión para la preparación del BiFeO₃ (Peñalva, 2018).

Para realizar el bance estequiométrico tomamos los valores de la tabla 4 y 5.

Tabla 4

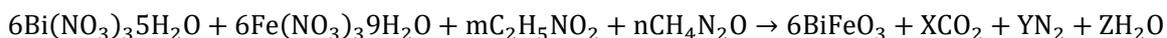
Peso atómico de los elementos Bi, Fe, H, N, C y O

Elementos	Peso Atómicos(g/mol)
Bi	208.98038
Fe	55.84515
H	1.00794
N	14.00674
C	12.01074
O	15.99941

Tabla 5
Peso molares de los reactivos

Compuestos	Pesos Moleculares (g/mol)
Nitrato de Bismuto: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485.07168
Nitrato de hierro: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	403.99759
Glicina: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	75.06673
Urea: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	60.05539
Ferrita de bismuto: BiFeO_3	312.82375
CO_2	44.009546
N_2	28.013486
H_2O	14.026616

La ecuación estequiométrica de la reacción para la obtención del BiFeO_3 es la siguiente:



$$\begin{aligned} (36 + m + 2n)\text{N} + 6\text{Bi} + 6\text{Fe} + (192 + 2m + n)\text{O} + (168 + 5m + 4n)\text{H} + (2m + n)\text{C} \\ = 6\text{Bi} + 6\text{Fe} + (18 + 2X + Z)\text{O} + X\text{C} + 2Y\text{N} + 2Z\text{H} \end{aligned}$$

$$(36 + m + 2n) = 2Y$$

$$(192 + 2m + n) = 18 + 2X + Z$$

$$(168 + 5m + 4n) = 2Z$$

$$(2m + n) = X$$

$$2n - 3m = 0$$

Respuesta:

$$X = 35$$

$$Y = 38$$

$$Z = 139$$

$$m = 10$$

$$n = 15$$



Tabla 6
Cantidades de reactivos

	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	BiFeO_3
Moles	6	6	10	15	6
Masa (gr)	2910.43	2423.98	750.66	900.83	1876.90
Para 1g de BiFeO_3	1.550	1.291	0.399	0.479	1.000

Se muestra la cantidad de reactivos a pesar para obtener un 1g de BiFeO_3

La composición del BiFeO_3 se preparó a partir de la síntesis en estado líquido de los reactivos: nitrato de bismuto pentahidratado (Solutest-98%), nitrato de hierro nonahidratado (Solutest-98.5%), ácido nítrico (Panreac-65%), glicina y urea (combustibles).

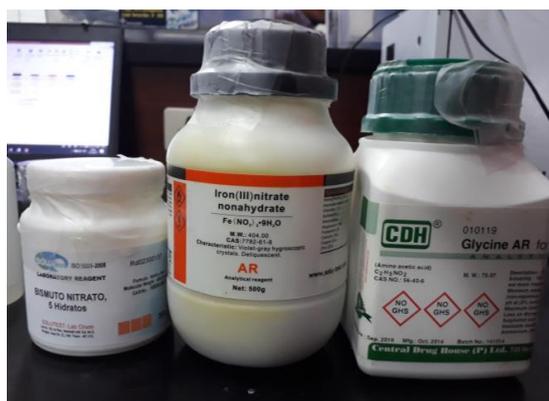


Figura 26. Reactivos de trabajo (Elaboración propia)

La mezcla de los materiales con ayuda de un agitador magnético durante 1 h, durante el proceso se agregó ácido nítrico al nitrato de bismuto para evitar las precipitaciones.

Tabla 7
Cantidad de reactivos pesados y agua

Reactivos	Vaso vacío (g)	Peso de reactivos (g)	Cantidad de H_2O (pura ml)
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	53.375	1.540	40
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	68.021	1.297	40
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	66.567	0.399	10
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	68.469	0.480	10



Figura 27. Peso de la reactivos y agitación magnética (Elaboración propia)



Figura 28. Mezcla de los reactivos y solución final (Elaboración propia)

Al concluir el proceso de agitación magnética se llevó la solución a un horno de 30°C a 390°C. durante 48 min para la combustión.



Figura 29. Obtención de polvos cerámicos de BiFeO_3 (Elaboración propia)

Al concluir el proceso de combustión, el material BiFeO_3 pasó a estar en polvos cerámicos. Luego de la obtención de polvos cerámicos se realizó un tratamiento térmico en las siguientes temperaturas a un rango de 2°C/min.: 400 °C (7 h. y 10 min.), 500 °C (8 h. y 50 min.), 550 °C (9 h. y 40 min.), 600°C (10 h. y 30 min.) y 700 °C (12 h. y 10 min.), esto

para observar las diferencias entre fases y estructuras cristalinas, ejemplos de rampa de calentamiento ver figura 30.

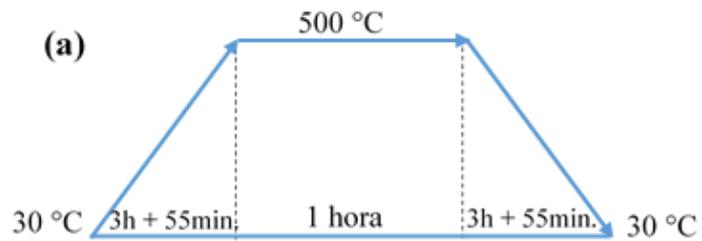


Figura 30. Rampa de temperatura-tiempo para el tratamiento térmico de las muestras, (a) tratamiento térmico a 500 °C (Elaboración propia).



Figura 31. Proceso de tratamiento térmico (Elaboración propia).

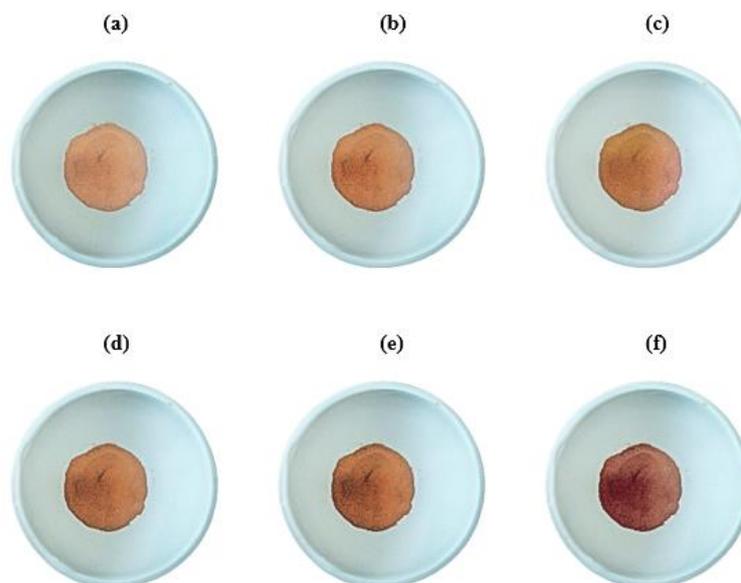


Figura 32. Coloración de las muestras BiFeO₃, a) Sin tratamiento térmico, b) a 400°C, c) a 500 °C, d) a 550°C, e) a 600°C y f) 700°C (Elaboración propia).

3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS NANOPARTÍCULAS DE BiFeO_3

3.2.1 Técnica de difracción de rayos X (DRX)

Mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente, se identificaron las fases, estructura cristalina, celda unitaria y tamaño del cristalito presentes en las muestras de BiFeO_3 .

En 1913, William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg desarrollaron una forma mucho más simple de comprender y predecir los fenómenos de difracción de un cristal, pero para usarlo hay que invocar algunas analogías artificiales. En la Figura 33, se muestran tres planos cristalográficos que pueden describirse con índices de Miller (hkl). La analogía de Bragg considera que los rayos de rayos X incidentes llegan desde la izquierda y se reflejan desde cada uno de la familia de planos. Si suponemos que las ondas iniciales están en fase entre sí y que las ondas se reflejan desde cada plano de la familia, entonces la ecuación de control puede derivarse rápidamente. En la reflexión, la ley de Snell requiere que el ángulo de incidencia θ y el ángulo de reflexión sean iguales. En la figura 33, la onda que se refleja desde el segundo plano debe viajar una distancia ABC más lejos que la onda que se refleja desde el plano superior. Del mismo modo, la onda que refleja el tercer plano debe viajar DEF más lejos. Por lo tanto, todas las ondas que se reflejan desde los planos debajo de la superficie se retrasarán en fase con respecto a la primera onda, causando interferencia. La geometría del plano muestra que cuando la distancia ABC es exactamente igual a una longitud de onda (λ), la distancia DEF será igual a 2λ y la liberación de todos los planos a cualquier profundidad en el cristal surgirá en fase, produciendo la interferencia constructiva conocida como difracción (Jenkins & Snyder, 1996).

La conocida ecuación de Bragg se deduce fácilmente de un análisis del triángulo rectángulo OAB. La distancia AB se puede obtener tomando el seno de θ :

$$AB = d_{hkl} \sin \theta$$

Cuando ocurre la difracción $ABC = \lambda$, la ecuación de Bragg resulta:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Donde:

n : orden de difracción (número entero)

λ : longitud de onda de la radiación

d : espacio entre los planos cristalinos

θ : ángulo del haz incidente

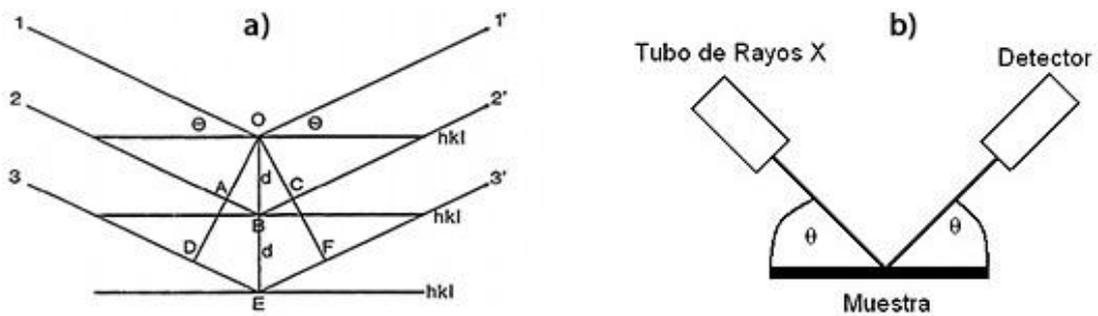


Figura 33. a) Esquema de la Ley de Bragg. b) Geometría $\theta - \theta$ de un difractómetro de rayos X (Jenkins & Snyder, 1996)

Para nuestro método experimental los difractogramas de rayos X se recogieron entre 5° a 110° (2θ), en pasos de 0.020508° durante 0.3 segundos por paso. Los difractogramas se registraron en un difractómetro marca Bruker D8 Discover usando radiación Cu- $K\alpha$ de Cu de 0.15406 nm de longitud de Onda, perteneciente al instituto de física de la Universidad Nacional Autónoma de México.



Figura 34. Difractómetro marca Bruker D8 Discover (Elaboración propia)

3.2.2 Método Rietveld

El método de refinamiento de perfil, desarrollado originalmente por Rietveld (1967, 1969), ahora se usa ampliamente para el análisis de datos de difracción de polvo de rayos X. En la práctica, un refinamiento de Rietveld implica ajustar el patrón de difracción experimental completo con perfiles y fondos calculados, ajustando simultáneamente los parámetros estructurales (Kumar & Varshney, 2012).

La caracterización de la estructura cristalina de todas las muestras sintetizadas se ha realizado empleando el método de ajuste de perfil completo de Rietveld utilizando el programa FullProf. Los perfiles experimentales fueron ajustados con la función analítica pseudo-Voigt más adecuada:

$$pV(x) = \sum I_{nt}[\eta C(x) + (1 - \eta)G(x)]$$

Donde $C(x) = (1 + x^2)^{-1}$ es el componente Cauchyiano y $G(x) = e^{-(\ln 2) \times x^2}$ es el componente gaussiano.

Considerando la intensidad integrada de los picos en función únicamente de los parámetros estructurales, se adoptaron los procedimientos de mínimos cuadrados de Marquardt para minimizar la diferencia entre los patrones de difracción de polvo observados y calculados.

La minimización se llevó a cabo utilizando los parámetros del índice de fiabilidad, como los residuos para el patrón ponderado R_{WP} , el patrón R_P , el factor Bragg R_{Bragg} , el factor de estructura R_F y la bondad de ajuste S . Todos estos parámetros se utilizaron como criterios numéricos de la calidad del ajuste de los datos de difracción calculados a experimentales y están representados por relaciones.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(\text{exp})} - y_{i(\text{cal})})^2}{\sum W_i (y_{i(\text{exp})})^2} \right]^{1/2} \times 100$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{i(\text{exp})} - y_{i(\text{cal})}|}{\sum y_{i(\text{exp})}} \times 100$$

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_{(\text{exp})} - I_{(\text{cal})}|}{\sum |I_{(\text{exp})}|} \times 100$$

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{(N - P)}{\sum W_i (y_{i(\text{exp})})^2} \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1, n} \frac{w_i (y_{i(\text{exp})} - y_{i(\text{cal})})^2}{n - p + c} \times 100$$

Donde $y_{i(\text{exp})}$ son las intensidades experimentales u observados, $y_{i(\text{cal})}$ son las intensidades calculadas, $W_i = (1/y_{i(\text{exp})})$ es el peso de las observaciones experimentales, n es el número de observaciones experimentales, p es el número de parámetros de ajuste, I es la intensidad integrada.

La bondad de ajuste (S) se establece al comparar R_{wp} y R_{exp} , no puede ser menor a 1. Un buen refinamiento da valores para el ajuste de bondad son inferiores a 2 (Lutterotti, 2014).

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Mientras que el chi cuadrado reducido se expresa de la siguiente manera (Inowlocki, 1999).

$$\chi^2 = S^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Se realiza ajustes hasta que se alcance la convergencia (generalmente, el S final varía de 1.1 a 1.3) (Kumar & Varshney, 2012).

3.2.3 Técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS)

Esta técnica es un método estándar para analizar, identificar y cuantificar la composición de la superficie de una muestra muy pequeña de material (incluso unos pocos micrómetros cúbicos). En un SEM equipado adecuadamente, los átomos en la superficie son excitados por el haz de electrones, emitiendo longitudes de onda específicas de rayos X que son características de la estructura atómica de los elementos. Un detector de energía dispersiva (EDX) puede analizar estas emisiones de rayos X de energía media (1-20 keV) recolectados durante cualquier período de análisis individual y la energía de los rayos X se reproduce como un espectro, que es un gráfico de histograma del número de conteos contra la energía de rayos X. El área debajo de los espectros es proporcional al número de átomos del elemento en el área irradiada (Scimeca, Bischetti, Lamsira, Bonfiglio, & Bonanno, 2018).

Para nuestro parte experimental se usó un microscopio electrónico de barrido Marca Zeiss EVO MA10, perteneciente al laboratorio de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.



Figura 35. Microscopio electrónico de barrido, Marca Zeiss EVO MA10 (laboratorio de ciencias, UNI)

3.2.4 Técnica de Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica permite determinar de manera directa el tamaño de partícula o de grano, revela información sobre las características de la superficie externa, la textura y la topografía de un material.



Figura 36. Comparación entre tamaño de partícula, cristal y cristalito (Colonia, 2012)

Las partículas que son consideradas nanopartículas tienen un tamaño entre 1 – 100 nanómetros (Mosquera, Rosas, Debut, & Guerrero, 2015). En la figura 36 se puede observar las diferencias entre tamaño de partícula, crista y cristalito, otra cosa una partícula puede estar constituido de varios cristalitos diferentes, así como se muestra en la figura 37.

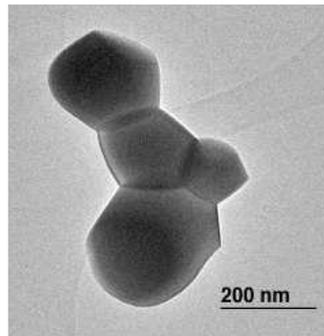


Figura 37. Ejemplo de tamaño de cristalitos (Colonia, 2012)

SEM involucra un haz de electrones finamente colimado que se enfoca en una pequeña sonda que escanea la superficie de una muestra. Las interacciones entre el haz y el material dan como resultado la emisión de electrones y fotones a medida que los electrones penetran en la superficie. Las partículas emitidas se recogen con el detector apropiado para obtener información sobre la superficie. El producto final de la colisión del haz de electrones con la topología de la superficie de la muestra es una imagen de la superficie (Ebnesajjad, 2014).

Para nuestra parte experimental se usó un microscopio SEM JSM-7800F, perteneciente al instituto de física de la Universidad Nacional Autónoma de México (ver figura 38). Este equipo presenta una resolución de 0.8 nm. a 15 kV, permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.01 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado en nuestras mediciones fue 2 kV.

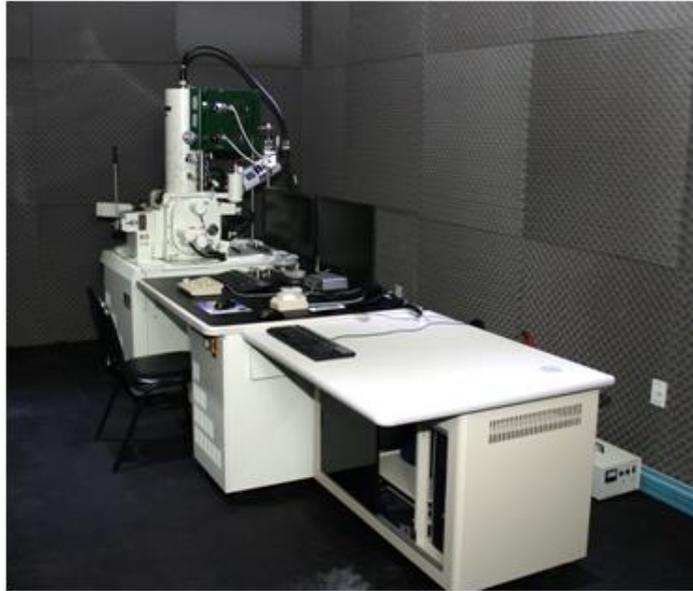


Figura 38. Microscopio electrónico de barrido de emisión SEM JSM-7800F

3.2.5 Técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica es similar a SEM con la excepción de que el haz de electrones pasa a través de la muestra. Se pasa un haz de electrones altamente enfocado de alto voltaje (80-200 keV) a través de una muestra delgada y sólida, típicamente de 100-200 nm de espesor. Los electrones experimentan una dispersión o difracción coherente de los planos reticulares en la fase cristalina de los materiales, lo que permite la identificación de la fase (Ebnesajjad, 2014). También se pueden observar los planos cristalinos, características morfológicas y estructurales de las muestras.

En particular, en esta técnica se puede realizar en alta resolución (HR-TEM) el cual es una herramienta poderosa en defectos de imagen, ya que es capaz de proporcionar información a escala atómica, mediante imágenes de red directa.

Para nuestro trabajo experimental se utilizó un microscopio JEOL JEM-2010 FEG operado a 200 KV, perteneciente al instituto de física de la universidad Nacional Autónoma de México (ver figura 39).



Figura 39. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010 FEG

3.3 Caracterización óptica y eléctrica de las nanopartículas de BiFeO_3

3.3.1 Técnica de reflectancia difusa mediante espectroscopia de (UV-Visible)

Mediante esta técnica se analiza la luz reflejada por la superficie de la muestra (reflectancia), tenemos dos tipos: especular y difusa.

La reflectancia medida presenta ambas componentes, la diferencia que se presenta es que la reflectancia especular posee poca información sobre la muestra a causa de la radiación directa de la superficie de la muestra, en otras palabras no interactúa con ella; Por otro lado la reflectancia difusa es la radiación que penetra en la muestra de polvo y sufre dispersión (sigue muchas reflexiones, refracciones y difracción en todas las direcciones debido a la masa nanoestructurada). Una parte de esta radiación finalmente deja la muestra en polvo en todas las direcciones. Un accesorio DR está diseñado para recoger el reflejo difuso en lugar del componente especular y lo dirige a un detector de fotos. Comúnmente, el accesorio tiene una superficie esférica (esfera de integración) o cualquier otra geometría adecuada que esté recubierta con una película delgada blanca reflectante estándar como se ilustra en la figura 40.

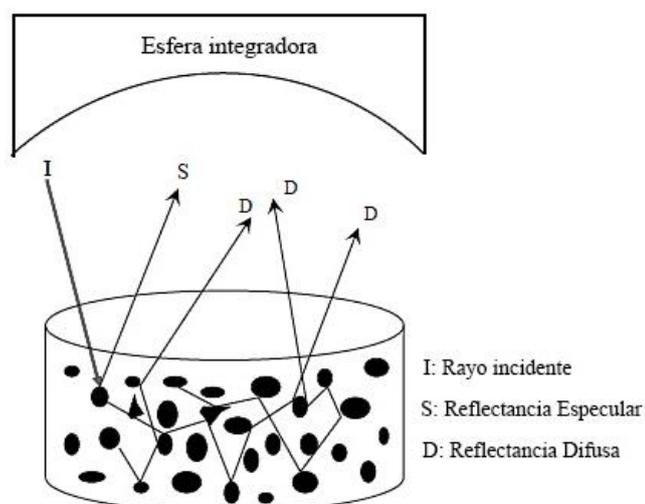


Figura 40. Configuración utilizada para registrar los espectros DR para muestras de polvo.

La medición de la reflexión difusa (DR) con un espectrofotómetro UV-Vis es un método estándar para resolver las propiedades ópticas de los nanomateriales en polvo. Para los nanomateriales semiconductores en polvo, las propiedades potencialmente son: coeficiente de absorción (K) y la banda prohibida (E_g). En 1931 Kubelka-Munk propuso la idea original de utilizar los espectros DR registrados a partir de nanoestructuras semiconductoras para calcular el E_g (Abdullahi et al., 2016).

Para nuestra parte experimental, usamos un espectrofotómetro marca Cary 5000 UV-VIS (ver figura 41). Las mediciones se realizaron entre 200 y 800 nm de longitud de onda.



Figura 41. espectrofotómetro Cary 5000 UV-VIS

3.3.2 Caracterización eléctrica de las nanopartículas de BiFeO₃

3.3.2.1 Resistividad eléctrica

Los materiales de estado sólido se pueden agrupar en tres clases: aislantes, semiconductores y conductores. La Figura 42 muestra el rango de conductividades eléctricas o (las resistividades correspondientes $\rho = 1/\sigma$) asociadas con algunos materiales importantes en cada una de las tres clases. En un semiconductor su conductividad es generalmente sensitivo a la temperatura, la iluminación, el campo magnético y las cantidades diminutas de átomos de impurezas (típicamente, aproximadamente 1 μg a 1 g de átomos de impurezas en 1 kg de materiales semiconductores) Esta sensibilidad en la conductividad hace que el semiconductor sea uno de los materiales más importantes para aplicaciones electrónicas (SZE, 1986).

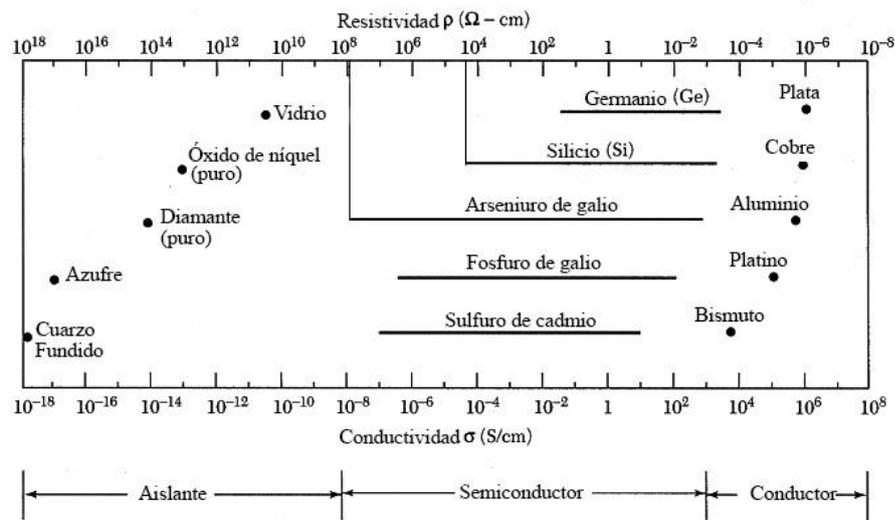


Figura 42. Rango típico de resistividad y conductividad para aisladores, semiconductores y conductores (SZE, 1986).

3.3.2.2 Medición de la resistividad de semiconductores (Método de van de Pauw)

La configuración o método de Van der Pauw implica suministrar una corriente y hacer medida de la tensión o voltaje mediante 4 puntos de contacto, que serían los utilizados para las 4 puntas correspondientes, en la periferia de una pequeña muestra de forma arbitraria, considerando un espesor uniforme, esta es fundamentalmente útil para realizar la medición

de la resistencia en muestras pequeñas y uniformes dado que tiene ventaja por el espaciado de las puntas. En la figura 43 se muestran las configuraciones o forma de las muestras para una mejor medición, mientras que en la figura 44 se muestra el proceso de medición para la resistividad.

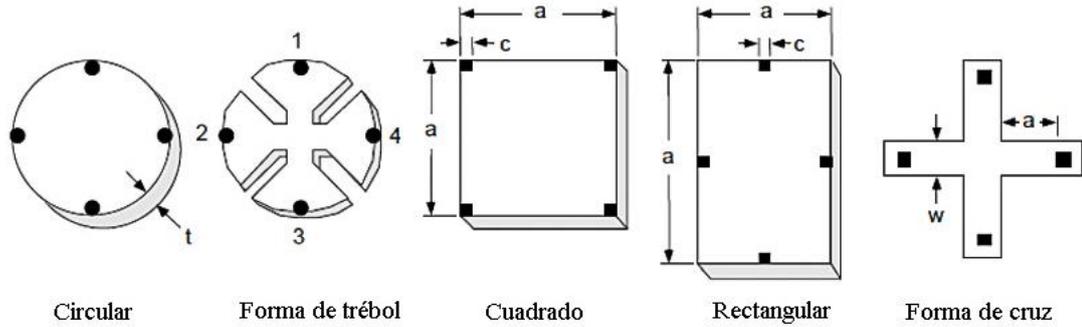


Figura 43. Geometrías de muestra comunes de van der Pauw. La cruz aparece como un patrón de película delgada y las otras son muestras a granel (X. Zhang, 2016).

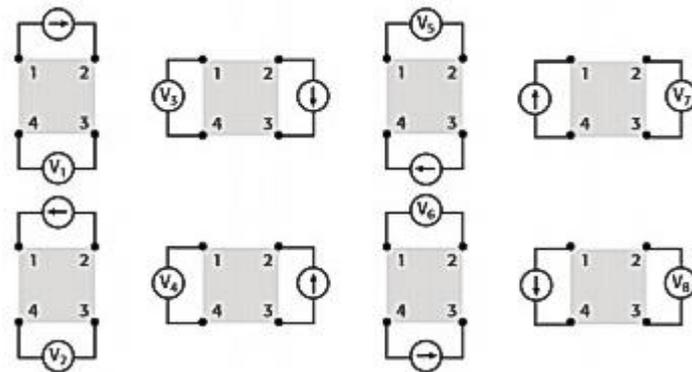


Figura 44. Proceso para la medición de resistividad por el método de Van de Pauw (Estrella, 2016)

Detallamos la ecuación por Van der Pauw para una muestra arbitraria, consideramos un plano semi-infinita de espesor t .

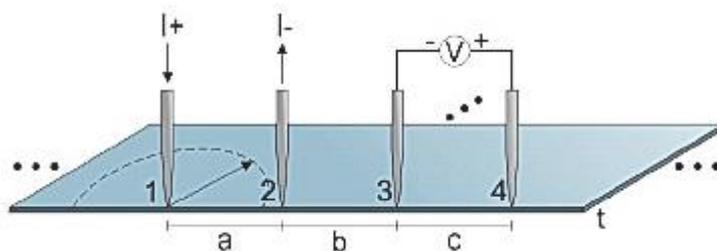


Figura 45. Primera configuración de van der Pauw (Conde, 2017)

La densidad de corriente al ingresa por el contacto 1 a una distancia r es:

$$j = \frac{I}{\pi r t}$$

Campo eléctrico $E = \rho j$

$$E = \frac{\rho I}{\pi r t}$$

Potencial y campo eléctrico

$$E = -\frac{dV}{dr}$$

$$V_{BA} = -\frac{\rho I}{\pi t} \int_A^B \frac{dr}{r}$$

Diferencia de potencial de dos puntos B y A

$$V_{BA} = -\frac{\rho I}{\pi t} \ln\left(\frac{r_A}{r_B}\right)$$

Entonces se tiene el potencial de los contactos 4 y 3, cuando la corriente ingresa por el contacto 1 y sale por el contacto 2.

$$V_{43} = \frac{\rho I_{12}}{\pi t} \ln\left(\frac{a+b}{a+b+c}\right) - \frac{\rho I_{12}}{\pi t} \ln\left(\frac{a+b}{a+b+c}\right)$$

$$V_{43} = \frac{\rho I_{12}}{\pi t} \ln\left(\frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)}\right)$$

Se define una resistencia característica $R_{12,43}$ cuando la corriente ingresa por el contacto 1 y sale por el contacto 2, se mide el voltaje V_{43} .

$$R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}} = \frac{\rho}{\pi t} \ln\left(\frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)}\right)$$

Despejando :

$$e^{-\frac{\pi t}{\rho} R_{12,43}} = \frac{b(a+b+c)}{(a+b)(b+c)}$$

Ahora cambiando la configuración donde la corriente ingresa por el contacto 2 y sale por el contacto 3, se mide la diferencia de potencial en los contactos 1 y 4.

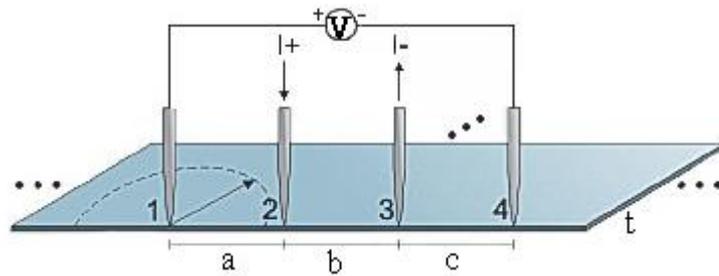


Figura 46. Segunda configuración de van der Pauw (Conde, 2017)

$$V_{14} = \frac{\rho I_{23}}{\pi t} \ln \left(\frac{(a+b)(b+c)}{ac} \right)$$

Se define otra resistencia característica $R_{23,14}$ cuando la corriente ingresa por el contacto 2 y sale por el contacto 3, se mide el voltaje V_{14}

$$R_{23,14} = \frac{V_{14}}{I_{23}} = \frac{\rho}{\pi t} \ln \left(\frac{(a+b)(b+c)}{ac} \right)$$

Despejando

$$e^{-\frac{\pi t}{\rho} R_{23,14}} = \frac{ac}{(a+b)(b+c)}$$

Cuando sumamos $e^{-\frac{\pi t}{\rho} R_{12,43}} + e^{-\frac{\pi t}{\rho} R_{23,14}}$

$$\frac{b(a+b+c)}{(a+b)(b+c)} + \frac{ac}{(a+b)(b+c)} = 1$$

Por ello de esta manera se demuestra la ecuación de van de Pauw, para calcular la resistividad de las muestras.

$$e^{-\frac{\pi t}{\rho}R_{12,43}} + e^{-\frac{\pi t}{\rho}R_{23,14}} = 1$$

Si se desea eliminar los efectos de las resistencias de los contactos y tener una seguridad de la homogeneidad en las medidas, se deben hacer ocho mediciones (Conde, 2017). Con el promedio de las primera cuatro mediciones se obtiene la resistencia característica R_A (ver figura 44).

$$R_A = (R_{21,34} + R_{12,43} + R_{34,21} + R_{43,12})/4$$

y con el promedio de las otras cuatro mediciones se obtiene la resistencia característica R_B

$$R_B = (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{41,32} + R_{14,23})/4$$

La ecuación de van der Pauw quedaría

$$e^{-\frac{\pi t}{\rho}R_A} + e^{-\frac{\pi t}{\rho}R_B} = 1$$

Leo van de Pauw demostró que la solución de su ecuación se puede extender para muestras delgadas y de forma arbitraria cuando.

$$R_A = R_B = R$$

Entonces

$$e^{-\frac{\pi t}{\rho}R} + e^{-\frac{\pi t}{\rho}R} = 1$$

$$2e^{-\frac{\pi t}{\rho}R} = 1$$

$$2 = e^{\frac{\pi t}{\rho}R}$$

$$\ln 2 = \ln\left(e^{\frac{\pi t}{\rho}R}\right)$$

$$\ln 2 = \frac{\pi t}{\rho}R \ln(e)$$

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2}R$$

Con el fin de introducir efectos de no homogeneidad, se introduce un factor de corrección f que está en función de las resistencias características.

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{(R_A + R_B)}{2} f \left(\frac{R_A}{R_B} \right)$$

f es un factor de corrección debido a la asimetría de la muestra. En el caso en que la muestra fuera simétrica, es decir que $R_{12,43} = R_{23,14}$, $f = 1$. El valor de f se puede determinar de lo siguiente :

$$\frac{R_{12,43} - R_{23,14}}{R_{12,43} + R_{23,14}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arcosh} \left\{ \frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right\}$$

$$\frac{\frac{R_{12,43}}{R_{23,14}} - 1}{\frac{R_{12,43}}{R_{23,14}} + 1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arcosh} \left\{ \frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right\}$$

La Figura 46 muestra el gráfico de f en función de $\frac{R_{12,43}}{R_{23,14}}$

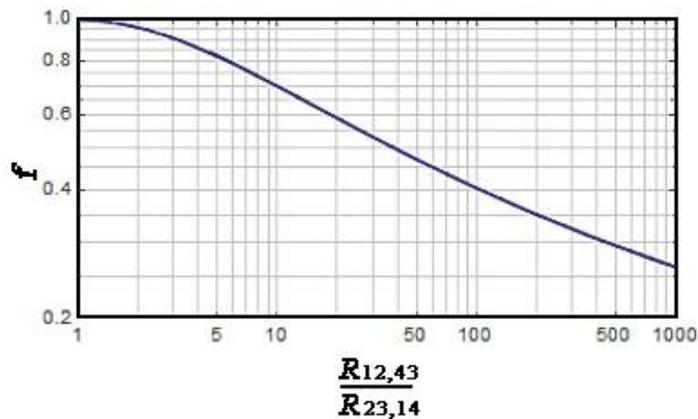


Figura 47. Gráfico del factor geométrico f en función de la razón de resistencias

Para nuestra parte experimental se usó los siguientes accesorios:



Figura 48. Equipo de cuatro puntas para medición de resistividad

Tabla 8
Equipos para la caracterización eléctrica

Equipos	Función	características
Keithley 6220 DC Current Source	Fuente de corriente	Programable 100fA-100mA Volatje DC y AC Corriente DC y AC
Keithley 2701 Ethernet Based DMM/Data Acquisition System	Multimetro digital: modo voltaje	Resistencia 2 y 4 puntas Temperatura Frecuencias Continuidad
Keithley 7709 6x8 Matrix Module	Módulo de 50 canales para medir, ordenados en una matriz de 6x8 y 2 canales para medir	2 conectores de 25 y 50 pines hembra 300 V, 1A
Ecopia MP55T	Socket para realizar medidas	Posee 2 imanes de 0.525T en dirección N→S y S→N
Ecopia SPCB-02 y SPCB-03	Portamuestras	-
2 cables RS-232 Serial a Usb	Conexión a PC	-

La caracterización eléctrica se realizó en el laboratorio de películas delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería.

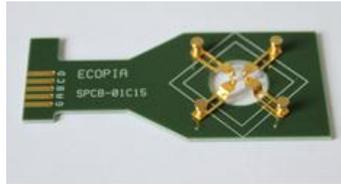


Figura 49. Portamuestra del equipo de cuatro puntas

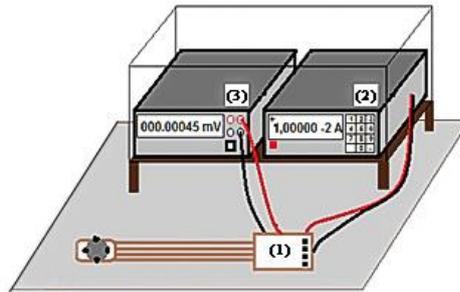


Figura 50. Montaje experimental medida de cuatro puntas

3.4 Efecto fotovoltaico en BiFeO_3

En nuestra parte experimental el efecto fotovoltaico se midió en la muestra mediante la adquisición de las características de corriente-voltaje (figura 51), se incidió la iluminación de un láser de 405 nm ($h\nu = 3.06 \text{ eV}$) de longitud de onda y una intensidad de potencia promedio de 40 mW/cm^2 . El intervalo de tiempo de medición fue lo suficientemente largo como para permitir la estabilización de la fotocorriente y lograr el estado estable.

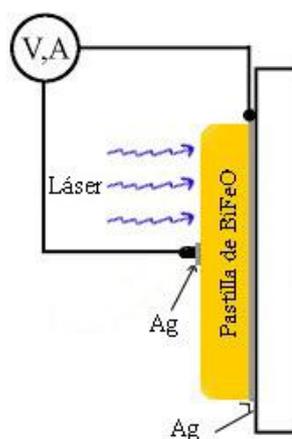


Figura 51. Efecto fotovoltaico en polvos de BiFeO_3 , obtenidos en diferentes ciclos de crecimiento y por diferentes fuentes. El recuadro muestra esquemáticamente la configuración de la medición (M. Yang, Bhatnagar, & Alexe, 2015).

Las medidas de la corriente se realizaron con una unidad de fuente y medida marca Keithley 2400. Equipo que tiene un voltaje de $1\mu\text{V}$ a 210V y medida de rango de corriente de 10pA a 1A , 22 Watts con una precisión del 0.015% .



Figura 52. Unidad de Fuente y Medida Keithley 2400

La EF_n tiende a moverse hacia la mitad del intervalo de banda con un aumento de la temperatura, transformando los niveles del suelo justo debajo de la EF_n en niveles de captura. Como resultado, las portadoras capturadas previamente en los niveles del suelo se liberan y contribuyen a la conducción, que es visible como un aumento en la señal. A medida que la EF_n continúa avanzando hacia el centro del intervalo de banda con el aumento de la temperatura, los niveles de captura transportan a todos los portadores a las bandas permitidas y, finalmente, se transforman en niveles ionizados poco profundos.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización por difracción de rayos X

A través de difracción de rayos X se pudo identificar cualitativamente la composición de las muestras cristalinas del BiFeO_3 para los diferentes tratamientos térmicos (figura 53). Para identificar las fases cristalinas y determinar la estructura cristalina de las muestras de BiFeO_3 , se utilizó el programa High Score Plus de la Panalytical que posee los patrones difractométricos PDF del ICDD (International Centre for Diffraction Data). En seguida con las fases identificadas fueron seleccionadas los patrones del ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), base de datos de patrones de difracción de polvo que ayuda comparar nuestro resultado experimental con otro calculado, el Archivo de Difracción de Polvo (PDF), que incluye los espacios d (relacionados con el ángulo de difracción) y las intensidades relativas de los picos de difracción observables fue PDF: 01-71-2494 (datos en la tabla 9 y anexo 2)

Se puede observar en los Difractogramas correspondientes al BiFeO_3 (Figura 53) la fase de perovskita $\alpha - \text{BiFeO}_3$, que se caracteriza por la presencia de “picos gemelos”. Al incrementar la temperatura de tratamiento térmico los picos gemelos se van separando para dar paso a la fase $\beta - \text{BiFeO}_3$ (ortorrómbica), que se caracteriza por tener picos únicos (P. García, 2018). Así mismo nos muestran que hemos logrado encontrar una fase pura del BiFeO_3 ya que los picos son característicos de la fase cristalina $\alpha - \text{BiFeO}_3$ pura, donde conforme la temperatura del tratamiento térmico aumenta, observamos que levemente disminuye el ancho del pico y crece sus intensidades en el material, esto demuestra que la intensidad de los picos está relacionado con el tamaño del cristalito, lo que se evidencia por los cambios del perfil de DRX. Las partículas sin tratamiento térmico contienen pocos cristales de BiFeO_3 con ciertas cantidades amorfas a diferencias de las partículas calcinas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ donde cristalizó mucho mejor. Para examinar más a fondo el tamaño de partícula y la microestructura de la superficie, se observó el polvo calcinado a diferentes temperaturas usando microscopia electrónica de barrido (SEM).

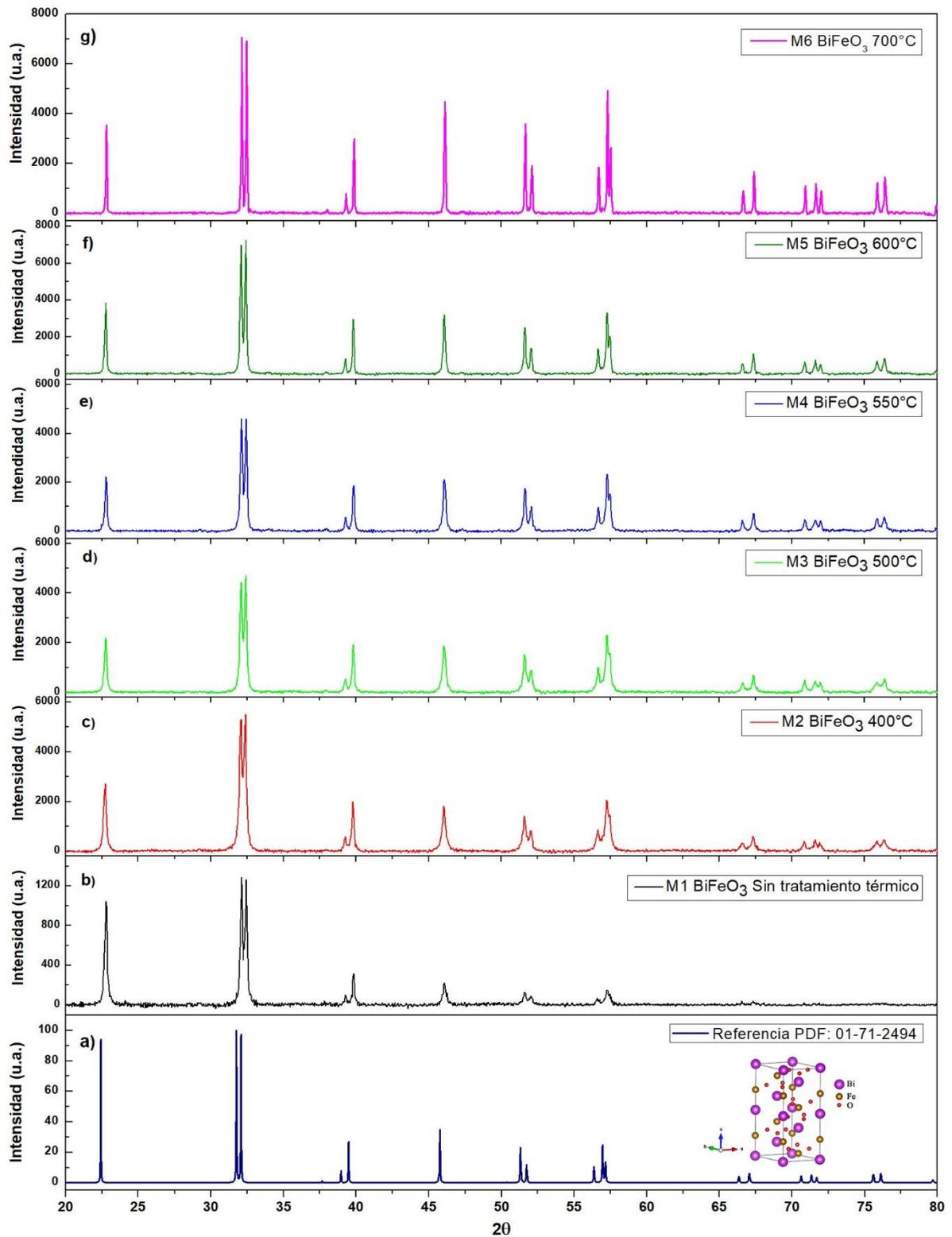


Figura 53. Difractogramas de rayo X en polvos de BiFeO_3 . a) referencia, b) sin tratamiento térmico, c) tratamiento térmico 400 °C, d) tratamiento térmico 500 °C, e) tratamiento térmico 550 °C, f) tratamiento térmico 600 °C y g) tratamiento térmico a 700°C (Elaboración propia).

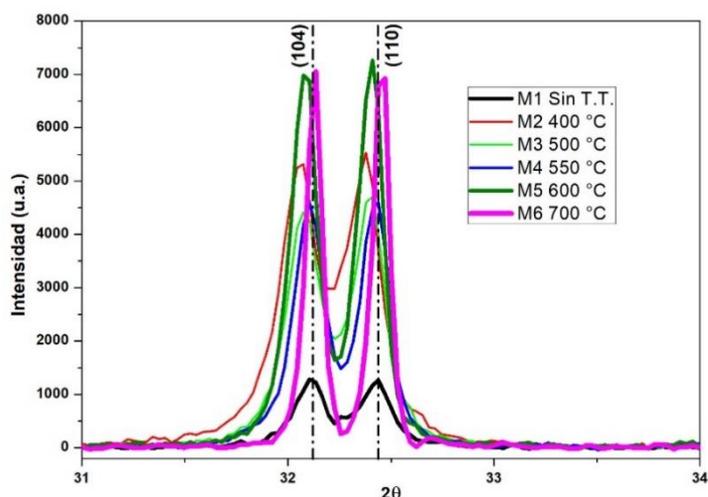


Figura 54. Ampliación máxima de los picos de Bragg con respecto al tamaño del cristalito (Elaboración propia).

Es fundamental una correcta identificación de las fases en las muestras, para escoger las estructuras adecuadas para el ajuste por el método de Rietveld y, consecuente exactitud de los datos cuantitativos. Se observó en los tratamientos térmicos, la muestra 6 cambió de color totalmente (marrón) esto puede explicarse a que se desestabiliza su estructura, en la figura 60 se puede comprobar lo mencionado debido a que la pendiente de absorbancia decae. Por ello a partir de adelante se evaluarán las muestras M1, M4 y M5 ya que nos interesa la fase α -BiFeO₃ y la mejor cristalización (romboédrica o Hexagonal).

Tabla 9

Datos calculados de la ICSD, PDF: 01-71-2494

Compuesto	Estructura	Código de referencia	$a = b$ (Å)	c (Å)	V 10 ⁶ pm ³	α (°)	β (°)	γ (°)
BiFeO ₃	Hexagonal	98-010-2804	5.578	13.862	373.52	90	90	120

4.2 Refinamiento Rietveld mediante el software Full Prof Suite

Para el refinamiento, los parámetros aplicados para el difractogramas fueron el fondo (background) Para la fase fueron refinados los parámetros: factor de escala, dimensiones de la celda unitaria, parámetros del perfil (desactivados los campos Eta, U, V, W) y textura según la tabla 9. Para evaluar el curso del refinamiento, si está adecuado o no, se usan los indicadores estadísticos: S (Goodness of fit, precisión de ajuste), R_{wp} (residuo del patrón

pesado), R_{exp} (valor esperado), y constante observación de la calidad del gráfico diferencial (espectro experimental y calculado), generados durante la iteración de los cálculos.

Tabla 10

Pasos realizados en el refinamiento Rietveld de parámetros en el patrón de difracción de rayos X del $BiFeO_3$.

PARÁMETROS	AJUSTES										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SF (escala)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
a,b,c, α , β , γ		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Background		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Zero Shift		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Background			X				X				X
Overall B-factor				X	X	X	X	X	X	X	X
Shape parameters X				X	X	X	X	X	X	X	X
Shape parameters Eta0					X	X	X	X	X	X	X
U,V,W						X	X	X	X	X	X
Fe: z								X			
O: y, z									X		
Occ. (Bi,Fe, O)										X	

Tabla 11

Parámetros de red, vectores de posición de las muestras experimentales y referencia

Muestra	Parámetros de red (Å)	Posiciones Atómicas	X	Y	Z	R Factor
PDF:	a=b= 5.578000	Bi	0.00000	0.00000	0.00000	-
71-249	c = 13.862000	Fe	0.00000	0.00000	0.22080	-
Referencia	V = 373.52	O	0.44730	0.01980	0.95240	-
BiFeO ₃ Sin Tratamiento	a=b= 5.581119	Bi	0.00000	0.00000	0.00000	R_{wp} : 30.0
	c = 13.868890	Fe	0.00000	0.00000	0.22411	R_{exp} : 25.5
	V = 374.123	O	0.44730	0.01980	0.95930	χ^2 = 1.39
BiFeO ₃ 550°C	a=b= 5.579762	Bi	0.00000	0.00000	0.00000	R_{wp} : 20.8
	c = 13.868910	Fe	0.00000	0.00000	0.22204	R_{exp} : 17.4
	V = 373.942	O	0.44730	0.01980	0.96834	χ^2 = 1.43
BiFeO ₃ 600°C	a=b= 5.578916	Bi	0.00000	0.00000	0.00000	R_{wp} : 17.2
	c = 13.866481	Fe	0.00000	0.00000	0.22232	R_{exp} : 14.0
	V = 373.763	O	0.44730	0.01980	0.96372	χ^2 = 1.49

Los detalles del ajuste se puede ver en el anexo 3.

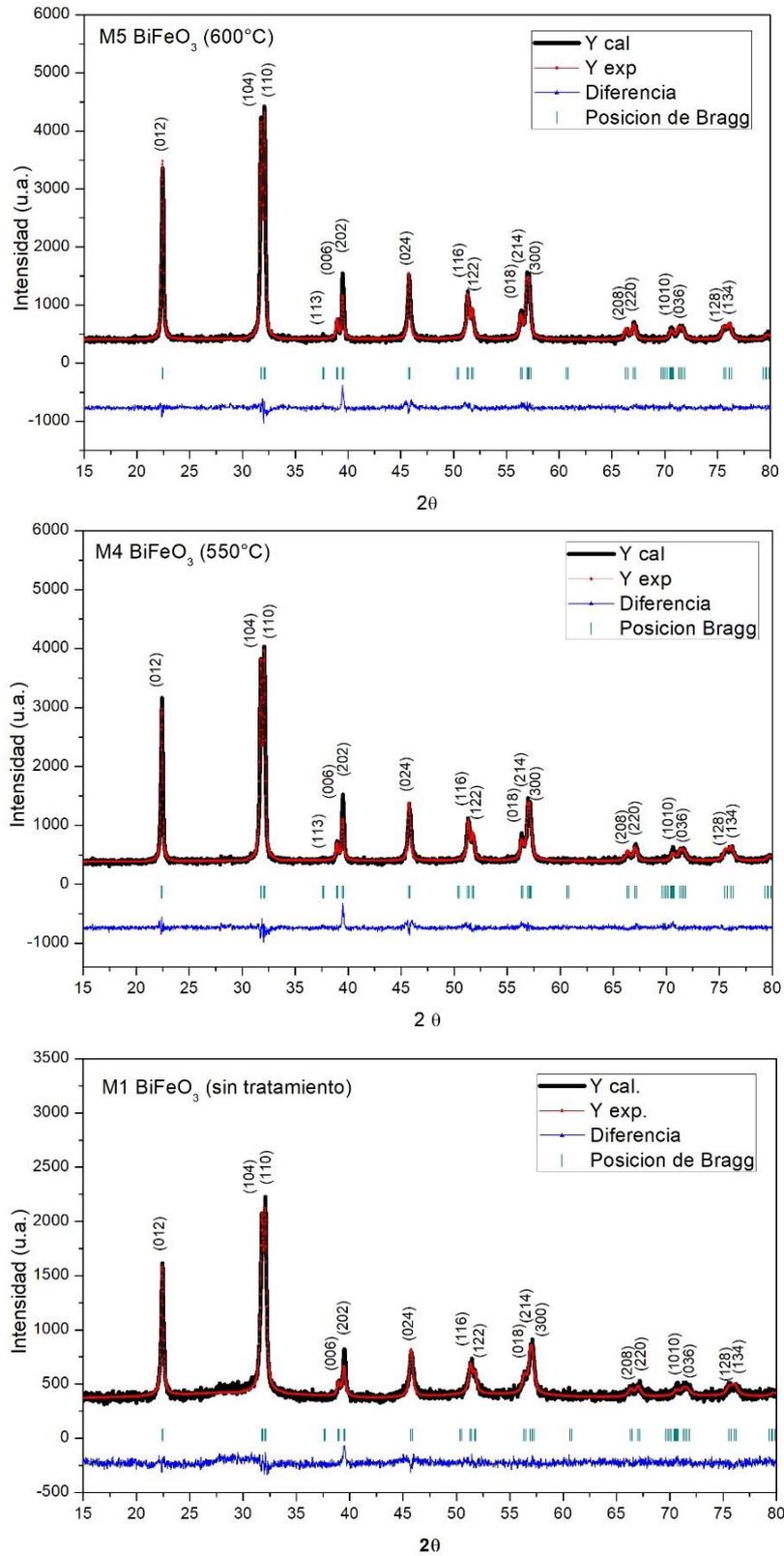


Figura 55. Refinamiento Rietveld de los difractogramas de BiFeO₃ para las muestras M1, M4 y M5 (Elaboración propia).

4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las muestras a una resolución de 100 nm. se presenta en la figura 56. Los resultados muestran poros creados por la combustión y aglomeraciones de partículas.

La magnificación con la que se midió fue de 30000X. Los resultados revelan que los tamaños de los granos o partículas tienden a aumentar cuando se eleva la temperatura de tratamiento térmico y se muestran las partículas más definidas que se encuentran tan juntas. Por ejemplo, a 550 °C y 600°C, se observa la formación de partículas de tamaño nanométricos más definidos, apreciándose la formación de granos más o menos elípticos y hexagonales.

Para determinar la relación de átomos de Bi, Fe y O, se realizó un análisis elemental usando espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) en zonas puntuales de la muestra, observando que las muestras obtenidas experimentalmente y con tratamiento térmico se acercan más a los valores teóricos (tabla 12). Los valores teóricos para el porcentaje atómico de Bi, Fe, y O en el BiFeO_3 son 20, 20 y 60, respectivamente (Ortiz, 2012). En la figura 57 se muestran los espectros de dispersión de energía en forma de histogramas de las medidas (SEM-EDS), estos muestran los rayos de energía (1-20 keV) y el número (conteo) de rayos X recibidos y procesados por el detector en función de la energía de los niveles atómicos de los elementos detectados. El área debajo de los histogramas es proporcional al número de átomos del elemento en el área irradiada.

Tabla 12
Porcentaje de los compuestos deseados Bi, Fe y O

Elemento	MASA ATÓMICA			Total %
	Bi	Fe	O	
BiFeO ₃ Sin tratamiento	22.02	24.55	53.43	100
BiFeO ₃ 550°C	21.43	24.14	54.43	100
BiFeO ₃ (600 °C)	19.58	21.7	58.72	100

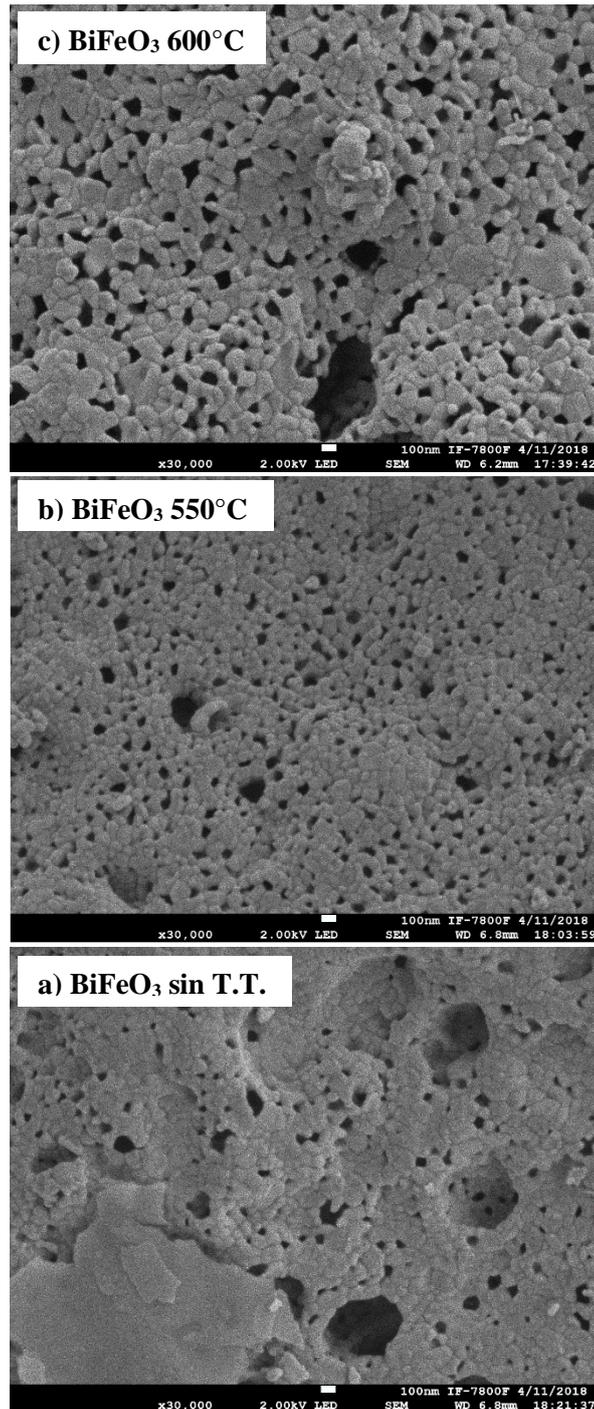


Figura 56. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de BiFeO₃, a) sin tratamiento térmico, b) a 550°C y c) a 600°C (Elaboración propia).

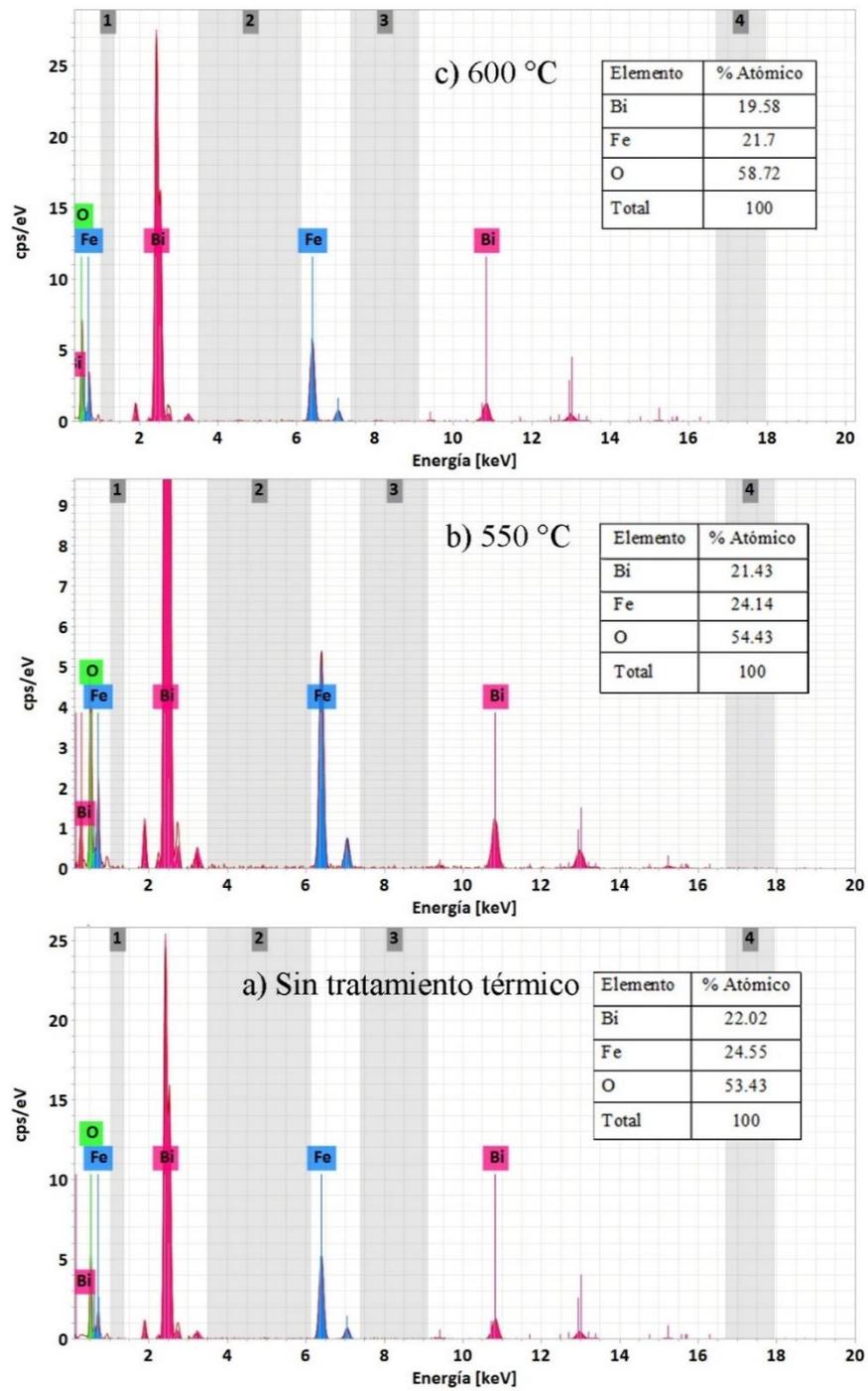


Figura 57. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) para las diferentes muestras (Elaboración propia).

4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los resultados representativos obtenidos por microscopia electrónica de transmisión (TEM) se muestran en la figura 58. Las imágenes muestran nanopartículas irregulares, pero relativamente uniforme de forma elíptica.

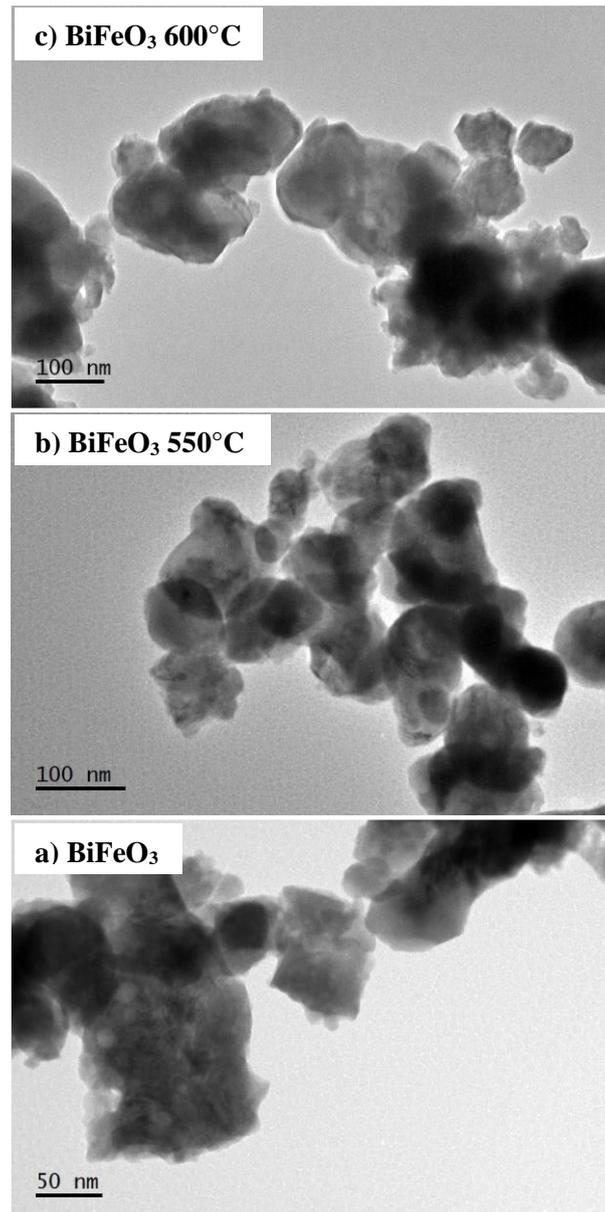


Figura 58. Imagen TEM de nanopartículas de BiFeO₃, a) Sin tratamiento térmico, b) 550°C y c) 600°C (Elaboración propia).

En las figuras 59 se presenta el análisis de una imagen en alta resolución (HR-TEM) de una nanopartícula de BiFeO₃ en condiciones diferentes de tratamiento térmico. Las

distancias interplanares de las muestras son de formas regulares con valores de 1.71 Å para la muestra sin tratamiento térmico, consistente con la familia de planos (122), mientras que para las muestras con tratamiento térmico las distancias interplanares son 2.56 Å y 2.64 Å perteneciente a la familia de planos (110).

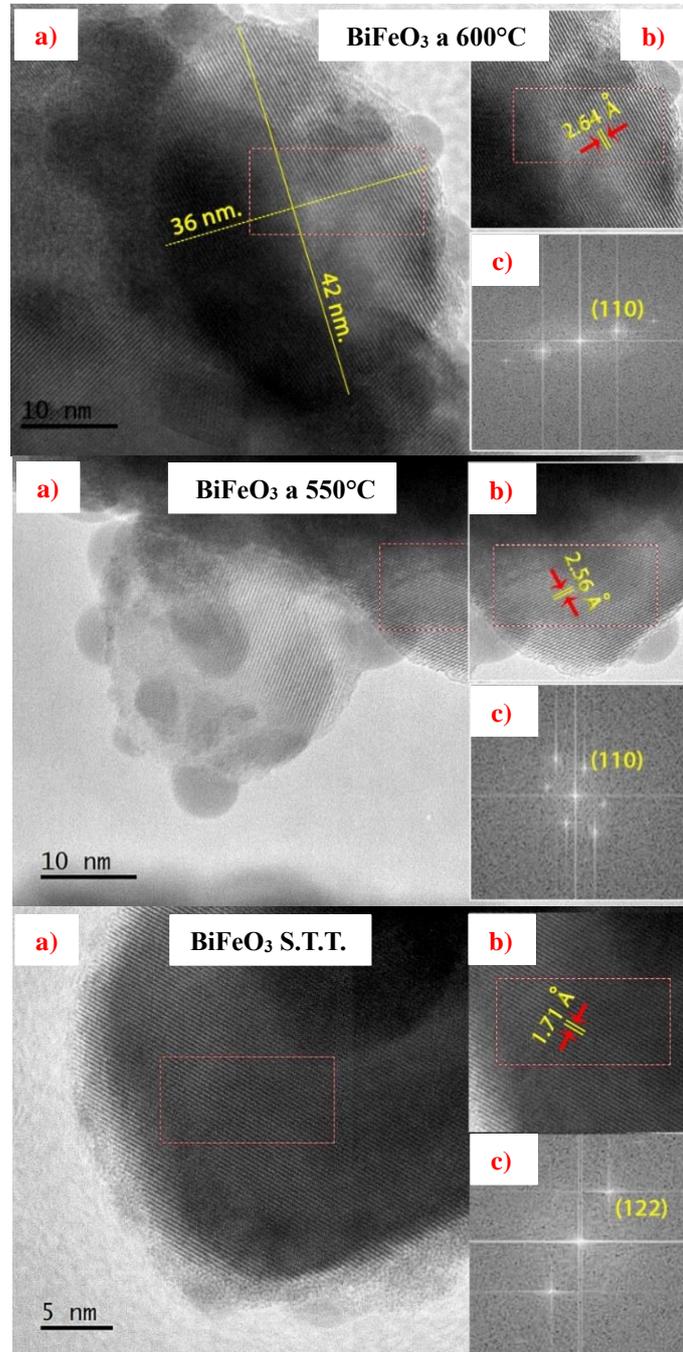


Figura 59. Muestras de BiFeO_3 sin tratamiento térmico, a 550°C y 600°C con los siguientes resultados. a) imagen HRTEM de una sola partícula de BiFeO_3 , b) espaciado entre las distancias interplanares y c) análisis FFT (Elaboración propia).

Nuevamente, se muestra claramente los cambios en la morfología al aumentar la temperatura de tratamiento térmico. Este resultado es una prueba más que se ha obtenido nanopartículas de BiFeO_3 . Un valor a resaltar en la Figura 59 de la imagen HR-TEM de una sola partícula de BiFeO_3 con tratamiento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$, se muestra una nanopartícula de BiFeO_3 con tamaño promedio de $36 \times 42\text{ nm}$. y el análisis de la transformada de Fourier rápida (FFT) correspondiente confirma la presencia de planos correspondientes con la simetría $R3c$.

4.5 Espectroscopia de UV-Visible mediante la técnica de reflectancia difusa

Hemos estudiado los espectros de reflectancia difusa para las distintas muestras de nanopartículas en polvo de BiFeO_3 . En la figura 60 se presenta el porcentaje de reflectancia difusa en función de la longitud de onda de la luz incidente.

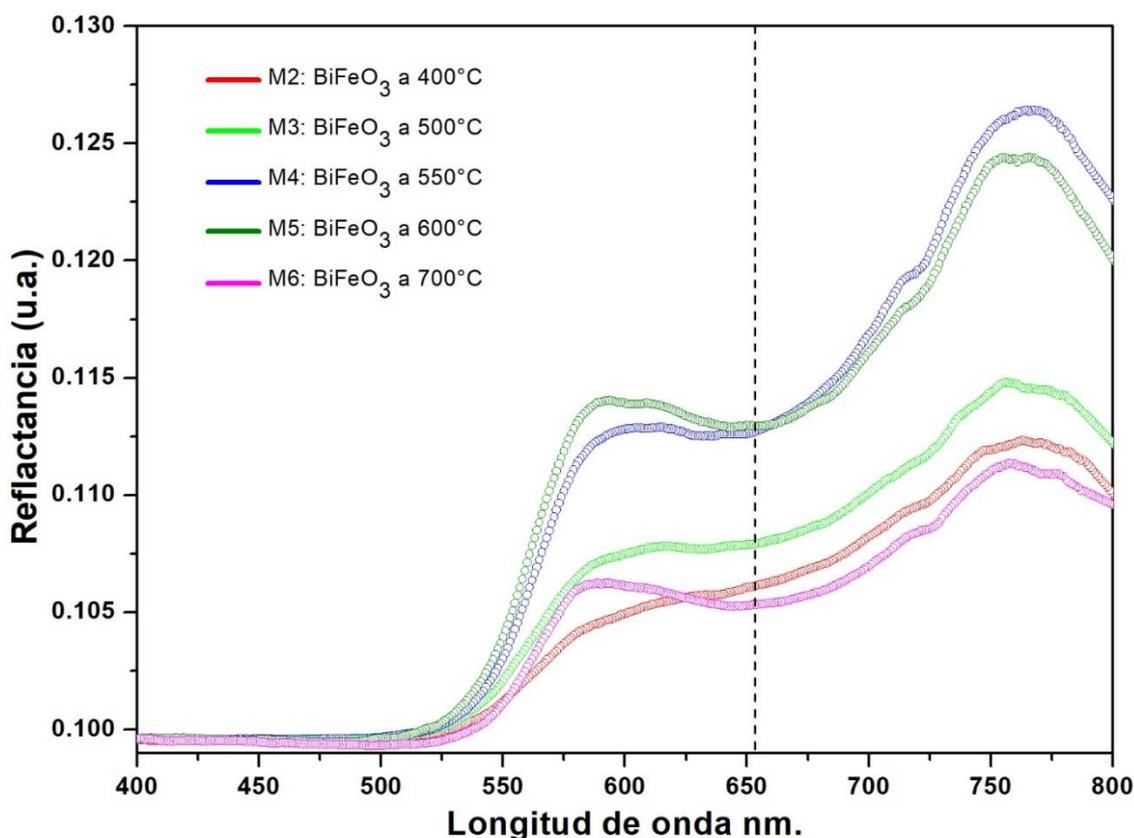


Figura 60. Espectros de reflectancia difusa (Uv-Visible) de nanopartículas de BiFeO_3 a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, a) $400\text{ }^\circ\text{C}$, b) $500\text{ }^\circ\text{C}$, c) $550\text{ }^\circ\text{C}$, d) $600\text{ }^\circ\text{C}$ y e) $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Elaboración propia).

De los resultados las muestras con tratamiento térmico a 550 °C y 600°C presentan un mayor decaimiento en la región visible a diferencia que las otras muestras, esto tendrá una gran influencia en calcular el Band Gap. Asimismo, en los espectros se observa que las nanopartículas de BiFeO₃ presentan una fuerte absorción en la región UV-Vis. entre 400 - 525 nm y ligera absorción entre 525 – 800 nm. Esta característica de absorción puede usarse para ver el efecto fotovoltaico en el material. La curva de absorción da un borde de absorción a 525 nm.

Como observamos en DRX, SEM y TEM, a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, el tamaño de las nanopartículas de BiFeO₃ crecen, mientras que los parámetros de red disminuyen levemente, por lo tanto, hace que el borde de absorción sea más pronunciado, estos resultados son acorde a la literatura (Ortiz, 2012) (Bismibanu, Vanga, Selvalakshmi, Ashok, & Alagar, 2018). Esto puede explicarse ya que estas nanoestructuras son más cristalinas y puras; deben tener el área superficial específica más pequeña y el orden cristalino más alto en el contacto entre partículas.

Se determinaron el valor de la banda prohibida (E_g) para las diferentes muestras de BiFeO₃, haciendo uso la relación entre la función de Kubelka-Munk $F(R)$ y la ecuación de Tauc detalladas en el capítulo 2. Se construyó la gráfica de la energía fotónica de la luz incidente en eV (eje X) y la función de Kubelka-Munk $F(R)$ por la energía fotónica al cuadrado (eje Y).

En la figura 61, la banda prohibida (E_g) se obtiene tomando la parte que permite un ajuste lineal, el mismo que se extrapola hasta el eje de las abscisas (Moyano, 2015), La intersección de la recta con el eje X da una estimación de la banda prohibida. Los valores se pueden observar en la tabla 13, donde se puede ver que la banda prohibida disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento térmico.

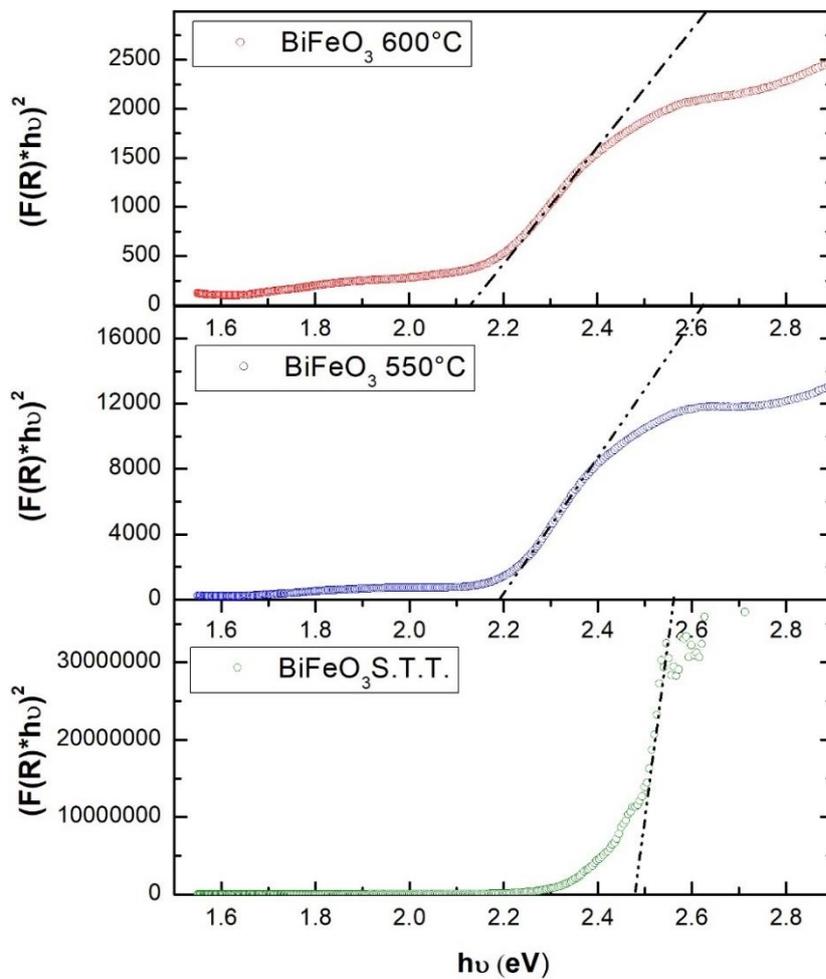


Figura 61. Gráfica de Tauc para el cálculo de brecha energética, transición electrónica directa (Elaboración propia).

Tabla 13
Energía de banda prohibida en BiFeO_3

Muestras BiFeO_3	Band Gap (eV.)	λ de los fotones que provocan excitación en el material con luz (nm.)
Sin tratamiento Térmico	2.48	≤ 500
550 °C	2.19	≤ 566
600 °C	2.14	≤ 579

El BiFeO_3 es un semiconductor de banda prohibida directa y los resultados son comparable con los valores informados anteriormente (ver anexo 1).

4.6 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE BiFeO₃

Para proceder con las medidas de resistividad por el método de cuatro puntas. Las muestras en polvo de BiFeO₃, fueron pastillas con un diámetro de 13 mm, presionada a 2.5 Mpa. Luego se procedió a colocar las bases de los contactos por sputtering, se depositó Ag por un promedio de 10 minutos.



Figura 62. Pastilla de BiFeO₃ (Elaboración propia).



Figura 63. Equipo de Sputtering (Elaboración propia).

La caracterización se realizó haciendo variar la corriente de $-1\mu\text{A}$ a $1\mu\text{A}$ para así ir midiendo la respuesta de los voltajes y construir la curva óhmica de corriente – voltaje (I-V). Con estos datos se pudo obtener la resistencia del material y posteriormente se calculó la resistividad por la ecuación planteada de Van der Pauw.

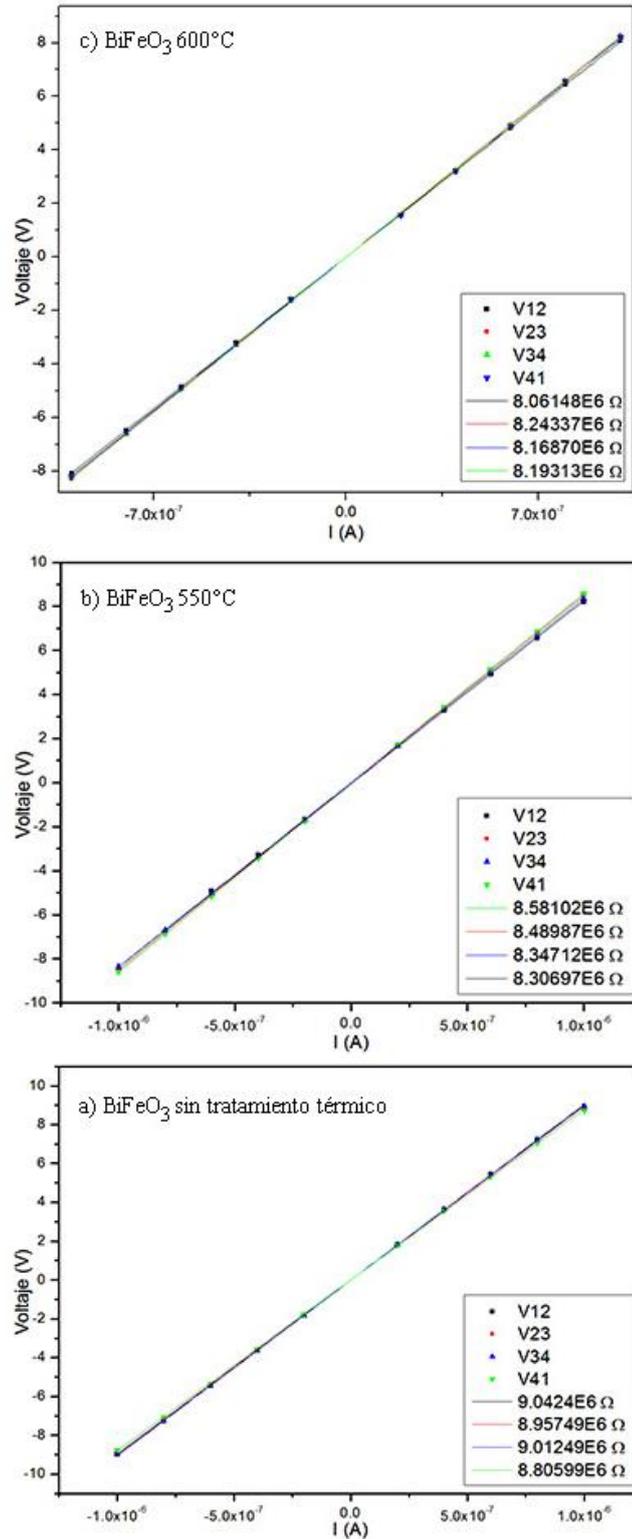


Figura 64. Mediciones I-V en pastillas de BiFeO₃, a) sin tratamiento térmico, b) a 550°C y c) a 600 °C (Elaboración propia).

Las curvas I-V nos muestra la característica óhmica del material, demostrando el paso de los electrones y la resistencia será igual en cualquiera de los puntos de medición. Con estos valores se procedió a calcular la resistividad del material.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_A + R_B)}{2} f \left(\frac{R_A}{R_B} \right)$$

Tabla 14

Resultados de resistencias y resistividad características para el semiconductor BiFeO₃

Muestras	Corriente	$R_A(\Omega)$	$R_B(\Omega)$	f	$\rho(\Omega \times cm)$
S.T.	0.5 μ A	1.47287×10^6	3.67478×10^6	0.933	1.632×10^6
550°C	0.5 μ A	1.02542×10^6	671900	0.984	0.568×10^6
600°C	0.5 μ A	899021	1.17928×10^6	0.933	0.486×10^6

De la tabla 14 se concluye que a medida que incrementamos la temperatura de tratamiento térmico en las muestras la resistividad de estas tiende a disminuir, esto por varios factores de mejora en el material entre los que más destacan son: Por la eliminación de impurezas que puedan existir en el BiFeO₃ (fases secundarias), cuando se reduce la banda prohibida y por mejorar la cristalinidad a temperatura estable de tratamiento térmico.

4.7 Efecto fotovoltaico

Las mediciones fotovoltaicas se realizaron mediante la iluminación de un láser 405 nm ($h\nu = 3.06$ eV) de longitud de onda como fuente fotoexcitada. Se fueron variando la intensidad de la iluminación láser en la superficie de la muestra, el cual fue medido con un radiómetro solar digital. Las medidas se realizaron a la muestra con tratamiento térmico de 600 °C.



Figura 65. Esquema del prototipo Ag / BiFeO₃ / Ag (Elaboración propia).

El resultado de la medición se observa en la figura 66, donde a más intensidad de luz la cantidad de electrones emitidas varían llegando a una saturación. La máxima corriente obtenida es 0.2 η A y una de las condiciones necesarias para la aparición del efecto fotovoltaico es la disponibilidad de estados vacíos en los niveles dentro de la banda donde los fotones con una energía mayor que el intervalo de banda pueden producir corriente eléctrica.

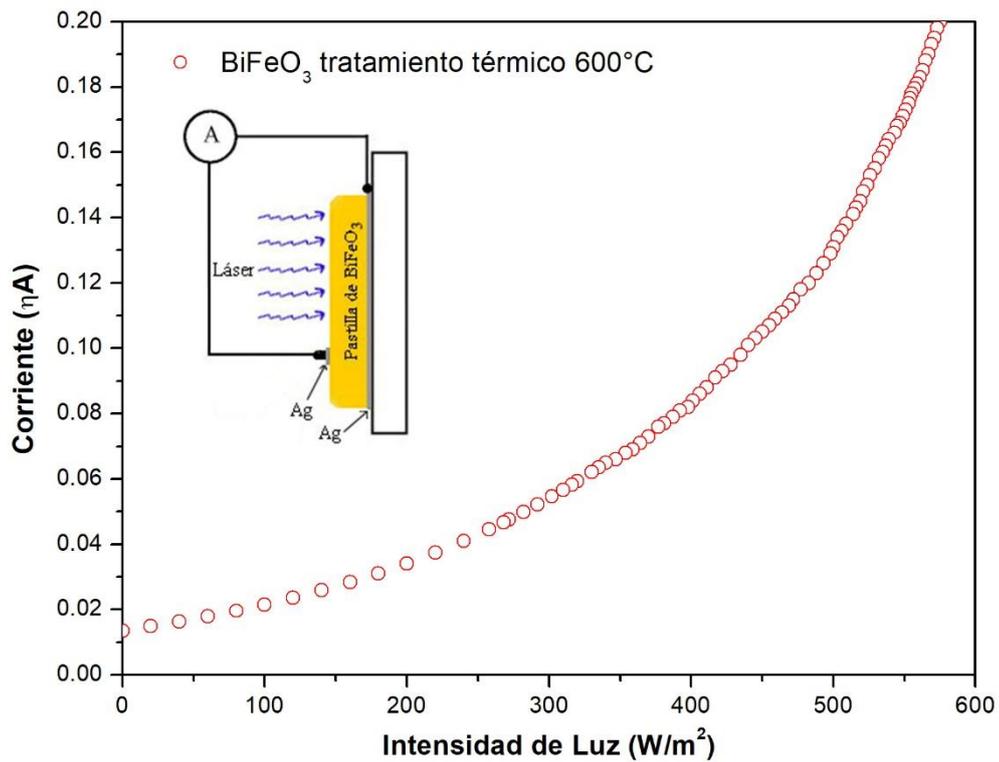


Figura 66. Intensidad de luz vs corriente en muestras de BiFeO_3 con tratamiento térmico a 600°C (Elaboración propia).

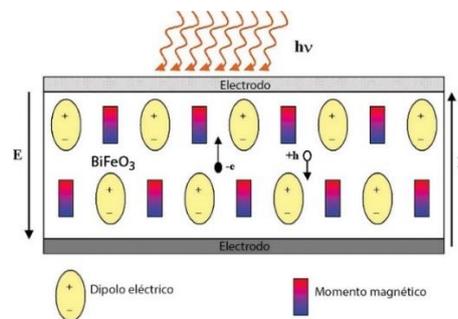


Figura 67. Esquema del efecto fotovoltaico en ferroeléctrico BiFeO_3 . Imagen modificada de (Vopson, 2015).

Para nuestro material ferroeléctrico polarizado, cuando los fotones con energías mayores a la banda de energía prohibida del BiFeO_3 ($h\nu \geq E_g$) inciden sobre el material, los fotones son absorbidos dando como resultado la generación de electrones y agujeros dentro de la mayor parte del material ferroeléctrico. Dado que la polarización interna P del material tiene un campo eléctrico interno asociado E ($P \approx \epsilon_0 \epsilon_r E$), la separación de carga en el material se produce debido al campo eléctrico interno E que conduce los portadores de carga. Por lo tanto, el efecto fotovoltaico en el ferroeléctrico BiFeO_3 es sustancialmente diferente al efecto interfacial convencional en las uniones semiconductoras p-n. Por lo tanto, el efecto fotovoltaico en ferroeléctricos, el campo interno E es una manifestación de la polarización remanente dentro del cristal y, en consecuencia, existe en toda la región a granel del cristal ferroeléctrico en lugar de una sola delgada región interfacial. El efecto fotovoltaico a granel tiene un transporte de carga que no está limitado por la difusión y una barrera de energía no limita la fotovoltaje de salida. La caracterización de intensidad de corriente y voltaje (J-V) fue obtenida en condiciones oscuras y bajo iluminación del láser el cual mostró una gráfica lineal y revelan un comportamiento sorprendentemente fotovoltaico, que es indicativo de la naturaleza polar de la muestra. La gráfica en condiciones oscuras es simétrica con el campo en la polaridad del voltaje aplicado, esto está relacionado con lo estudiado por (Gupta, Tomar, & Gupta, 2014), en la figura 68 se puede observar que todas las gráficas J-V obtenidas bajo la iluminación de la luz incidente no están pasando por el origen. Por el contrario, se encontró que la gráfica J-V obtenida en condiciones oscuras para el BCFMO cruza el origen, es decir, $J = 0$ para el voltaje aplicado = 0 V.

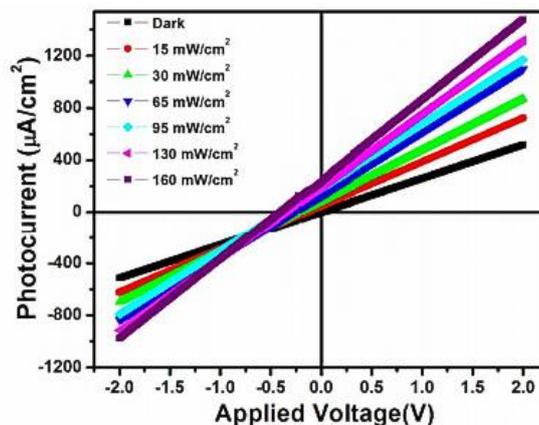


Figura 68. Curvas J – V de BCFMO (110 nm) en función de la intensidad de la luz láser incidente que muestra la densidad de la fotocorriente de cortocircuito y la fotovoltaje de circuito abierto (Gupta et al., 2014).

En la figura 69 para nuestros resultados obtenidos, se observa la pendiente de la curva J-V aumenta con la incidencia de la intensidad de la luz láser de 405 nm. La fotocorriente inducida observada bajo iluminación, incluso para polarización aplicada cero $V = 0$, se atribuye al efecto fotovoltaico ferroeléctrico.

El valor del voltaje de circuito abierto (V_{OC}), se estima a partir de la intersección de la gráfica J-V con el eje V para $J = 0 \text{ A/cm}^2$, obteniendo un voltaje de circuito abierto $V_{OC} = 3.4\text{V}$. La observación de un voltaje de circuito abierto mayor que la banda prohibida es una afirmación de los efectos fotovoltaicos en ferroeléctricos con múltiples dominios. Este valor de V_{OC} proporciona una plataforma prometedora para aprovechar la energía solar para generar electricidad.

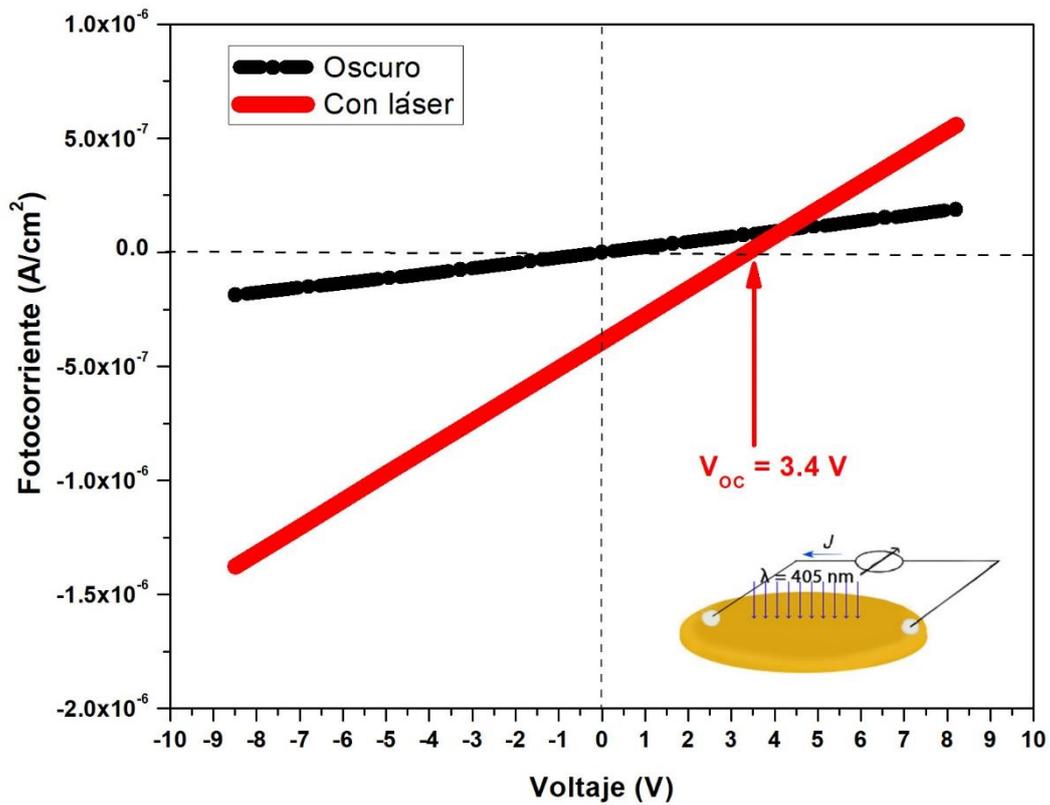


Figura 69. Mediciones I-V, a) con iluminación de láser y b) sin iluminación (Elaboración propia).

Para corroborar los resultados anteriores y eliminar cualquier efecto de calentamiento causado por la iluminación sostenida de la luz, se midió la fotocorriente de encendido / apagado a voltaje cero (figura 69), lo que nuevamente confirmó el efecto fotoeléctrico. Se obtuvo una fotocorriente en el rango de los nano amperios con iluminación de láser, mientras que sin iluminación no se generaba corriente. Tenga en cuenta que nuestro efecto fotovoltaico

se midió a partir de una sola muestra de BiFeO_3 cuya eficiencia fotovoltaica es considerablemente limitada. Se sabe que la fotocorriente es sensible a la condición de iluminación y la configuración del dispositivo, por lo que es posible una mejora importante en su valor modificando estos parámetros y ajustando la conductividad.

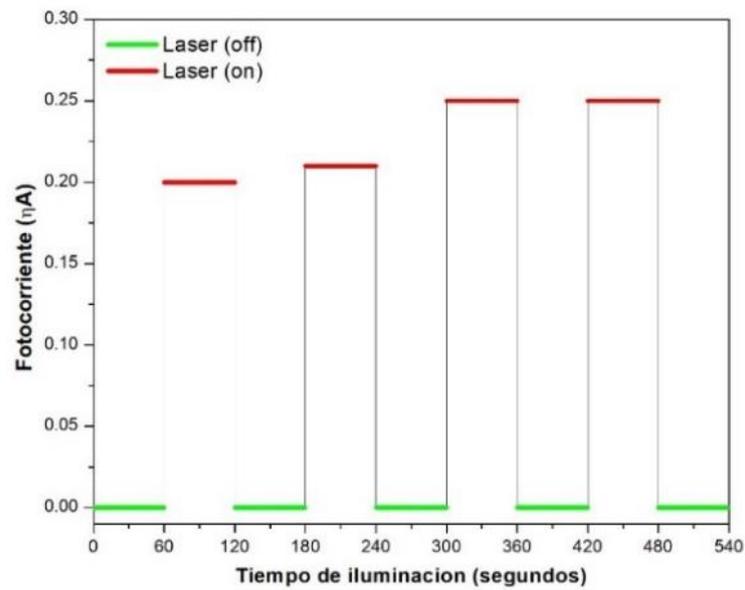


Figura 70. Fotocorriente generada en intervalos de tiempo (Elaboración propia).

CAPITULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Se ha sintetizado la ferrita de bismuto mediante el método de combustión, el agregado del ácido nítrico nos permitió obtener la solución totalmente en fase pura evitando algunas impurezas.

Los resultados por difracción de rayos X, tanto cualitativa y analíticamente (método de Rietveld) revelan la estructura hexagonal del BiFeO_3 con nanopartículas de gran pureza. El tamaño de las nanopartículas creció por medio de diferentes tratamientos térmicos posteriores a la síntesis, determinándose que el tamaño de cristalito está directamente relacionado con el valor y el tipo de esfuerzos que experimentan las nanoestructuras.

En las medidas EDS, podemos observar que la muestra a 600°C de tratamiento térmico presenta valores de su porcentaje atómico muy cercanos a los teóricos, Bi ($19.58 \pm 0.42\%$), Fe ($21.70 \pm 1.70\%$) y O ($58.72 \pm 1.28\%$) respectivamente.

En las medidas SEM, la morfología de la muestra del BiFeO_3 sin tratamiento térmico tiene una forma porosa y pocas definidas, esto debido a los gases liberados en el proceso de combustión. Las muestras con tratamiento térmico presentan la formación de granos más o menos elípticos y hexagonales, se observan las nanopartículas más definidas y en más cantidad.

En las medidas (TEM) se muestran imágenes de nanopartículas irregulares, pero relativamente uniforme de forma elíptica. Las distancias interplanares de las muestras con tratamiento térmico son de tamaños 2.56 \AA (a 500°C) y 2.64 \AA (a 600°C) perteneciente a la familia de planos (110) correspondientes a la simetría $R3c$. En promedio se pudieron observar nanopartículas entre 40 a 100 nm.

En las nanopartículas de BiFeO_3 con un tratamiento térmico a 600°C , encontramos una óptima banda prohibida con transición electrónica directa de 2.14 eV, es una mejora a los

valores reportados por otros autores. El método de síntesis, tratamiento térmico y pureza en la fase influyen en este valor.

En la caracterización eléctrica para la curva densidad de corriente y voltaje (J-V) mostró una gráfica lineal donde se encontró un voltaje de circuito abierto $V_{OC} = 3,4$ V. Por otro lado, la resistividad fue medida por el método de 4 puntas aplicando la técnica de Van der Pauw, Obteniendo como mejor resultado para el BiFeO_3 con un tratamiento térmico de 600°C , $\rho = 0.486 \times 10^6 \Omega\text{cm}$, este valor se encuentra en el rango de los semiconductores 10^8 y $10^{-3} \Omega\text{cm}$.

El efecto fotovoltaico se midió mediante la adquisición de las características de corriente e intensidad de luz de un láser con una longitud de onda de 405 nm. ($h\nu = 3.06$ eV) dando como resultado una corriente de 0.2 nA en su máxima intensidad.

5.2 Recomendaciones

Para trabajos futuros se recomienda reducir la banda prohibida, mediante la inclusión de diferentes elementos (La, Cr, Co, Mg, etcétera) como impurificaciones en su estructura del BiFeO_3 , debido a que los multiferroicos de banda estrecha tienen grandes aplicaciones potentes en dispositivos optoelectrónicos y de energía solar.

BIBLIOGRAFIA

- Abdullahi, S. S., Güner, S., Koseoglu, Y., Murtala, I., Adamu, B. I., & Abdulhamid, M. I. (2016). Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics (NAMPA)*, 35(May), 241–246.
- Achenbach, G. D., James, W. J., & Gerson, R. (1967). Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 50(8), 437–437. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15153.x>
- Aedo, J. (n.d.). Curso de Semiconductores Sesión 2. Retrieved October 20, 2019, from <https://slideplayer.es/slide/1697545/>
- Astrath, E. A. C., Junior, L. S., Silva, D. M., Dias, G. S., Volnistem, E. A., Bini, R. D., ... Freitas, V. F. (2019). On the stable coexistence of the orthorhombic and rhombohedral symmetries in BiFeO₃ compound. *Ferroelectrics*, 545(1), 119–126. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1621696>
- Bernardo, M. S. (2014). Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 53(1), 1–14. <https://doi.org/10.3989/cyv.12014>
- Bismibanu, A., Vanga, P. R., Selvalakshmi, T., Ashok, M., & Alagar, M. (2018). Investigations on Structural, Optical and Multiferroic Properties of Bismuth Ferrite Nanoparticles Synthesized by Sonochemical Method. *Journal of Electronic Materials*, 47(11), 6373–6377. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6581-2>
- Cardona, D. (2014). Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de óxido de bismuto férrico (tesis de doctorado). Universidad Nacional autónoma de México, Ciudad de México, México.
- Catalan, B. G., & Scott, J. F. (2009). *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*. Wiley-VCH, 21, 2463–2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676–677. <https://doi.org/10.1063/1.1721711>
- Chen, G., Chen, J., Pei, W., Lu, Y., Zhang, Q., Zhang, Q., & He, Y. (2019). Bismuth ferrite materials for solar cells: Current status and prospects. *Materials Research Bulletin*, 110, 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.011>

- Colonia, R. (2012). Análisis estructural por el refinamiento de Rietveld del peróxido de zinc (ZnO_2) sintetizado y sometido a diferentes temperaturas.
- Conde, L. (2017). Implementación de un sistema de medición de resistividad eléctrica en películas delgadas semiconductoras por el método de Van der Pauw (tesis de maestría). Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú.
- De la Peña, O. (2015). Semiconductores. Instituto de física de la Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México, Puebla.
- Ebnesajjad, S. (2014). Surface and Material Characterization Techniques. In Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (pp. 39–75). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-26435-8.00004-6>
- Estrella, J. (2016). Mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico (tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional, Tamaulipas, México.
- Fan, Z., Yao, K., & Wang, J. (2014). Photovoltaic effect in an indium-tin-oxide/ $\text{ZnO}/\text{BiFeO}_3/\text{Pt}$ heterostructure. *Applied Physics Letters*, 105(16). <https://doi.org/10.1063/1.4899146>
- Fernandez, E. (2000). Elaboración y caracterización física de películas semiconductoras de silicio amorfo hidrogenado (tesis de licenciatura). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- García, P. (2018). Estabilización de fase $\beta\text{-BiFeO}_3$ mediante Sr a temperatura ambiente y su efecto en las propiedades multiferroicas. *Tópicos de Investigación En Ciencias de La Tierra y Materiales*, 5.
- García, R. (2010). Preparacion y propiedades de laminas ultradelgadas policristalinas de PbTiO_3 (tesis doctoral). Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, Madrid, España.
- Ghosh, S., Dasgupta, S., Sen, A., & Maiti, H. S. (2005). Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5), 1349–1352. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00306.x>
- Goetzberger, A., Hebling, C., & Schock, H. W. (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 40(1), 1–46. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00092-X](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00092-X)
- Green, M. A. (2001). Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9(2), 123–135. <https://doi.org/10.1002/pip.360>

- Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(7), 506–514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>
- Gumiel, C. (2018). Láminas delgadas de materiales multiferróicos basados en BiFeO₃ procesadas en medio acuoso (tesis doctoral). Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.
- Gupta, S., Tomar, M., & Gupta, V. (2014). Ferroelectric photovoltaic properties of Ce and Mn codoped BiFeO₃ thin film. *Journal of Applied Physics*, 115(1). <https://doi.org/10.1063/1.4859575>
- Inowlocki, S. (1999). When Aseneth Met Joseph. *Journal of Jewish Studies*, 50(2), 334–335. <https://doi.org/10.18647/2223/jjs-1999>
- Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). *X-Ray Powder Diffractometry* (1st ed.). <https://doi.org/10.1002/9781118520994>
- Jiang, W., Cai, W., Lin, Z., & Fu, C. (2013). Effects of Nd-doping on optical and photovoltaic properties of barium titanate thin films prepared by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, 48(9), 3092–3097. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.048>
- Joshi, G. P., Saxena, N. S., Mangal, R., Mishra, A., & Sharma, T. P. (2003). Band gap determination of Ni-Zn ferrites. *Bulletin of Materials Science*, 26(4), 387–389. <https://doi.org/10.1007/BF02711181>
- Kotnala, R. K., & Shah, J. (2015). Ferrite Materials: Nano to Spintronics Regime. In *Handbook of Magnetic Materials* (Vol. 23). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63528-0.00004-8>
- Kubel, F., & Schmid, H. (1990). Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallographica Section B*, 46(6), 698–702. <https://doi.org/10.1107/S0108768190006887>
- Kumar, A., & Varshney, D. (2012). Crystal structure refinement of Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ multiferroic by the Rietveld method. *Ceramics International*, 38(5), 3935–3942. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.046>
- Lazo, A. (2014). Síntesis y propiedades ópticas y magnéticas del YCrO₃ preparado por los métodos precursor polimérico y reacción de combustión (tesis doctoral). Universidad Federal de Goiás, Goiani, Brasil.
- Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bonville, P., Marucco, J. F., & Fusil, S. (2007). Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order

- in BiFeO₃ single crystals. *Physical Review B*, 76(2), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024116>
- Liu, Y., Wang, S., Chen, Z., & Xiao, L. (2016). Applications of ferroelectrics in photovoltaic devices. *Science China Materials*, 59(10), 851–866. <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5102-0>
- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J Sol-Gel Technol*, 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- Lutterotti, L. (2014). Introduction to Rietveld refinements. 1–26.
- Martínez, E. (2019). Estudio teórico-experimental sobre propiedades estructurales, ferroeléctricas y ópticas del BiFeO₃ mediante impurificaciones con metales de transición (tesis doctoral). Centro de investigación científica y de educación superior de Ensenada, Baja California, México.
- Michel, C., Moreau, J. M., Achenbach, G. D., Gerson, R., & James, W. J. (1969). The atomic structure of BiFeO₃. *Solid State Communications*, 7(9), 701–704. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90597-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90597-3)
- Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A., & Guerrero, V. H. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método de Sol-Gel. *Revista Politécnica*, 36(3), 7–1.
- Moyano, M. (2015). Procesamiento, caracterización estructural y estudio de la conductividad eléctrica del material cerámico Bi_{0.7}La_{0.3}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_{3.05} (tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Ortiz, J. (2012). Nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ y BiFeO₃ (tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- Pascual, E. (1991). Caracterización óptica de capas finas de carbono amorfo hidrogeno mediante elipsometría espectroscópica (tesis de doctorado). Universitat de Barcelona, Barcelona, España.
- Peñalva, J. (2018). Síntesis por el método de combustión en solución y caracterización del BiFeO₃ (tesis de maestría). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- Portela, D. (2014). Síntesis y caracterización de materiales fotovoltaicos para paneles solares de bajo coste y alta eficiencia (tesis de pregrado). Universidad de la Coruña, Coruña, España.
- Pruneda, B. (2012). Síntesis y Caracterización del nuevo semiconductor Bi₂YNbO₇ (tesis de

- pregrado). Universidad de Santiago de Chile, Chile.
- Puli, V. S., Pradhan, D. K., Katiyar, R. K., Coondoo, I., Panwar, N., Misra, P., ... Katiyar, R. S. (2014). Photovoltaic effect in transition metal modified polycrystalline BiFeO₃ thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(7), 6. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/7/075502>
- Química, B. (2016). Modelo de Bandas del enlace metálico. Retrieved October 22, 2019, from <https://www.edu.xunta.gal/centros/ieschanmonte/aulavirtual2/mod/page/view.php?id=9147>
- Ramachandran, B., Dixit, A., Naik, R., Lawes, G., & Rao, M. S. R. (2010). Charge transfer and electronic transitions in polycrystalline BiFeO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(1), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.012102>
- Ramanathan, S. (2010). *Thin film Metal-Oxides*. Harvard University, Cambridge, United States: Springer US.
- Rengifo, M. (2018). *Dispositivos memristivos basados en óxidos ferroelectricos (tesis doctoral)*. Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires, Argentina.
- Rhaman, M. M., Matin, M. A., Hossain, M. N., Mozahid, F. A., Hakim, M. A., & Islam, M. F. (2019). Bandgap engineering of cobalt-doped bismuth ferrite nanoparticles for photovoltaic applications. *Bulletin of Materials Science*, 42(4). <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1871-8>
- Rojas, G. (2011). *Influencia de los dopantes en los sitios A y B en la evolución estructural del multiferroico BiFeO₃ (tesis de maestría)*. Centro de investigación en materiales avanzados, S.C.Chihuahua, México.
- Royen, P., & Swars, K. (1957). Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd. *Angewandte Chemie*, 69(24), 779–779. <https://doi.org/10.1002/ange.19570692407>
- Rueda, I., & Sánchez, E. (2019). *Ferroelectricidad*. Retrieved from <https://previa.uclm.es/profesorado/maarranz/Documentos/alumnosmateriales0506/G6-FERROELECTRICIDAD.pdf>
- Safari, A., & Akdogan, E. K. (2008). *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications* (1st ed.; Libgen librarian, Ed.). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76540-2>
- Safi, R., & Shokrollahi, H. (2012). *Physics, chemistry and synthesis methods of*

- nanostructured bismuth ferrite (BiFeO_3) as a ferroelectro-magnetic material. *Progress in Solid State Chemistry*, 40(1–2), 6–15. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.03.001>
- Sarkar, K. (2011). Synthesis , Characterization and Property Evaluation of Ni and Co doped Bismuth Ferrite Multiferroic.
- Scimeca, M., Bischetti, S., Lamsira, H. K., Bonfiglio, R., & Bonanno, E. (2018). Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European Journal of Histochemistry*, 62(1), 89–99. <https://doi.org/10.4081/ejh.2018.2841>
- Shima, H., Naganuma, H., & Okamura, S. (2013). Optical properties of multiferroic BiFeO_3 films. *IntechOpen*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/54908>
- Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
- Silva, J. (2015). Síntesis, estructura y propiedades de BiFeO_3 con diversos dopantes (tesis de doctorado). Centro de Investigación de Materiales Avanzados, Chihuahua, México.
- Spaldin, N., & Fiebig, M. (2005). The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(July), 391–392. <https://doi.org/10.1126/science.1113357>
- SZE, S. M. (1986). *Semiconductor Devices: Physics and Technology* (2nd ed.). New Caledonia: R. R. Donnelley and Sons, Inc, (Willard).
- Tan, L. Z., Zheng, F., Young, S. M., Wang, F., Liu, S., & Rappe, A. M. (2016). Shift current bulk photovoltaic effect in polar materials-hybrid and oxide perovskites and beyond. *Npj Computational Materials*, 2(July). <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2016.26>
- Vopson, M. M. (2015). Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40(4), 223–250. <https://doi.org/10.1080/10408436.2014.992584>
- Wu, J., Fan, Z., Xiao, D., Zhu, J., & Wang, J. (2016). Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures. *Progress in Materials Science*, 84, 335–402. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.001>
- Würfel, P. (2009). *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Yang, M., Bhatnagar, A., & Alexe, M. (2015). Electronic Origin and Tailoring of

- Photovoltaic Effect in BiFeO₃ Single Crystals. *Advanced Electronic Materials*, 1(11), 1–5. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500139>
- Yang, X., Su, X., Shen, M., Zheng, F., Xin, Y., Zhang, L., ... Harris, V. G. (2012). Enhancement of photocurrent in ferroelectric films via the incorporation of narrow bandgap nanoparticles. *Advanced Materials*, 24(9), 1202–1208. <https://doi.org/10.1002/adma.201104078>
- Zhang, G., Wu, H., Li, G., Huang, Q., Yang, C., Huang, F., ... Lin, J. (2013). New high T_c multiferroics KBiFe₂O₅ with narrow band gap and promising photovoltaic effect. *Scientific Reports*, 3, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep01265>
- Zhang, X. (2016). Hall Effect Measurement System Hall and van der Pauw Measurements.
- Zou, J., Gong, W., Ma, J., Li, L., & Jiang, J. (2015). Efficient catalytic activity BiFeO₃ nanoparticles prepared by novel microwave-assisted synthesis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(2), 1304–1311. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9074>

ANEXOS

ANEXO 1: RESUMEN DE VALORES DE BRECHAS ENERGÉTICAS DE LA BIFEO₃ INFORMADOS EN LA LITERATURA

Nano o micro estructura	Tamaño (nm)	Band Gap (ev)	Tipo de transición (en la brecha energética)	Método de síntesis	Técnica para caracterizar	Referencias
Nanopartícula	73.7	2.18	Directa	Sol-Gel	UV-Vis-DRS	((Zou, Gong, Ma, Li, & Jiang, 2015)
Nanopartícula	52, 70, 95	2.12	Indirecta	Xerogel de poliacrilamida	UV-Vis-DRS	(Xian, 2011)
Nanopartícula	80-120	2.18	Indirecta	Sol-Gel	UV-Vis-DRS	(Gao, 2007)
Nanopartícula	3,11,16	2.43	Directa	-	UV-Vis-DRS	(Chen, 2010)
Microesfera	14,24,29,44	2.1	Indirecta	Método solvotérmico	UV-Vis-DRS	(Huo, 2010)
Nanocubo	50-200	2.1	Absorbancia vs λ	Asistida por la radiación de microondas	UV-Vis-DRS	(Joshi, 2008)
Nanopartícula	25	2.27	Directa	Combustión	UV-Vis-DRS	(Ortiz, 2012)
Nanopartícula	38	2.12	Directa	Sonoquímico	UV-Vis-DRS	(Bismibanu et al., 2018)
Nanopartícula	36	2.2	Directa	Combustión	UV-Vis-DRS	(Peñalva, 2018)

ANEXO 02: PDF DE IDENTIFICACIÓN DEL PATRÓN DE DIFRACCIÓN DEL BiFeO_3 TEÓRICO

Name and formula

Reference code:	98-003-2804
Compound name:	Bismuth Ferrate(III)
Chemical name:	Bismuth Ferrate(III)
Common name:	Bismuth Ferrate(III)
ICSD name:	Bismuth Ferrate(III)
Chemical formula:	$\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{O}_3$
Second chemical formula:	$\text{Bi}(\text{FeO}_3)$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	R 3 c
Space group number:	161
a (Å):	5.5780
b (Å):	5.5780
c (Å):	13.8620
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm^3):	8.34
Volume of cell (10^6 pm^3):	373.52
Z:	6.00
RIR:	8.74

Subfiles and quality

Subfiles:	ICSD Pattern, Inorganic
Quality:	Calculated (C)

References

Primary reference: Murashov, V.A. Fischer, P. Przenioslo, R. Sosnowska, I., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **160**, 384, (1996)

Peak list

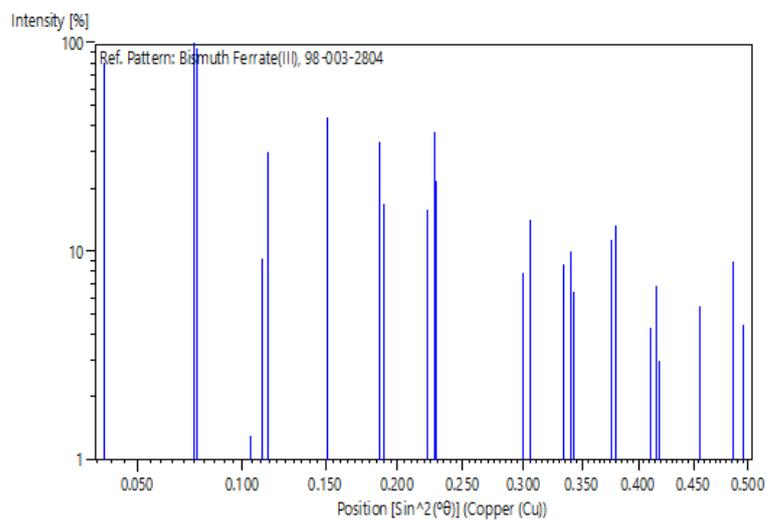
No.	h	k	l	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	0	1	2	3.96309	22.416	80.4
2	1	0	4	2.81585	31.752	100.0
3	1	1	0	2.78900	32.066	94.8
4	1	1	3	2.38775	37.641	1.3
5	0	0	6	2.31033	38.952	9.2
6	2	0	2	2.28082	39.477	29.8
7	0	2	4	1.98155	45.752	43.9
8	2	1	1	1.81019	50.369	0.3
9	1	1	6	1.77918	51.310	33.4
10	1	2	2	1.76559	51.734	17.1
11	0	1	8	1.63100	56.366	15.8
12	2	1	4	1.61535	56.961	37.2
13	0	3	0	1.61023	57.159	21.6
14	1	2	5	1.52485	60.684	0.2
15	2	0	8	1.40793	66.339	7.9

16	2	2	0	1.39450	67.061	14.2
17	1	1	9	1.34828	69.684	0.1
18	2	1	7	1.34234	70.038	0.1
19	2	2	3	1.33503	70.478	0.1
20	1	3	1	1.33358	70.566	3.0
21	1	0	10	1.33243	70.636	8.6
22	0	3	6	1.32103	71.338	10.1
23	3	1	2	1.31544	71.688	6.4
24	1	2	8	1.25686	75.596	11.4
25	1	3	4	1.24965	76.109	13.4
26	3	1	5	1.20631	79.368	0.2
27	0	2	10	1.20227	79.689	4.3
28	2	2	6	1.19388	80.363	6.8
29	0	4	2	1.18975	80.699	3.0
30	0	0	12	1.15517	83.646	0.7
31	4	0	4	1.14041	84.979	5.4
32	1	3	7	1.10968	87.921	0.1
33	3	2	1	1.10471	88.419	3.1
34	2	1	10	1.10406	88.485	8.9
35	2	3	2	1.09434	89.481	4.5

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.44730	0.01980	0.95250	0.5600	1.0000	18b
2	FE1	Fe	0.00000	0.00000	0.22080	0.5600	1.0000	6a
3	BI1	Bi	0.00000	0.00000	0.00000	0.5600	1.0000	6a

Stick Pattern



ANEXO 03: ARCHIVO DE SALIDA PCR DEL PROGRAMA FULLPROF SUIT

BiFeO₃ sin tratamiento térmico

OMM M1BiFeO₃

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.39

! Files => DAT-file: BIFEO₃.dat, PCR-file: BIFEO₃

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

0 5 1 -4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 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 1 0 -1 1 0 0 0 0

!

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

Patt# 1

1.540600 1.544390 0.50000 40.000 8.0000 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

100 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 5.0000 0.020507 109.9994 0.000 0.000

!

!

15 !Number of refined parameters

!

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1

-0.01373 31.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0

!

! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Fourier cosine series, up to 18 coefficients)

398.816 -32.191 7.159 -19.978 -6.678 -18.160

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

-6.622 -8.915 -11.447 -2.820 -8.916 -2.333

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

8.139 -15.440 27.038 -29.366 19.796 -19.376

101.00 111.00 121.00 131.00 141.00 151.00

!-----

! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.00

```

!-----
HEXAGONAL
!
!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   4853.347  0  5  1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind  RMua  RMub  RMuc  Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
   0  0  0  0  0  0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000  0  0  0  0
!
!
R 3 c          <--Space group symbol
!Atom Typ   X    Y    Z   Biso   Occ   In Fin N_t Spc /Codes
O   O    0.44730 0.01980 0.95930 0.56000 1.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Fe  Fe    0.00000 0.00000 0.22411 0.65354 0.99687  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Bi  Bi    0.00000 0.00000 0.00000 0.72190 0.94726  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
0.30003E-05 0.90090 -0.13875 0.00000 0.00000 0.00000  0
      11.00000 71.000 41.000  0.000  0.000  0.000
!   U     V     W     X     Y     GauSiz  LorSiz Size-Model
0.577295 -0.187624 0.071019 0.002893 0.000000 0.000000 0.000000  0
      0.000  81.000  91.000  61.000  0.000  0.000  0.000
!   a     b     c     alpha  beta   gamma  #Cell Info
5.581119 5.581119 13.868890 90.000000 90.000000 120.000000
      21.00000 21.00000 51.00000 0.00000 0.00000 21.00000
! 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
      5.000  109.999  1

```

BiFeO₃ a 550 °C

COMM BiFeO₃ M4

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.43

! Files => DAT-file: bifeo3.dat, PCR-file: bifeo3m2

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

0 5 1 -4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 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 1 0 -1 1 0 0 0 0

!

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

Patt# 1

1.540600 1.544390 0.50000 40.000 8.0000 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

100 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 5.0000 0.020507 109.9994 0.000 0.000

!

!

11 !Number of refined parameters

!

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1

-0.01070 31.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0

!

! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Fourier cosine series, up to 18 coefficients)

411.326 -36.406 14.740 -24.526 0.842 -12.445

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

-4.204 0.292 -8.057 2.629 -5.834 -2.356

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

1.846 -6.533 6.088 -8.617 3.197 -5.981

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

!-----

! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.00

!-----

HEGAXONAL

```

!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth   ATZ   Nvk Npr More
  3  0  0 2.0 0.0 2.0  0  0  0  0  0   4952.836  0  5  1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind  RMua  RMub  RMuc  Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
  0  0  0  0  0  0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000  0  0  0  0
!
!
R 3 c          <--Space group symbol
!Atom Typ   X    Y    Z   Biso   Occ   In Fin N_t Spc /Codes
O   O    0.44730 0.01980 0.96834 0.56000 1.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00 111.00  0.00  0.00
Fe  Fe    0.00000 0.00000 0.22204 0.76838 0.99069  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Bi  Bi    0.00000 0.00000 0.00000 0.61640 0.97536  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
0.48271E-05 0.71651 -0.48657 0.00000 0.00000 0.00000  0
 11.00000  71.000  41.000  0.000  0.000  0.000
!   U     V     W     X     Y     GauSiz  LorSiz Size-Model
0.329663 -0.148985 0.050672 0.005040 0.000000 0.000000 0.000000  0
 0.000  81.000  91.000  61.000  0.000  0.000  0.000
!   a     b     c     alpha  beta  gamma  #Cell Info
5.579762 5.579762 13.868905 90.000000 90.000000 120.000000
21.00000 21.00000 51.00000 0.00000 0.00000 21.00000
! Pref1 Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
-0.10190 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 101.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern to plot
 5.000  109.999  1

```

BiFeO₃ a 600 °C

COMM M5BiFeO₃

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.49

! Files => DAT-file: Libro2.dat, PCR-file: m5bifeo3

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

0 5 1 -4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 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 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

!

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

Patt# 1

1.540600 1.544390 0.50000 40.000 8.0000 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

100 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 5.0000 0.020508 109.9994 0.000 0.000

!

!

10 !Number of refined parameters

!

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1

0.00066 31.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0

!

! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Fourier cosine series, up to 18 coefficients)

425.258 -33.848 18.907 -21.890 -1.057 -12.823

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

-3.901 -1.082 -8.727 0.985 -6.854 -3.123

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

2.536 -9.718 10.611 -12.800 8.348 -8.783

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

!-----

! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.00

!-----

HEXAGONAL

!

!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 5016.858 0 5 1

!

!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains

0 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0

!

!

R 3 c <--Space group symbol

!Atom Typ X Y Z Bisoc Occ In Fin N_t Spc /Codes

O O 0.44730 0.01980 0.96372 0.56000 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

Fe Fe 0.00000 0.00000 0.22232 0.77470 0.99110 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

Bi Bi 0.00000 0.00000 0.00000 0.71210 0.99227 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 101.00 0.00

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

! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model

0.48186E-05 0.66401 -0.48056 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 71.000 41.000 0.000 0.000 0.000

! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model

0.251182 -0.109963 0.045371 0.005011 0.000000 0.000000 0.000000 0
0.000 81.000 91.000 61.000 0.000 0.000 0.000

! a b c alpha beta gamma #Cell Info

5.578916 5.578916 13.866481 90.000000 90.000000 120.000000
21.00000 21.00000 51.00000 0.00000 0.00000 21.00000

! 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

5.000 109.999 1