Universidad Nacional Autónoma de México

posgrado en ciencia e ingeniería de materiales

Síntesis de los materiales multiferroicos $YMnO_3$, $Bi_2Fe_4O_9$ y $BiFeO_3$

T E S I S

que para obtener el grado de

maestro en ciencia
e ingeniería de materiales

p r e s e n t a

Q. Jesús Contreras Tapia

Tutora: M. en C. María A. Castellanos Román

México, D.F. 2010

Jurado asignado:

Presidente	Dra. María Elena Villafuerte Castrejón Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
Primer Vocal	M. en C. María Asunción Castellanos Román Facultad de Química, UNAM.
Segundo Vocal	Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM.
Tercer Vocal	Dr. José Israel Betancourt Reyes, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
Secretario	Dra. María Herlinda Montiel Sánchez, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Rayos X, Depto. de Química Analítica. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Asesora del tema	M. en C. María Asunción Castellanos Román
Sustentante	Q. Jesús Contreras Tapia

Agradecimientos

Esta tesis se realizó gracias al apoyo, asesoría y trabajo de las siguientes personas, proyectos e instituciones:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.
Asignación de beca de maestría.

Programa de Posgrado de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM.

Facultad de Química, UNAM.,
Lugar de realización del trabajo experimental.

Proyectos "Materiales Multiferroicos" DGPA PAPIIT IN114207 y
"Cerámicas Multifuncionales" DGPA PAPIIT IN112610.
Dr. Jesús L. Heiras Aguirre (responsable, CNyN, UNAM)
M. en C. María A. Castellanos Román (corresponsable, FQ, UNAM).

Proyecto "Efecto del acoplamiento magneto elástico en la interfase de tricapas ferromagnéticas del tipo metal-óxido-metal y metal-metal sobre sus propiedades magnéticas y dinámicas de transporte" DGPA PAPIIT IN116608.
Dra. Ma. Herlinda Montiel Sánchez (responsable, CCADET, UNAM).

M. en C. María A. Castellanos Román
Tutora principal.

Dr. Jesús L. Heiras Aguirre y **Dr. Raúl A. Valenzuela Monjarás** (IIM, UNAM).
Integrantes del comité tutoral.

Q. I. María Cecilia Salcedo Luna (USAI, FQ, UNAM).
Responsable del laboratorio de difracción de rayos X.

M. en C. Martha Eloisa Aparicio Ceja, (CNyN, UNAM).
Responsable del laboratorio de difracción de rayos X.

Q. Elvia Reynoso Herrera y **Q. Margarita Portilla Bauza** (USAI, FQ, UNAM).
Responsables del laboratorio de análisis térmico.

Ing. Israel Gradilla Martínez (CNyN, UNAM).
Responsable del microscopio de barrido.

Francisco Ruiz Medina (CNyN, UNAM).
Responsable del microscopio de transmisión de alta resolución.

Dr. Guillermo Álvarez Lucio (ESFM, IPN).
Resultados de resonancia paramagnética de espín.

Dedico este trabajo a mi mamá
Socorro Tapia Tlatenchi, a mi papá
Venancio Contreras Molina
y a mi hermana Maribel Contreras Tapia.
Gracias por su cariño y apoyo.
A la M. en C. María A. Castellanos Román.
Gracias por todos estos años
de enseñanza y mucha ayuda.
Finalmente, dedico este trabajo
a mi niña hermosa Samanta Correa Ramírez.
Lograste que regresara y terminara
el trabajo pendiente, la tesis.

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron en fase pura los compuestos multiferroicos $YMnO_3$, $Bi_2Fe_4O_9$ y $BiFeO_3$. Se preparó el $YMnO_3$ puro por el método de Pechini con un menor tiempo de reacción y menor temperatura respecto a las condiciones empleadas por el método de reacción en estado sólido. El $Bi_2Fe_4O_9$ se obtuvo puro por reacción química en estado sólido y por el método de fusión de sales en una mezcla eutéctica de Na_2SO_4 y Li_2SO_4. Se sintetizó el $BiFeO_3$ puro por reacción química en estado sólido y por el método de Pechini con las modificaciones realizadas en el presente trabajo.

Los ensayos preeliminares sobre la síntesis de los óxidos $YMnO_3$ y $BiFeO_3$ por fusión de sales y la síntesis del $BiFeO_3$ por el método de complejación con clara de huevo representan un punto de partida para que se siga investigando en esta dirección pues se obtuvieron en mezcla con otras fases.

Los productos puros se caracterizaron por diversas técnicas, las cuales incluyen difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido , microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución, resonancia paramagnética de espín, calorimetría diferencial de barrido Y análisis térmico diferencial.

Introducción

Una gran parte de los avances tecnológicos de la humanidad, sin duda, han sido posibles gracias al desarrollo de nuevos compuestos y materiales. De ellos, los materiales cerámicos desempeñan un papel importantísimo en una amplia gama de dispositivos electrónicos.

Los materiales multiferroicos se caracterizan por presentar un ordenamiento magnético y eléctrico simultáneamente. Actualmente, son un foco de atención importante debido a la combinación de estas propiedades físicas y a sus prometedoras aplicaciones prácticas; por ejemplo, en el control de las memorias magnéticas por medio de un campo eléctrico.

Los intentos para desarrollar materiales novedosos que manifiesten a la vez diferentes propiedades físicas para enriquecer su funcionalidad se iniciaron en los años sesenta. Estos intentos se enfocaron para combinar en un mismo material el ferromagnetismo - o al menos un ordenamiento magnético- y la ferroelectricidad. Por algún tiempo, este campo de investigación fue muy poco explorado; sin embargo, el interés en este tema resurgió entre el 2001 y el 2003. La discusión en este campo de investigación se ha centrado principalmente en la síntesis y en la determinación de los factores que favorecen la coexistencia de estas propiedades en un mismo material.

No es sorprendente que los primeros intentos para crear materiales multiferroicos se hicieran con las síntesis de perovskitas de metales de transición dopadas con iones magnéticos. Sin embargo, la revisión de grupos de perovskitas magnéticas y de perovskitas ferroeléctricas muestra que no hay una coincidencia entre esta lista de materiales: el magnetismo y la ferrolectricidad se excluyen en casi todas las perovskitas. Sin embargo hay algunas excepciones: $BiFeO_3$, $BiMnO_3$ y $PbVO_3$.

Un grupo de compuestos que exhiben también propiedades de materiales multiferroicos son las manganitas hexagonales $Ln\mathrm{MnO}_3$ (Ln = Y o elemento del grupo de los lantánidos). De este grupo, el óxido $YMnO_3$ ha sido uno de los más estudiados desde el punto de vista tanto estructural como de sus propiedades físicas.

El $BiFeO_3$ es uno de los materiales multiferróicos con mayor cantidad de estudios y paradójicamente es muy complicado prepararlo de manera pura. En muchos artículos se mencionan los problemas asociados a la síntesis de este material por reacción química en estado sólido. Además, se han realizado estudios variando la temperatura, el tiempo, la atmósfera y, recientemente, se ha investigado la influencia de pequeñas impurezas y también su estabilidad termodinámica.

En 2008, Singh y colaboradores, informaron un notable efecto multiferroico en $Bi_2Fe_4O_9$, sin embargo; no se ha establecido si el efecto multiferroico se debe a un ordenamiento magnético espiral o a interacciones magnéticas colineales; pues estos mecanismos rompen la simetría de inversión para que se origine una polarización eléctrica.

En el presente trabajo se investigó la preparación de los compuestos $YMnO_3$, $BiFeO_3$ y $Bi_2Fe_4O_9$ por diferentes métodos de síntesis tales como reacción química en estado sólido, método de Pechini, fusión de sales y el método de complejación con clara de huevo; con el propósito de mejorar las condiciones de síntesis con respecto a las del método de reacción química en estado sólido; es decir, disminuir el tiempo de reacción y de temperatura, mejorar la pureza de los productos y obtener distintas microestructuras de estos materiales para estudiar posteriormente su influencia sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de los productos.

Objetivos

Objetivo general

- Obtener los compuestos $YMnO_3$, $BiFeO_3$ y $Bi_2Fe_4O_9$ por diferentes métodos de síntesis con el propósito de optimizar las condiciones de reacción con respecto a las del método cerámico. En particular, disminuir el tiempo de reacción y la temperatura, mejorar la pureza de los productos y obtener distintas microestrucuras de los materiales.

Objetivos particulares

- Sintetizar el $YMnO_3$ a partir de los métodos de fusión de sales y de Pechini.
- Sintetizar el $Bi_2Fe_4O_9$ a partir de la reacción en estado sólido y por el método de fusión de sales.
- Sintetizar el $BiFeO_3$ a partir de la reacción en estado sólido, método de fusión de sales, método de Pechini y por el método de complejación con clara de huevo.
- Evaluar la influencia de los parámetros experimentales tales como el tiempo y la temperatura de reacción, la pureza y polimorfismo de los reactivos, sobre la síntesis de los compuestos.
- Caracterizar estructural y morfológicamente los compuestos puros por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
- Determinar las propiedades físicas de los compuestos puros por calorimetría diferencial de barrido, análisis térmico diferencial y resonancia paramagnética de espín.

Índice general

Agradecimientos III

Resumen V

Introducción VI

Objetivos VIII

1. Antecedentes **1**

1.1. Materiales multiferroicos 1

1.2. Tipos de materiales multiferroicos 2

1.2.1. Materiales multiferroicos tipo I 3

1.2.2. Materiales multiferroicos tipo II 4

1.3. Óxido de itrio y manganeso, $YMnO_3$ 7

1.4. Óxido de bismuto y hierro, $Bi_2Fe_4O_9$ 9

1.5. Óxido de bismuto y hierro, $BiFeO_3$ 9

1.6. Síntesis de materiales 12

1.6.1. Reacción química en estado sólido 13

1.6.2. Fusión de sales 14

1.6.3. Método de Pechini 15

1.6.4. Método de síntesis utilizando como complejante la clara de huevo 18

2. Síntesis y caracterización **20**

2.1. Síntesis de los materiales multiferroicos 21

2.1.1. Síntesis de $YMnO_3$ por el método de fusión de sales 21

2.1.2. Síntesis de $YMnO_3$ por el método de Pechini 22

2.1.3. Síntesis de $Bi_2Fe_4O_9$ por reacción química en estado sólido 22

2.1.4. Síntesis de $Bi_2Fe_4O_9$ por el método de fusión de sales 23

2.1.5. Síntesis de $BiFeO_3$ por reacción química en estado sólido 24

2.1.6. Síntesis de $BiFeO_3$ por el método de fusión de sales 24

2.1.7. Síntesis de $BiFeO_3$ por el método de Pechini . . . 25
2.1.8. Síntesis de $BiFeO_3$ por el método complejante con clara de huevo . . . 27
2.2. Técnicas de caracterización . . . 28
2.2.1. Difracción de rayos X . . . 28
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido . . . 28
2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución . . . 28
2.2.4. Resonancia paramagnética de espín . . . 28
2.2.5. Análisis térmico . . . 28

3. Resultados y discusión **30**
3.1. Óxido de itrio y manganeso, $YMnO_3$ . . . 30
3.1.1. Método de fusión de sales . . . 30
3.1.2. Método de Pechini . . . 33
3.2. Óxido de bismuto y hierro, $Bi_2Fe_4O_9$ . . . 35
3.2.1. Reacción química en estado sólido . . . 35
3.2.2. Método de fusión de sales . . . 40
3.3. Óxido de bismuto y hierro, $BiFeO_3$ . . . 46
3.3.1. Reacción química en estado sólido . . . 46
3.3.2. Método de fusión de sales . . . 50
3.3.3. Método de Pechini . . . 54
3.3.4. Método complejante con clara de huevo . . . 56
3.4. Resumen de los compuestos puros preparados . . . 59

4. Conclusiones **60**

A. Diagrama de fases del sistema Bi_2O_3-Fe_2O_3 **62**

5. Bibliografía **63**

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Materiales multiferroicos

En la actualidad, la ferroelectricidad y el magnetismo son dos propiedades de gran aplicación en los dispositivos electrónicos. Los materiales ferroeléctricos son utilizados principalmente como transductores[1], actuadores [2], capacitores y como dispositivos de almacenamiento de datos. Los materiales magnéticos tradicionalmente han sido muy utilizados como imanes permanentes, sensores magnéticos y como memorias magnéticas; el aumento en la capacidad de almacenar datos en diversos medios de registro es un ejemplo evidente. De igual manera, el descubrimiento en 1988 de materiales con magneto-resistencia gigante y diez años depués con magneto-resistencia colosal, donde la aplicación de un campo magnético modifica considerablemente la conductividad eléctrica del material, fue de una enorme relevancia. Los sensores, las cabezas lectoras y las memorias basadas en la magneto-resistencia colosal forman parte de la vida cotidiana.

Los materiales multiferroicos, en los cuales coexisten simultáneamente la ferroelectricidad y el ferromagnetismo -o al menos un tipo de ordenamiento magnético-, llaman cada vez más la atención en este inicio del milenio. Una forma de preparar un material multiferroico es combinar dos fases, que por separado sean ferroeléctrica y ferromagnética, para inducir el acoplamiento de ambas propiedades; la otra alternativa es sintetizar una fase que manifieste simultáneamente estas dos propiedades [1]. Este avance de la ciencia de materiales dará lugar al surgimiento de nuevos dispositivos multifuncionales con los cuales será posible controlar cargas eléctricas por medio de un campo magnético o bien controlar los dominios magnéticos al aplicar un campo eléctrico. Por ejemplo, sería posible la fabricación de memorias con cuatro modos de almacenar información y tendría una capacidad de almacenamiento mayor que las actuales (Fig. 1.1).

[1] Un transductor es un dispositivo que convierte un tipo de energía a otro para varios propósitos como la transferencia de información.

[2] Un actuador es un dispositivo mecánico que toma energía para convertirla en algún tipo de movimiento.

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

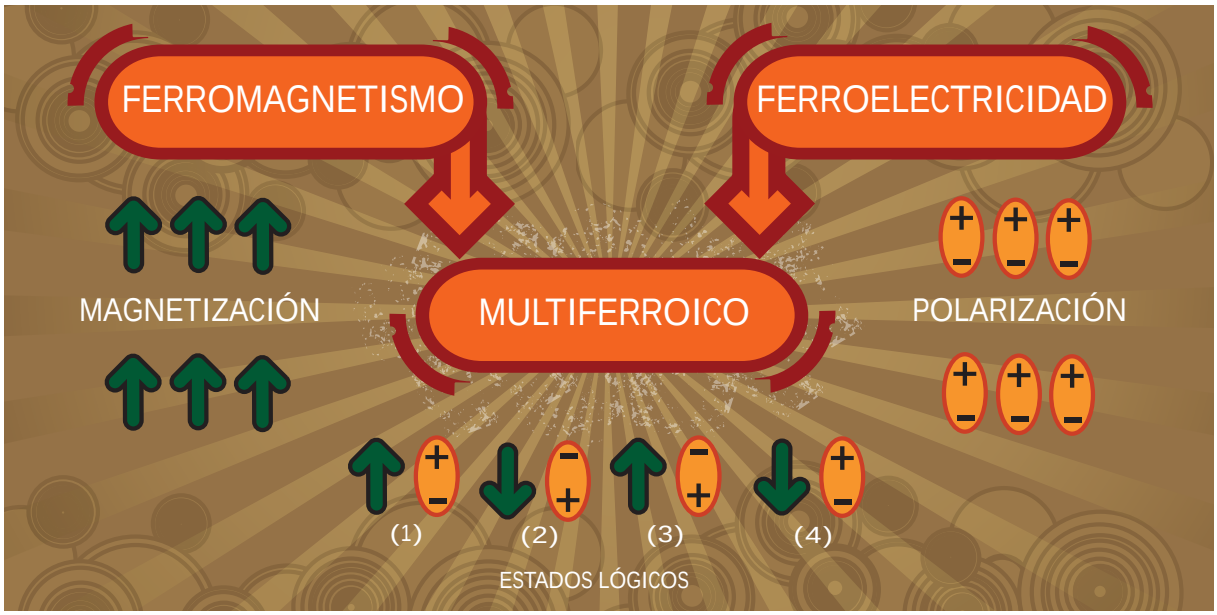

Figura 1.1: Esquema de un material multiferroico donde se combinan las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas. En principio, se pueden originar cuatro maneras para grabar información: (1) magnetización M↑ polarización P↑, (2) M↓ P↓, (3) M↑ P↓ y (4) M↓ P↑.

1.2. Tipos de materiales multiferroicos

El origen microscópico del magnetismo es prácticamente el mismo en todos lo materiales magnéticos. Este se debe a la presencia de momentos magnéticos atómicos y a que sus interacciones dan lugar a algún tipo de ordenamiento magnético como ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo o una estructura magnética espiral (Fig. 1.2a-f). El término espiral significa que el vector del momento magnético se encuentra en un plano de tal manera que sus componentes varían periódicamente a lo largo de una dirección arbitraria en el cristal. En la Fig. 1.2d-f, se muestra un esquema de estructuras magnéticas tipo espiral: sinusoidal, helicoidal y cicloidal. **Q** es el vector de propagación de la estructura magnética espiral y **e** es el vector de rotación de espín. Si no hay rotación de espín pero sí una variación del momento magnético entonces se tiene una estructura magnética tipo sinusoidal; si el vector de propagación y el de rotación de espín son paralelos, se tiene una tipo helicoidal y si son perpendiculares, el ordenamiento resultante es cicloidal [2].

Por otro lado, la situación con los materiales ferroeléctricos es distinta pues existen varios tipos y muy diferentes mecanismos microscópicos que producen la ferroelectricidad; aunque de manera general la ferroelectricidad se debe a la polarización de cargas eléctricas en el material.

De acuerdo al grado de acoplamiento entre la ferroelectricidad y el orden magnético, se reconocen dos tipos de materiales multiferroicos. Los materiales multiferroicos del tipo I, donde la ferroelectricidad y el magnetismo se producen por diferentes mecanismos y los materiales multiferroicos del tipo II, en los cuales el magnetismo induce la ferroelectricidad [3].

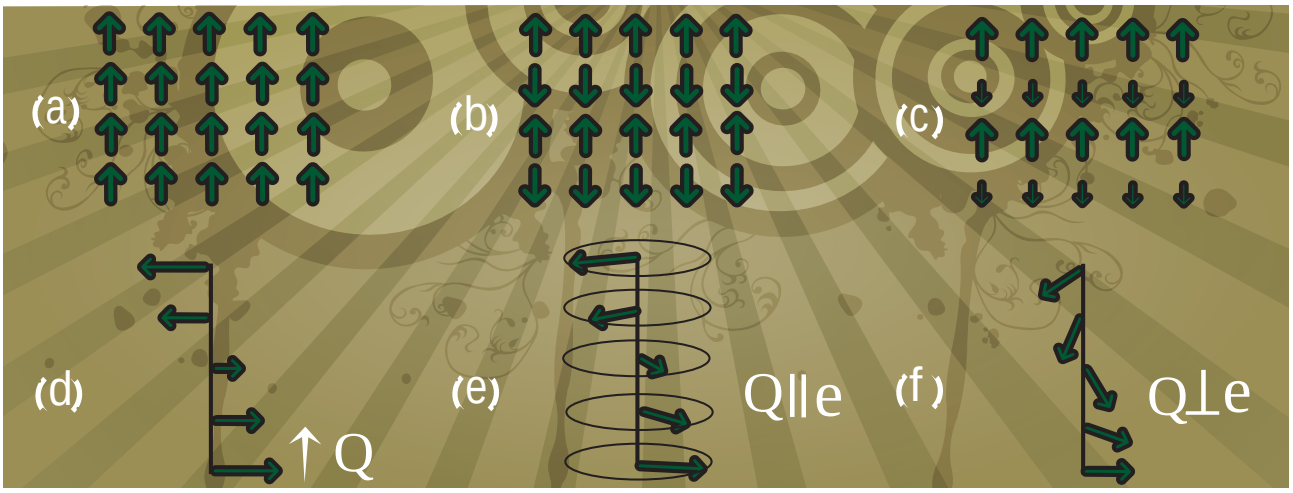

Figura 1.2: Representación de distintos tipos de ordenamiento magnético: (a) ferromagnético, los momentos magnéticos están alineados paralelamente. (b) Antiferromagnético, los momentos magnéticos están alineados antiparalelamente. (c) Ferrimagnético, los momentos magnéticos están alineados antiparalelamente pero no se cancelan totalmente. Estrucuras magnéticas tipo espiral donde **Q** es el vector de propagación y **e** es el vector de rotación de espín: (d) sinusoidal, (e) helicoidal y (f) cicloidal (**e** es perpendicular a la página).

1.2.1. Materiales multiferroicos tipo I

Los materiales multiferroicos tipo I casi siempre son buenos ferroeléctricos y sus temperaturas de transiciones ferroeléctrica o magnética pueden ser mayores que la temperatura ambiente. Desafortunadamente, el acoplamiento entre el magnetismo y la ferroelectricidad es casi siempre débil, por lo que mejorar este acoplamiento es uno de los retos actuales.

Se distinguen varias clases de materiales multiferroicos tipo I, según sea el mecanismo que produce la ferroelectricidad (Tabla 1.1) [4]-[7]. Existen muchos compuestos magnéticos y ferroeléctricos con estructura tipo perovskita de fórmula ABO_3; sin embargo, casi no hay compuestos con esta estructura que posean ambas propiedades. Esto se debe a que prácticamente todos los compuestos ferroeléctricos con estructura tipo perovskita contienen metales de transición con orbitales d vacíos, tales como Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+}, por ejemplo en el $BaTiO_3$. Esto excluye la posibilidad de que aparezca un ordenamiento magnético, pues para ello es necesario que los orbitales d estén parcialmente llenos. La ferroelectricidad en estos compuestos se debe al desplazamiento colectivo de los cationes dentro de los octaedro que forman los iones O^{2-}, donde la estabilización del desplazamiento se atribuye a la gran covalencia de los enlaces metal-oxígeno formados por los orbitales d vacíos del metal con los orbitales *2p* del oxígeno (Fig. 1.3a). En los años sesenta, los investigadores rusos iniciaron la búsqueda de los primeros materiales multiferroicos al sintetizar compuestos con estructura tipo perovskita con cationes tanto con orbitales d^0 como con orbitales d^n como en el caso del óxido $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (Tabla 1.1) [8].

A primera vista, pareciera que el origen de la ferroelectricidad en los compuestos $BiFeO_3$ y $BiMnO_3$ es el mismo que en el $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ pues ambos tienen una estructura tipo perovskita

Tabla 1.1: Clasificación de los materiales multiferroicos tipo I de acuerdo al mecanismo que produce la ferroelectricidad.

Mecanismo para la producción de ferroelectricidad	Ejemplos
Despazamiento colectivo de cationes	$PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ $PbFe_{0.66}W_{0.33}O_3$
Par inerte	$BiFeO_3$ $BiMnO_3$
Ordenamiento de carga	$LuFe_2O_4$ $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$
Inclinación y torsión interna de la estructura cristalina	$YMnO_3$ $ErMnO_3$

y contienen los iones magnéticos Fe^{3+} (d^5) y Mn^{3+} (d^4). Pero no es así, pues los responsables de su ferroelectricidad son los iones de Bi^{3+}. Estos iones cuentan con un par de electrones en el orbital *6s* que no participan en la formación de enlaces. A estos electrones se les llama par inerte y su presencia genera una alta polarizabilidad que se manifiesta en la estructura cristalina originando la ferroelectricidad (Fig. 1.3b) [3]. El ordenamiento de carga es otro mecanismo que puede generar ferroelectricidad en materiales multiferroicos [9]. Esto se ha observado en compuestos de valencia mixta con metales de transición. Si en el ordenamiento de carga los sitios de los cationes y los enlaces no son equivalentes, se originará la ferroelectricidad como se presenta en el óxido $LuFe_2O_4$(Fig. 1.3c). Para el caso del $YMnO_3$, la ferroelectricidad es causada por la inclinación y torsión de las bipirámides trigonales de $[MnO_5]$ que constituyen la estructura cristalina originando una polarización en la estructura cristalina. Esta distorsión estructural se pierde a 1270 K (997 °C) y el material se vuelve paraeléctrico (Fig. 1.3d).

Los detalles de las figuras 1.3e-f se discutirán en la sección 1.2.2.

1.2.2. Materiales multiferroicos tipo II

El descubrimiento reciente de otra clase novedosa de materiales multiferroicos, en los cuales la ferroelectricidad únicamente existe en el estado magnéticamente ordenado, ha alentado nuevas lineas de investigación. De acuerdo con el mecanismo del comportamiento multiferroico, los multiferroicos tipo II se subdividen en dos grupos según sea el origen de la ferroelectricidad, aquella causada por un ordenamiento magnético tipo espiral o bien por un ordenamiento magnético colineal[3] [3, 6].

[3]Se refiere a que los momentos magnéticos están paralelos o antiparalelos, en ese sentido, cumplen con la definición de vectores colineales; pues están contenidos en una misma línea de acción.

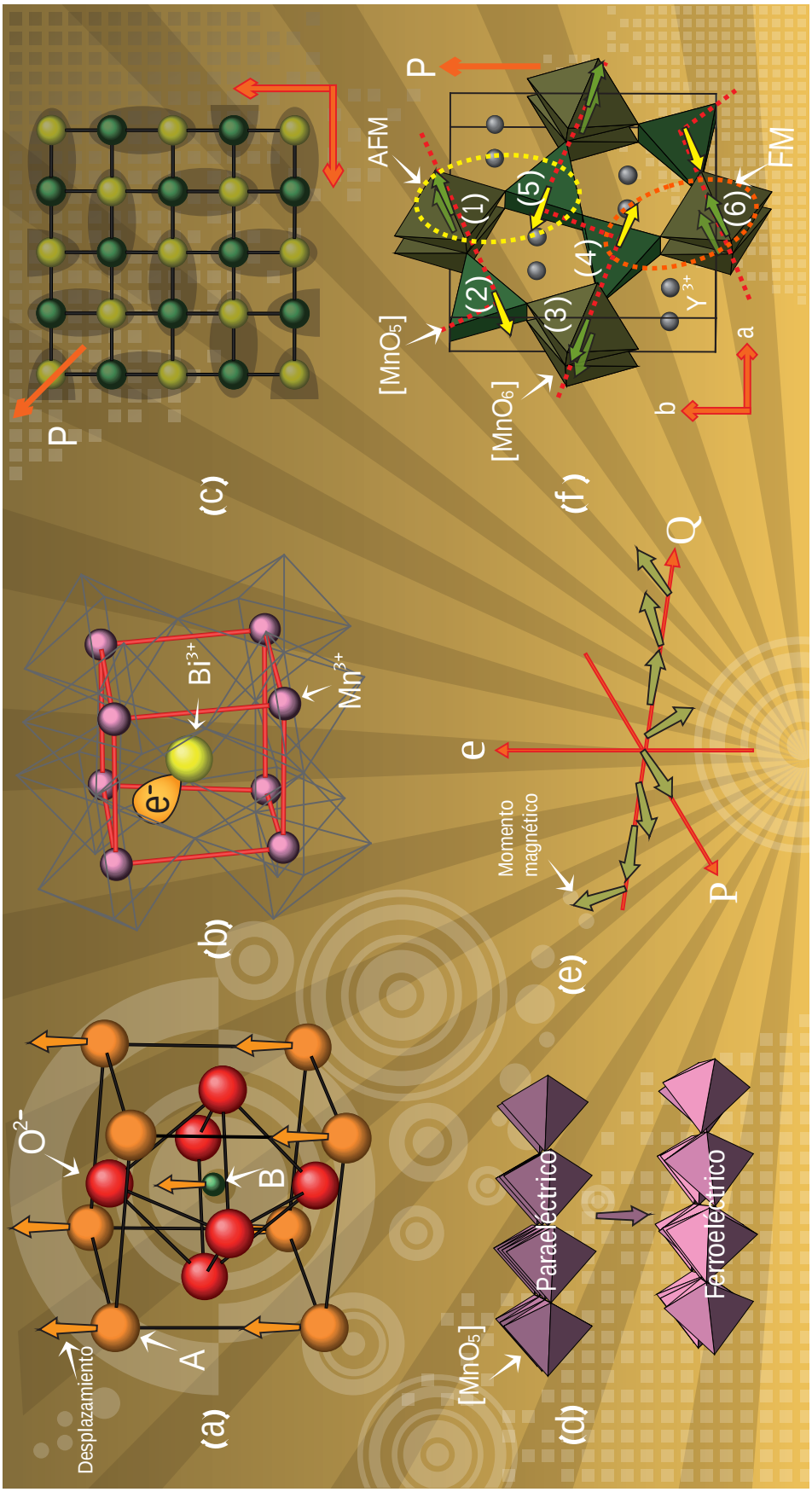

Figura 1.3: Representación de los mecanismos que originan la ferroelectricidad en los materiales multiferroicos. (a) Desplazamiento de los cationes como en los compuestos ABO_3. (b) Polarización del par inerte como en el caso de $BiMnO_3$. (c) Ordenamiento de carga, las esferas corresponden a cationes con mayor (verde oscuro) o menor carga positiva (verde claro). (d) Deformación de la estructura cristalina, por ejemplo en el $YMnO_3$. (e) Ordenamiento magnético en espiral como en el caso de $TbMnO_3$ a 28 K. (f) Ordenamiento magnético (casi) colineal como en el YMn_2O_5. La numeración (1)-(5) indica la secuencia en forma de lazo de los cationes Mn^{4+} y Mn^{3+} y las lineas punteadas rojas representan el ordenamiento antiferromagnético en zigzag. La elipse amarilla indica el ordenamiento antiferromagnético (AF) y la naranja el ferromagnético (FM) entre cadenas vecinas en zigzag.

Estructura magnética espiral y ferroelectricidad

Hace pocos años se descubrió un nuevo conjunto de materiales multiferroicos entre los que se encuentran el $TbMnO_3$ y el $Ni_3V_2O_8$. En estos compuestos la ferroelectricidad se origina cuando el material experimenta un ordenamiento magnético. Así, la ferroelectricidad magnéticamente inducida da lugar a un fuerte acoplamiento magnetoeléctrico. En el $TbMnO_3$, la estructura magnética sinusoidal (los espines apuntan en una sola dirección pero la magnitud del momento magnético local varía periodicamente en el espacio) aparece a la temperatura de 41 K pero no produce ferroelectricidad. Si se disminuye más la temperatura, alrededor de los 28 K, el material experimenta un nuevo ordenamiento magnético tipo espiral cicloidal provocando que el material se convierta en ferroeléctrico [2].

La competencia entre las interacciones magnéticas origina frecuentemente una frustración de espín que puede producir un ordenamiento magnético tipo espiral. Un tratamiento detallado muestra que la existencia de un ordenamiento magnético espiral no es suficiente para que la ferroelectricidad se origine. Mostovoy [10] demostró que la ferroelectricidad aparece si el eje de rotación de espin, $\mathbf{e}$, no coincide con el vector de onda, $\mathbf{Q}$, pues se rompe la centrosimetría del material. Una polarización $\mathbf{P}$ se origina si las direcciones de los vectores $\mathbf{e}$ y $\mathbf{Q}$ son diferentes y además es proporcional al producto vectorial de los mismos, es decir, $\mathbf{P}\sim[\mathbf{e}\times\mathbf{Q}]$ (Fig. 1.3e).

Estructura magnética colineal y ferroelectricidad

Una polarización eléctrica también se puede originar por el ordenamiento colineal de los momentos magnéticos en materiales con frustración de espín y que contienen iones magnéticos distintos, tal como en el YMn_2O_5. Este compuesto contiene iones Mn^{3+} y Mn^{4+} dentro de pirámides $[MnO_5]$ y octaedros $[MnO_6]$, respectivamente. Si se observa la estructura cristalina en el plano ab , los poliedros de manganeso tienen la siguiente secuencia en forma de lazo: $Mn^{4+}_{(1)}$-$Mn^{3+}_{(2)}$-$Mn^{4+}_{(3)}$-$Mn^{3+}_{(4)}$-$Mn^{3+}_{(5)}$ (Fig. 1.3f). El acoplamiento magnético con el vecino más cercano en el lazo es antiferromagnético, lo cual favorece el alineamiento antiparalelo de momentos magnéticos vecinos. Sin embargo, debido al número impar de los momentos magnético en el lazo, todo los momentos magnéticos entre sí no pueden estar antiparalelos, lo cual da origen a la frustración magnética y vuelve más compleja la estructura magnética del material. Para entender como la ferroelectricidad se origina por un ordenamiento magnético colineal, se observa en la Fig. 1.3f que los pares de Mn^{3+}-Mn^{4+} entre cadenas en zigzag vecinas están casi paralelos o casi antiparalelos. De esta manera, las restricciones de las interacciones de intercambio desplazan a los iones para optimizar la energía de intercambio de espín: los iones con momentos magnéticos antiparalelos se acercan, (1) y (5), mientras que los iones con momentos magnéticos paralelos se apartan entre sí, (4) y (6). Esto causa una distorsión en la estructura cristalina que rompe la simetría de inversión y, por lo tanto, se origina una polarización eléctrica a lo largo del eje b.

1.3. Óxido de itrio y manganeso, $YMnO_3$

Los óxidos de elementos del grupo de los lantánidos (Ln) y manganeso con fórmula general $Ln MnO_3$, cristalizan en dos sistemas cristalinos diferentes de acuerdo con el radio iónico del ion Ln^{3+}. Desde el lantano hasta el disprosio, cuyos radios iónicos se encuentran en el intervalo de 1.032 a 0.912 Å [11], cristalizan con una estructura tipo perovskita y con un sistema cristalino ortorrómbico. Los compuestos con iones de los elementos desde el holmio hasta el lutecio, cuyos radios iónicos son más pequeños y se encuentran en el intervalo de 0.901 a 0.861 Å, cristalizan en el sistema cristalino hexagonal. El valor intermedio del radio iónico del ion Y^{3+}, 0.900 Å, permite que el $YMnO_3$ pueda obtenerse en los dos sistemas cristalinos mencionados: en condiciones normales se obtiene la fase hexagonal; mientras que la fase ortorrómbica se obtiene por medio de presiones elevadas.

El $YMnO_3$ hexagonal experimenta una transición ferroeléctrica a 997 °C (1270 K). Las dimensiones de la celda hexagonal paraeléctrica son $a = 3.6100$ Å y $c = 11.3900$ Å, con grupo espacial $P6_3/mmc$ (No. 194), $Z = 2$ y el ion Mn^{3+} forma bipirámides trigonales [MnO_5] (Fig. 1.4a); mientras que los datos cristalográficos de la fase ferroeléctrica hexagonal son $a = 6.1387$ Å, $c = 11.4071$ Å, grupo espacial $P6_3cm$ (No. 185) y $Z = 6$ (Fig. 1.4b) [5]. La fase hexagonal ferroeléctrica del $YMnO_3$ se puede considerar como un apilamiento de capas de iones O^{2-} con la secuencia $ABCABC$ [12]. Los iones Mn^{3+} se encuentran en cada capa A con una coordinación cinco; mientras que los iones Y^{3+} tienen un número de coordinación igual a siete y se ubican entre las capas B y C (1.4b). En términos de poliedros, las bipirámides trigonales de [MnO_5] comparten todos los vértices, excepto los ápices, de tal forma que se crean capas aisladas de bipirámides trigonales de [MnO_5] (1.4c) [13]. Entre las capas de poliedros de [MnO_5], se encuentran los iones Y^{3+}.

Van Aken y colaboradores descifraron el misterio de la ferroelectricidad del $YMnO_3$ [14]. Ellos encontraron que el origen de la ferroelectricidad se debe a la torsión de los poliedros de [MnO_5] y al desplazamiento vertical de los iones Y^{3+} (1.4d). Sus cálculos demuestran que el mecanismo se debe al efecto del tamaño iónico y a efectos electrostáticos, en lugar de los usuales cambios en el enlace químico asociados a las transiciones ferroeléctricas de los óxidos tipo perovskita, tal como en el $BaTiO_3$.

El $YMnO_3$ se ordena magnéticamente alrededor de $T_N \approx$ -203 °C (70 K) de acuerdo con una estructura antiferromagnética triangular (Fig. 1.4e). Todos los momentos magnéticos se encuentran en el plano ab y están orientados perpendicularmente a las direcciones <100>. En la Fig. 1.4e se observa como los espines de las capas en $z = 0$ y $z = 0.5$ están acopladas antiferromagnéticamente [15].

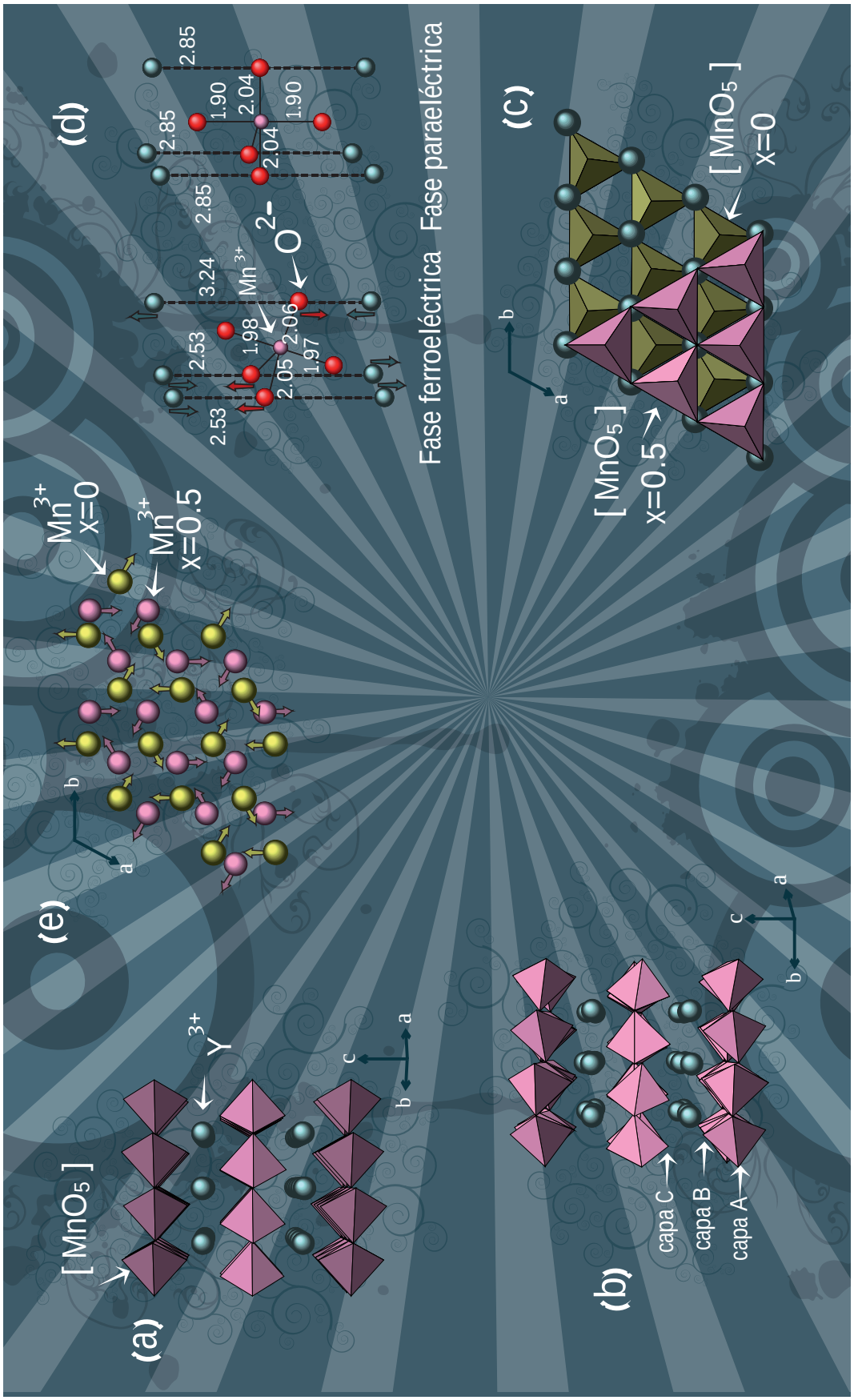

Figura 1.4: Estructura cristalina de $YMnO_3$: (a) estructura hexagonal paraeléctrica, (b) estructura hexagonal ferroeléctrica y (c) su proyección en el plano *ab*. (d) Representación de las bipirámides trigonales [MnO_5] en la fase ferroeléctrica y paraeléctrica y la variación de las distancias (en Å) de los enlaces O-Mn y O-Y (las flechas indican el desplazamiento de los iones respecto a la fase centrosimétrica). (e) Representación de la estructura magnética triangular.

1.4. Óxido de bismuto y hierro, $Bi_2Fe_4O_9$

En la década de los años 60, las estructuras cristalina y magnética del $Bi_2Fe_4O_9$ fueron investigadas por difracción de neutrones y por espectroscopía Mössbauer. En años recientes, este compuesto se ha estudiado como catalizador para convertir el NH_3 en NO, lo cual reduciría el costo del proceso para obtener ácido nítrico [16].

La celda unitaria del $Bi_2Fe_4O_9$ es ortorrómbica ($a = 7.905$ Å, $b = 8.428$ Å, $c = 6.005$ Å) y su grupo espacial es *Pbam* (No. 55) (Fig. 1.5a). Cada celda contiene dos unidades fórmulares. La coordinación del ion Fe^{3+} es octaédrica y tetraédrica (Fig. 1.5b); mientras que el ion Bi^{3+} está rodeado por ocho iones O^{2-} [17].

Los tetraedros de $[FeO_4]$ están unidos entre sí por medio de un solo vértice de tal manera que se forman dímeros en la estructura (Fig. 1.5b); mientras que los octaedros de $[FeO_6]$ comparten aristas para formar listones a lo largo del eje c los cuales están unidos por medio de los dímeros de tetraedros (Fig. 1.5c).

A temperatura ambiente, el $Bi_2Fe_4O_9$ es paramagnético pero se vuelve antiferromagnético a -9 °C (264 K). En la Fig. 1.5d, se muestra la orientación de los momentos magnéticos dentro de la celda unitaria. Los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} son perpendiculares al eje c y están aproximadamente paralelos al eje b o a las diagonales del plano ab. Un par de los momentos ubicados en los sitios $4f$ son aproximadamente paralelos a un par de momentos de los sitios $4h$ (iones [1] y [2], Fig. 1.5d), mientras que los otros dos pares son casi perpendiculares [18] (iones [1] y [3], Fig. 1.5d). De esta manera, la competencia de las interacciones de intercambio generan una frustación de espín en el plano ab [19].

En 2008, Singh y colaboradores [19], informaron un notable efecto multiferroico en $Bi_2Fe_4O_9$, sin embargo el material que ellos sintetizaron contiene una gran cantidad de Fe_2O_3. Sus mediciones dieléctricas revelaron una anomalía alrededor de la temperatura de Néel, T_N, la cual cambió al aplicar un campo magnético. Este resultado establece la existencia de un acoplamiento entre las propiedades eléctricas y magnéticas del material. Sin embargo, no se ha establecido si el efecto multiferroico se debe a un ordenamiento magnético espiral o a interacciones magnéticas colineales; pues estos mecanismos rompen la simetría de inversión para que surja una polarización eléctrica.

1.5. Óxido de bismuto y hierro, $BiFeO_3$

El $BiFeO_3$, sin lugar a dudas, es el material multiferroico más estudiado, principalmente porque su ordenamiento eléctrico y magnético ocurren a temperatura ambiente.

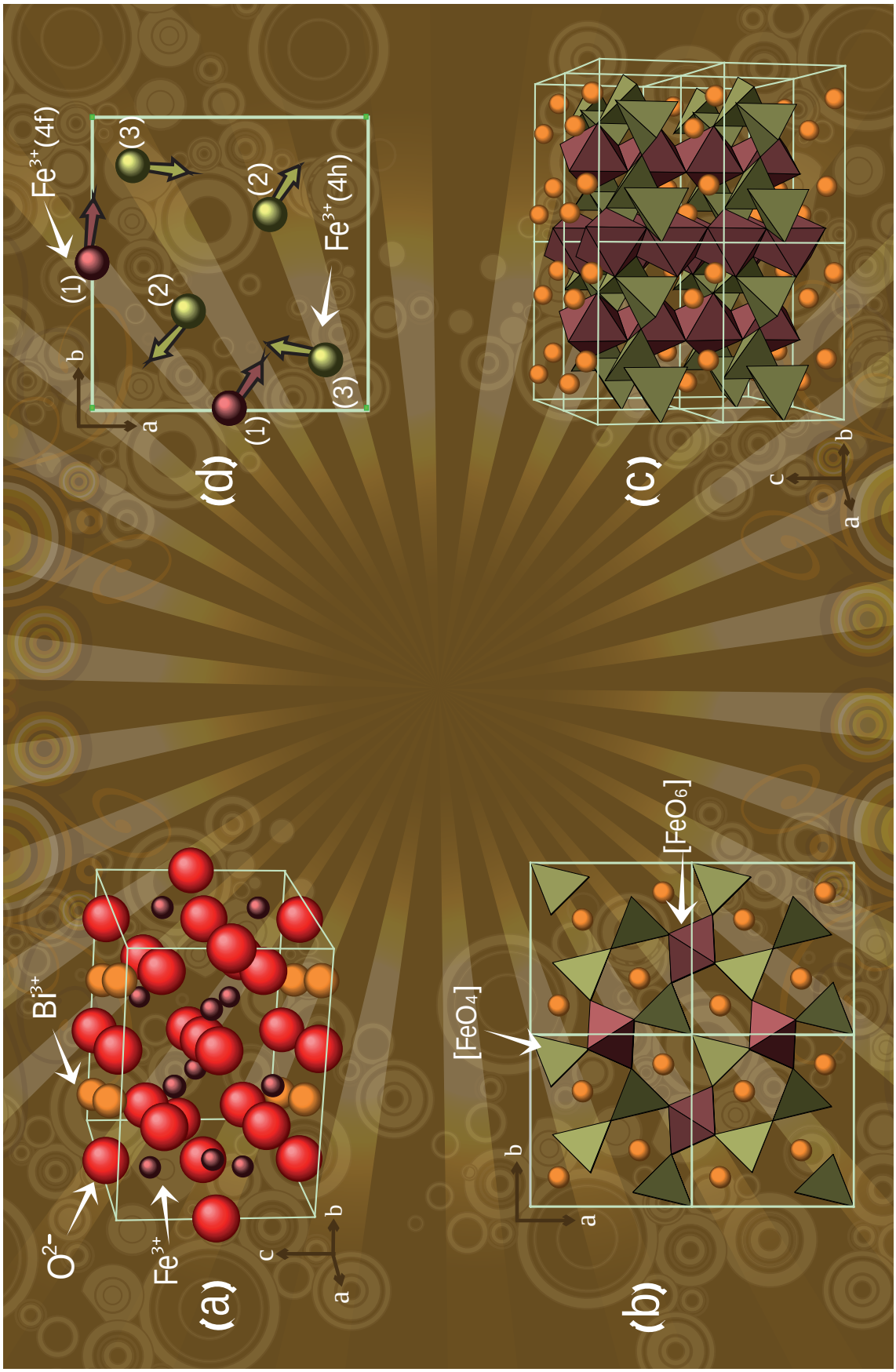

Figura 1.5: Estructura cristalina de $Bi_2Fe_4O_9$ (a) Celda unitaria, (b) proyección de la estructura cristalina en el plano ab, se puede apreciar la conectividad entre los tetraedros y octaedros; mientras que en (c) se observan las columnas de octaedros que se extienden a lo largo del eje c. (d) Orientación de los momentos magnéticos dentro de la celda unitaria cristalográfica en el plano ab.

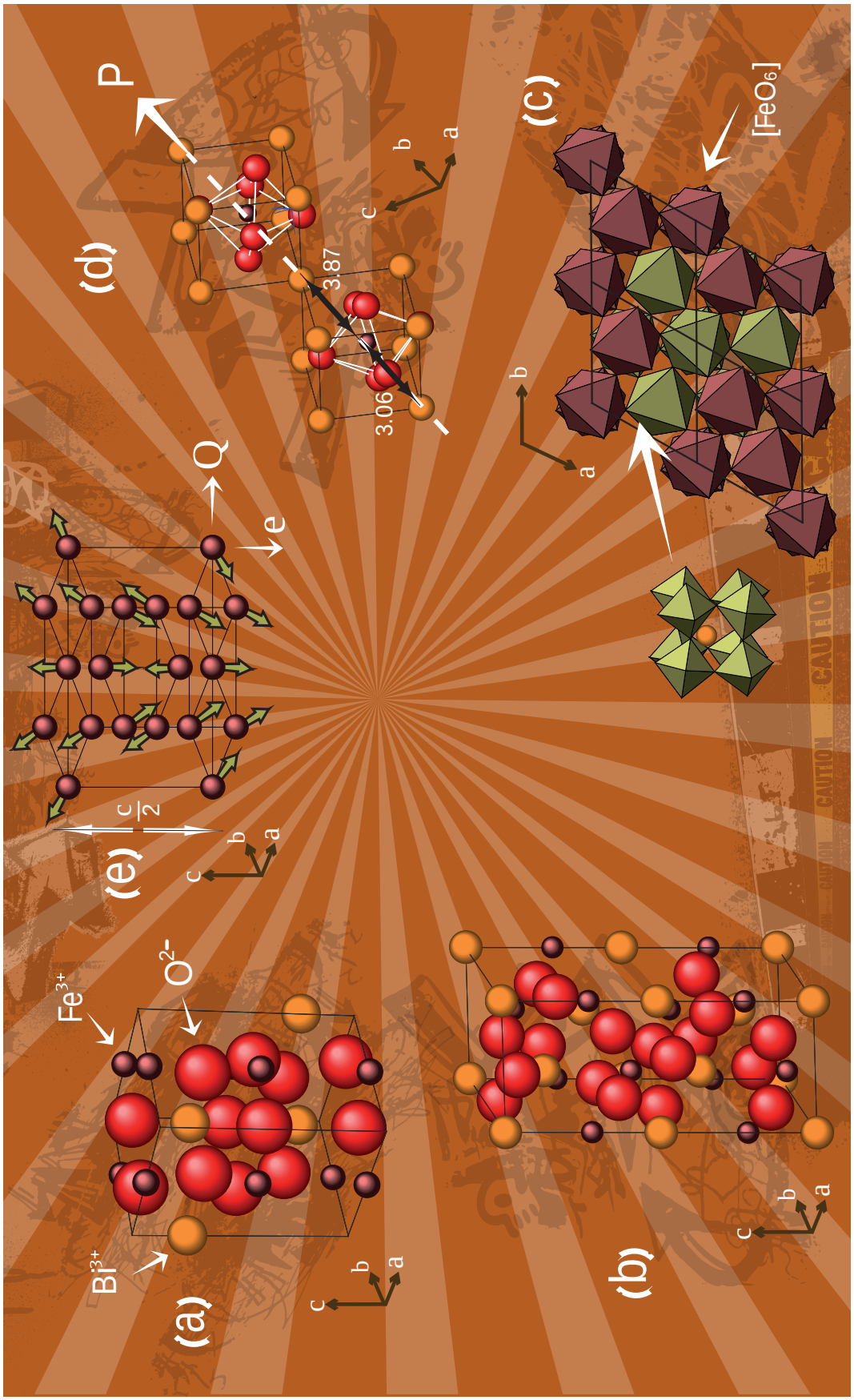

Figura 1.6: Estructura cristalina de $BiFeO_3$ (a) celda unitaria ortorrómbica de la fase paraeléctrica, (b) celda unitaria de la fase ferroeléctrica en su representación hexagonal y (c) su proyección en el plano *ab*, se aprecia la estructura tipo perovskita y la conectividad entre los octaedros. (d) Orientación de la polarización eléctrica en la celda trigonal (distancias Bi-Fe en Å). (e) Estructura magnética espiral cicloidal, las flechas representan los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} (**Q** es el vector de propagación y **e** es el vector de rotación de espín el cual es perpendicular a la página).

El método más simple, en principio, para sintetizar el $BiFeO_3$ es a través de la reacción en estado sólido entre el Fe_2O_3 y el Bi_2O_3. Ya en la práctica, es muy difícil obtenerlo puro por este método, pues frecuentemente fases secundarias como el $Bi_2Fe_4O_9$ y el $Bi_{25}FeO_{39}$ aparecen en los productos de reacción. Es por esto que la síntesis y la estabilidad térmica de $BiFeO_3$ aún son temas de gran interés en la investigación [20, 21]. Arnold y colaboradores, en el año 2009, demostraron que el $BiFeO_3$ se transforma de la fase ferroeléctrica α a la fase paraeléctrica β alrededor de 820-830 °C(1093-1103 K) [22]. Ambas fases tienen una estructura tipo perovskita. La fase paraeléctrica pertenece al sistema cristalino ortorrómbico; su grupo espacial es *Pbnm* (No. 62) y sus parámetros de red son $a = 5.6133$ Å, $b = 5.6470$ Å y $c = 7.9711$ Å (Fig. 1.6a); mientras que la fase ferroeléctrica tiene una celda trigonal, cuyo grupo espacial es *R3c* (No. 161), con parámetros de red, en su representación hexagonal, $a = 5.5876$ Å y $c = 13.867$ Å (Fig. 1.6b).

En la estructura cristalina de la fase ferroeléctrica, los iones Bi^{3+} tienen una coordinación de doce iones O^{2-}; mientras que la coordinación de los iones Fe^{3+} es octaédrica. Los octaedros $[FeO_6]$ están distorsionados y el ion Fe^{3+} está desplazado del centro del octaedro; lo cual es una consecuencia de los dos tipos de distancias Fe - O, 2.12 Å y 1.94 Å. El ion Bi^{3+} está desplazado de su posición ideal en una perovskita debido probablemente a su par inerte (Fig. 1.6c).

El carácter ferroeléctrico del $BiFeO_3$ fue establecido por Teague y colaboradores, en 1970, al medir el ciclo de histéresis ferroeléctrico, en nitrógeno líquido, de monocristales de este material [23]. La polarización puede explicarse por las dos diferentes distancias de Bi-Fe, 3.06 y 3.87 Å, a lo largo del eje de orden 3 de la celda trigonal, lo cual provoca que los iones Bi^{3+} se encuentren desplazados en relación a los octaedros de $[FeO_6]$ [24] (Fig. 1.6d).

Desde el punto de vista magnético, el $BiFeO_3$ es antiferromagnético con una temperatura de transición $T_N = 370$ °C (643 K). Por medio de difracción de neutrones, se encontró que el ordenamiento antiferromagnético del material es de tipo espiral cicloidal; cuya dirección de la espiral es [110] y el plano $(1\bar{1}0)$ es el plano de rotación de espín [25] (Fig. 1.6e).

1.6. Síntesis de materiales

Uno de los principales retos de la Ciencia de Materiales es producir materiales adecuados para una aplicación específica. Sin embargo, no siempre es posible lograrlo pues la síntesis de materiales en general no se deriva de consideraciones teóricas sino que se desarrolla y se logra en el laboratorio [26].

Los procesos químicos que suceden al sintetizar un material inorgánico sólido son difíciles de generalizar ya que son específicos y dependen, en gran medida, de los elementos químicos que se usen. Es por ello, que muchos materiales que actualmente se utilizan en la vida cotidiana se han descubierto por accidente. No obstante, entre la comunidad de los científicos de la Ciencia

de Materiales, y en especial de los que tienen una formación química, existe interés por diseñar y producir materiales por medio de razonamientos y métodos químicos [27, 28].

Diseñar materiales inorgánicos implica dos dificultades primordiales: predecir la estequiometría que produzca la estructura con las propiedades convenientes y encontrar el método de síntesis adecuado para obtener dicho material con el tamaño y la morfología idóneas.

1.6.1. Reacción química en estado sólido

En esta sección revisaremos las características básicas de este método de síntesis y esto nos dará un punto de referencia para la discusión posterior de los demás métodos. Por lo general, las reacciones en estado sólido son lentas comparadas con la reacciones en un medio líquido, pero son muy utilizadas en la industria por su simplicidad: compactar, calentar, moler y repetir varias veces estos pasos hasta obtener el material deseado [29].

El método cerámico, como también se le conoce, es el más utilizado para producir materiales sólidos a partir de sólidos. Sin embargo, establecer las condiciones justas de tiempo y temperatura no es una tarea fácil [30].

Para que una reacción química sea posible es necesaria una suficiente movilidad atómica. Los átomos o iones en el interior de los cristales o en las fronteras de grano se considera que están fijos. Esto significa que las reacciones entre sólidos necesitan elevadas temperaturas para dar a los átomos o iones la energía suficiente para moverse. Sin embargo, no hay movilidad dentro de la red sin la presencia de defectos puntuales, tales como vacancias o intersticios. Los medios usuales para calentar en un laboratorio, como parrillas o estufas, no logran alcanzar temperaturas suficientemente altas para que los sólidos reaccionen. Para ello, se emplean hornos que utilizan resistencias para alcanzar altas temperaturas.

Pesar los reactivos de manera precisa es el primer paso del método cerámico. Este paso es de máxima importancia ya que el producto de la reacción no puede purificarse después de la síntesis. Por esta razón, la pureza de los reactivos tiene una gran repercusión, pues las impurezas de éstos muy probablemente aparecerán en el producto. Además, se debe tener cuidado de no elegir reactivos higroscópicos[4] o no estequiométricos, volátiles o sensibles al aire. En estos casos la reacción puede realizarse en un tubo sellado.

Otra condición necesaria para que se lleve a cabo una reacción química es que los reactivos se encuentren en contacto muy estrecho. Por lo que un proceso adecuado de mezclado de los reactivos es fundamental. La mezcla de reacción está constituida por una colección de partículas finas y huecos. Los cationes migran a través de los puntos de contacto entre las partículas para formar el nuevo sólido (normalmente los cationes son más móviles que los aniones por ser más pequeños). Al aumentar la cantidad del nuevo compuesto, la reacción se vuelve cada vez más

[4]Sustancias que absorben humedad del ambiente.

lenta, ya que la trayectoria de difusión se vuelve más grande.

Los tiempos de reacción en el método cerámico tienden a ser muy largos pues la velocidad de reacción en estado sólido está determinada por la difusión de los átomos a través de la red. Los valores típicos de difusión a temperatura ambiente, D, son: gases, 10^{-1} cm^2/s; líquidos, 10^{-5} cm^2/s; y sólidos, 10^{-20} cm^2/s [31]. Dt es igual al cuadrado de la distancia promedio que recorre un átomo en particular, donde t es el tiempo en segundos. Por lo tanto, en un minuto, una molécula en un líquido con $D = 10^{-5}$ cm^2/s recorrerá una distancia, en promedio, de 0.02 cm. En un sólido, en el mismo tiempo, un átomo difundirá únicamente 7.7×10^{-10} cm, o alrededor de 0.1 Å. Debido a que hay una barrera energética para la difusión, los coeficientes de difusión tienen una dependencia con la temperatura, T, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$D(T) = D(0)e^{-E_a/RT} \tag{1.1}$$

Donde E_a es la energía de activación para la difusión, R es la constante universal de los gases. Por lo tanto, elevar la temperatura, disminuir la trayectoria de difusión al moler la mezcla periódicamente e incrementar el número de contactos entre las partículas al compactar la mezcla puede aumentar la velocidad de reacción.

1.6.2. Fusión de sales

La sales fundidas son muy importantes en procesos de electrólisis, esmaltado, procesamiento y reciclado de metales y como electrólitos en celdas de combustible. Las sales fundidas son útiles en la síntesis de materiales sólidos porque tienen las siguientes propiedades [32, 33]:

- Disuelven materiales metálicos y no metálicos.
- Modifican la reactividad de los reactivos.
- Es posible realizar varios tipos de reacciones químicas: complejación, redox y ácido base.
- Los rendimientos de las reacciones son muy altos.
- El intervalo de temperatura en que se pueden utilizar es muy amplio: 100-1000 °C.
- La separación del producto de reacción, en general, es simple si la sal es soluble en agua.

Existe una gran conjunto de sales puras o mezclas de sales, en particular las mezclas eutécticas, que se emplean en este método de síntesis. Como sales puras se incluyen a los cloruros, nitratos y sulfatos de los elementos alcalinos y alcalinotérreos; como mezclas, a los sistemas binarios de las mismas sales, por ejemplo, una mezcla equimolar de NaCl y KCl.

La disminución del tiempo de reacción, de la temperatura o de ambos parámetros de reacción, son las principales ventajas de este método, pero no las únicas. Con este método es posible obtener fases con estado de oxidación mixto; pues estados de oxidación muy altos se pueden estabilizar en una sal fundida [34]. También, se logra modificar la microestructura del material al variar el tipo y la relación de sal, F, respecto a los óxidos [35]. Esta última variable se define como:

$$F = \frac{\text{mol total de sales}}{\text{mol total de óxidos}} \tag{1.2}$$

La sal fundida se emplea como reactivo o como medio de reacción. Como reactivo, es útil en reacciones de intercambio iónico (Eq. 1.3) [36] o en reacciones que promueven la formación de compuestos cuya reactividad es mayor que los reactivos iniciales (Eq. 1.4-1.5) [37].

$$Na_2La_2Ti_3O_{10\,(s)} + Ca(NO_3)_{2\,(l)} \rightleftharpoons CaLa_2Ti_3O_{10\,(s)} + 2\,NaNO_{3\,(l)} \tag{1.3}$$

$$Gd_2O_3 + Ta_2O_5 + 2\,LiCl \xrightarrow{610\ ^{o}C} 2\,GdOCl + 2\,LiTaO_3 \tag{1.4}$$

$$2\,GdOCl + 2\,LiTaO_3 \xrightarrow{610-1000\ ^{o}C} 2GdTaO_4 + 2\,LiCl \tag{1.5}$$

En los siguientes ejemplos, la sal fundida se emplea como medio disolvente para obtener los productos a partir de los óxidos correspondientes [38, 39].

$$ZnO + Al_2O_3 \xrightarrow[NaCl]{1000-1050\ ^{o}C} ZnAl_2O_4 \tag{1.6}$$

$$0.5NiO + 0.5ZnO + Fe_2O_3 \xrightarrow[NaCl-KCl]{700-900\ ^{o}C} Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4 \tag{1.7}$$

El procedimiento experimental del método de síntesis por fusión de sales consiste en mezclar los óxidos precursores del compuesto a sintetizar con las sales en una proporción apropiada. Posteriormente, la mezcla se lleva a una temperatura por arriba del punto de fusión de las sales y al finalizar el tratamiento térmico la mezcla se separa al disolver las sales con agua desionizada.

Hay muchos parámetros experimentales de este método que influyen sobre la microestructura de los polvos y sobre la cinética de reacción, algunos de ellos son: la temperatura, el tiempo de reacción, la relación de sal F, el tipo de sal (tamaño del anión, solubilidad, punto de fusión) y la microestructura de los óxidos precursores [40].

1.6.3. Método de Pechini

En 1967, Maggio P. Pechini, desarrolló un método de preparación de óxidos por medio de precursores poliméricos. Si bien, el método original de Pechini fue desarrollado para preparar

Tabla 1.2: Materiales sintetizados por el método de Pechini.

Material	Precursores	Referencia
$LiMn_{1-x}Cr_xO_2$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ $MnCO_3$ Li_2CO_3	[41]
$BaBi_4Ti_4O_{15}$	$TiCl_4$ $BaCl_2$ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$	[42]
$AlLaO_3$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ $La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$	[43]
$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	$La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ $Sr(NO_3)_2$ $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4\,H_2O$	[44]
$La_{1-x}Sr_xCrO_3$	$La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ $Sr(NO_3)_2$ $Cr(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$	[44]
$BaCe_{1-x}Bi_xO_3$	$Ba(NO_3)_2$ $Ce(NO_3)_3$ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$	[45]

películas delgadas, posteriormente fue adaptado para sintetizar polvos. Pechini lo utilizó para sintetizar titanatos, niobatos y zirconatos; además se ha empleado para sintetizar otros óxidos (Tabla 1.2). En este método se aprovecha la formación de complejos entre los iones metálicos y un ácido hidroxicarboxílico, como el ácido cítrico. Con la adición de un polihidroxialcohol, como el etilénglicol, los complejos experimentan una poliesterificación cuando se calienta la mezcla. Finalmente, el precursor formado se seca y se calcina para formar el óxido. En el procedimiento original de Pechini para la obtención de $BaTiO_3$, la preparación del precursor polimérico involucra disolver el oxihidróxido de titanio junto con el ácido cítrico en un exceso de polihidroxialcohol. La mezcla se agita y se calienta alrededor de 100 °C para promover la poliesterificación y obtener una disolución. En esta disolución se disuelve el equivalente estequiométrico de carbonato de bario. Al calentar la disolución resultante, se forma el precursor polimérico cuando se evapora el exceso del disolvente. La calcinación de este precursor elimina los constituyentes orgánicos y deja como residuo el óxido requerido [46].

Compuestos tales como oxalatos, tartratos, sulfatos, etcétera, que forman sales insolubles en presencia de cationes alcalinotérreos, no pueden emplearse en este método. La utilización de carbonatos, cloruros, acetatos y nitratos como fuente de cationes metálicos y ácido nítrico para

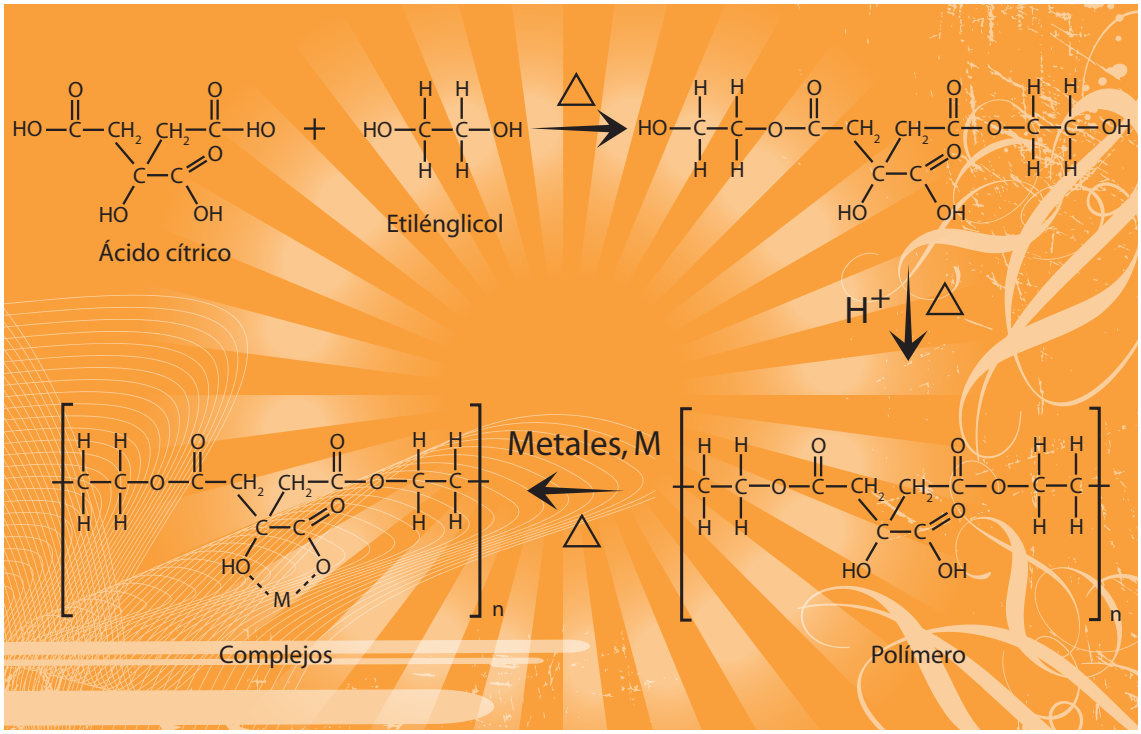

Figura 1.7: Esquema de los proceso químicos involucrados en la síntesis de materiales cerámicos por el método de Pechini modificado en este trabajo.

solubilizarlos son modificaciones muy populares del método de Pechini.

Hay dos reacciones químicas básicas involucradas en el proceso de Pechini: la formación de los complejos entre los cationes metálicos y el ácido hidroxicarboxílico y la poliesterificación de los mismos con el polialcohol [47]. En la Fig. 1.7 se muestran las reacciones anteriores en el método de Pechini modificado en este trabajo.

La poliesterificación produce la resina que originará el óxido. En este punto, hay dos opciones:

1. Llevar a sequedad la resina, pulverizar y calcinar para obtener el óxido.

2. Promover la autoignición de la resina y posteriormente pulverizar y calcinar las cenizas para formar el óxido.

La primera opción puede provocar la formación de un precipitado en el seno del precursor polimérico lo que originaría una mezcla de fases después del tratamiento térmico para formar el óxido. Así, la segunda opción puede evitar esta dificultad dependiendo con que rapidez que se promueva la autoignición.

En 1992, años después de que Pechini publicara su patente, Lone-Wain Tai y Paul A. Lessing emprendieron la tarea de optimizar el método de Pechini [48, 49]. Ellos calcularon teóricamente las composiciones de mezclas de ácido cítrico y etilénglicol para las cuales se forma una red polimérica; además, analizaron la viscosidad y el comportamiento térmico de varias mezclas de

ácido cítrico y etilénglicol con y sin cationes. La composición de la mezcla 1:1 molar de ácido cítrico y etilénglicol fue la óptima pues produjo un precursor polimérico expandido y poroso, con una descomposición térmica simple y cuyo residuo fue un polvo fino y no un aglomerado del óxido.

Las principales ventajas del método de Pechini consisten en disminuir la temperatura y el tiempo de calcinación para preparar el material cerámico con respecto a la reacción en estado sólido y, además, que el material se obtiene en forma de partículas finas que luego se compactan y sinterizan para formar un cuerpo cerámico denso. La principal desventaja del método de Pechini es el poco control que se puede tener sobre el tamaño y la morfología de la partícula. A diferencia del proceso sol-gel, donde el metal forma parte de la red del gel, en el método de Pechini los iones metálicos están esencialmente atrapados en la matriz orgánica [50].

1.6.4. Método de síntesis utilizando como complejante la clara de huevo

Este método de síntesis se fundamenta en dos propiedades de las proteínas globulares: su capacidad de gelificación cuando se calientan a cierta temperatura y su capacidad para complejar iones metálicos.

La moléculas de proteínas son polímeros de aminoácidos. Estas cadenas poliméricas pueden adquirir una conformación tridimensional específica mediante interacciones electrostáticas (puentes de hidrógeno) o enlaces covalentes (puentes de disulfuro). Una de las conformaciones ampliamente difundida entre las proteínas es la globular.

La proteínas globulares se pueden considerar como pequeñas partículas, de unos cuantos nanómetros de tamaño, que dependiendo de las condiciones del disolvente, pH o temperatura, pueden formar un gel. Antes de que ocurra la formación del gel, se lleva a cabo la desnaturalización de la proteína. Durante este proceso, los puentes de hidrógeno se rompen y la proteína pierde su estructura globular. Las moléculas de proteínas desnaturalizadas pueden interaccionar entre ellas por medio de nuevos puentes de hidrógeno para formar la red tridimensional del gel [51].

La unión de los iones metálicos (ácidos de Lewis) a la proteína es mediada por grupos donadores de electrones (bases de Lewis) que se encuentran en la molécula. Estos grupos donadores pueden ser residuos de los aminoácidos cisteína, histidina, arginina o tirosina [52].

La clara de huevo es una fuente natural de proteínas de reconocida importancia nutricional, biológica y tecnológica. Tres proteínas de particular importancia están en la clara de huevo: lisozima, ovotransferina y ovoalbúmina. La lisozima (3.5 %) tiene propiedades antibactericidas y es muy usada en la conservación de la comida y en la industria farmacéutica. La ovotrasferina (13 %) es una glicoproteína con un importante rol en el transporte de hierro y cuenta con

una actividad antimicrobiana. La ovoalbúmina (54 %) es una glicoproteína con propiedades de gelificación [53]. Debido a su solubilidad en agua y por su capacidad de complejar a iones metálicos, las proteínas de la clara de huevo se han empleado para sintetizar materiales cerámicos [54]. Por ejemplo, la síntesis de $\gamma-Al_2O_3$ con clara de huevo originó partículas con tamaño nanométrico al calcinar el precurso orgánico alrededor de 330 ℃[55].

El empleo de la clara de huevo simplifica el proceso de síntesis y es una alternativa simple y económica para preparar materiales con tamaño nanométrico.

Capítulo 2

Síntesis y caracterización

En el presente trabajo se investigó la preparación de los compuestos $YMnO_3$, $BiFeO_3$ y $Bi_2Fe_4O_9$ por diferentes método de síntesis con el propósito de mejorar las condiciones de síntesis con respecto a las del método de reacción química en estado sólido; es decir, disminuir el tiempo de reacción y de temperatura, mejorar la pureza de los productos y obtener distintas microestructuras de los materiales.

Los productos puros se caracterizaron por diversas técnicas, las cuales incluyen difracción de rayos X (X Ray Diffraction, XRD), microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM), microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM) y de alta resolución (Hight Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), resonancia paramagnética de espín (Electron Paramagnetic Resonance, EPR), calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC), análisis térmico diferencial (Differential Thermal Analysis, DTA).

Los reactivos utilizados se caracterizaron por medio de Difracción de Rayos X para confirmar su composición por medio de la base de datos del Archivo de Patrones de Difracción (*Powder Diffraction File, PDF*) [56] y, de algunos de ellos, se obtuvieron sus espectros de infrarrojo para compararlos con los manuales Aldrich.

En los cálculos estequiométricos empleados en cada método de síntesis, se consideraron los pesos atómicos más recientes y precisos que informa la IUPAC [57]. Todos los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en atmósfera de aire y se llevó un estricto registro del peso de los polvos antes y después de cada tratamiento térmico.

2.1. Síntesis de los materiales multiferroicos

2.1.1. Síntesis de $YMnO_3$ por el método de fusión de sales

Se exploró la síntesis del $YMnO_3$ a partir de los óxidos binarios de acuerdo con la reacción 2.1, en la cual se utilizó una mezcla eutéctica al 50 % mol de NaCl y al 50 % mol de KCl [58]. La cantidad de mezcla de sales se calculó de acuerdo con la ecuación 1.2 de la relación de sales. Se realizaron experimentos variando la temperatura y la relación de sal a óxidos. El Mn_2O_3 se obtuvo al calentar a 650 °C por 6 h el $MnCO_3$ (Aldrich, 99.9 %). La difracción de rayos X reveló que el producto resultante fue la fase cúbica del Mn_2O_3 (PDF 89-4836).

$$Y_2O_3 + Mn_2O_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{NaCl} + \text{KCl}} 2\,YMnO_3 \tag{2.1}$$

La preparación del óxido $YMnO_3$ se llevó a cabo de la siguiente manera. El NaCl (Baker, 99.9 %, PDF 5-0628) y el KCl (Baker, 99.9 %, PDF 41-1476) se mezclan y se muelen en un mortero de ágata. Posteriormente, se agregan el Y_2O_3 (Aldrich, 99.9 %, PDF 41-1105) y el Mn_2O_3. Los cloruros y los óxidos se homogeneizan en seco. Finalmente, la mezcla se coloca en un crisol de alúmina con tapa para introducirlo en un horno e iniciar el tratamiento térmico. Al concluir el tratamiento térmico, el crisol se coloca en un parrilla y se le agrega agua desionizada. El crisol se mantiene a una temperatura de 80-90 °C hasta que la mezcla de sales se disuelva. El sólido insoluble se separa de la disolución salina por centrifugación. La disolución salina se decanta y se vuelve agregar agua desionizada para lavar el sólido. Se comprueba la ausencia de iones cloruro en el agua de lavado al agregarle unas gotas de una disolución acuosa al 10 % en peso/volumen de nitrato de plata. Una vez libre el sólido de iones cloruro, se seca en un estufa.

En la tabla 2.1 se muestran las condiciones de reacción exploradas en experimentos independientes. En cada uno de los experimentos se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min y, al finalizar el tiempo de permanencia de la temperatura máxima, el horno se dejó enfriar lentamente.

Tabla 2.1: Condiciones experimentales investigadas para sintetizar el $YMnO_3$ por el método de fusión de sales.

Condiciones de reacción	Experimentos			
	1	2	3	4
Relación de mezcla de sales, F	1.5	1.5	1.5	3.0
Temperatura (°C)	700	900	1000	1000
Tiempo (h)	3	3	3	3

2.1.2. Síntesis de $YMnO_3$ por el método de Pechini

El $YMnO_3$ se sintetizó a partir de los nitratos de itrio y de manganeso de acuerdo con la reacción 2.2. Se utilizó una relación molar 1:1:2:2 de nitrato de itrio:nitrato de manganeso:ácido cítrico monohidratado:etilénglicol.

$$Y(NO_3)_3{\cdot}6\,H_2O + Mn(NO_3)_3{\cdot}6\,H_2O \xrightarrow[\Delta]{C_6H_8O_7{\cdot}H_2O\,+\,C_2H_6O_2} YMnO_3 + subproductos\uparrow \qquad (2.2)$$

La preparación del material se realizó de la siguiente manera. En 25 mL de agua desionizada se disuelven 3.9934 g de $Y(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ (Aldrich, 99.99 %, PDF 84-2195) y 2.9928 g de $Mn(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ (Aldrich, 99.99 %) (no se obtuvo su difractograma porque su punto de fusión es de 26 °C). Por separado se elabora el gel polimérico. En 5 mL de agua desionizada se disuelven 4.3819 g de ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, Baker, 99.99 %, PDF 16-1157), 1.2 mL de etilénglicol ($C_2H_6O_2$, Baker, 99.90 %, ρ = 1,1110g/mL) y se agregan cuatro gotas de una disolución acuosa 0.1 M de ácido nítrico para promover la poliesterificación. La mezcla se agita y se calienta entre 70-80 °C. En el momento en el que se aprecia un cambio de viscosidad de la mezcla, se vierte el gel polimérico en la disolución de los nitratos. La mezcla resultante se agita y se calienta alrededor de 80-90 °C para evaporar el agua. Durante este paso, la mezcla sufre varios cambios de coloración y viscosidad; además, se liberan vapores de óxidos de nitrógeno por lo que se recomienda trabajar en un campana de extracción. Una vez que se ha evaporado la mayor parte del agua, la mezcla se introduce durante 2-3 h en un estufa precalentada a 190-200 °C para calcinar el material orgánico. Posteriormente, los residuos se pulverizan en un mortero y se colocan en un crisol de alúmina con tapa. El crisol se lleva a un horno y se programa con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, de temperatura ambiente a 1000 °C por 3h.

2.1.3. Síntesis de $Bi_2Fe_4O_9$ por reacción química en estado sólido

El $Bi_2Fe_4O_9$ se obtuvo de acuerdo con la reacción 2.3. El Bi_2O_3 (Aldrich, 99.9 %, PDF 41-1449) y el Fe_2O_3 (Baker, 99.9 %, PDF 33-0664)se mezclan y se pulverizan en un mortero de ágata. A la mezcla se le agrega un poco de acetona para facilitar la homogeneización. Los residuos de acetona se eliminan por evaporación. Con la mezcla de óxidos se elaboran pastillas y se colocan sobre una laminilla de oro que a su vez se pone dentro un crisol de alúmina con tapa. En seguida, el crisol se introduce en un horno y se inicia el tratamiento térmico. Al finalizar el tiempo de reacción, el crisol se retira directamente del horno y se deja enfriar. Posteriormente, las pastillas se disgregan y se homogeneizan en un mortero y de nuevo se elaboran para seguir con los tratamientos térmicos.

$$Bi_2O_3 + 2\,Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} Bi_2Fe_4O_9 \qquad (2.3)$$

Tabla 2.2: Condiciones de reacción investigadas para sintetizar el $Bi_2Fe_4O_9$ por el método de reacción en estado sólido.

Experimento	Tratamientos térmicos				
1	700°C 6h	700°C 6h			
2	800 °C 6h	800 °C 6h	825 °C 6h	825 °C 6h	
3	800 °C 6h	825 °C 6h	825 °C 6h	825 °C 6h	825 °C 6h

La tabla 2.2 muestra las condiciones de temperatura y tiempo de reacción exploradas.

2.1.4. Síntesis de $Bi_2Fe_4O_9$ por el método de fusión de sales

El material se sintetizó según la ecuación 2.4. Se usó una mezcla eutéctica de Na_2SO_4-Li_2SO_4 cuya composición es de 37.5 % mol de Na_2SO_4 y de 62.5 % mol de Li_2SO_4 [58]. La cantidad de sal se calculó conforme a la ecuación 1.2.

$$Bi_2O_3 + 2\,Fe_2O_3 \xrightarrow[\Delta]{Na_2SO_4\cdot 10\,H_2O\,+\,Li_2SO_4\cdot H_2O} Bi_2Fe_4O_9 + 11\,H_2O\uparrow \tag{2.4}$$

El $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ (Merck, 99.0 %, PDF 37-1465) y el $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ (Baker, 99.70 %, PDF 15-0873) se mezclan y se muelen en un mortero de ágata. Posteriormente, se agregan el Bi_2O_3 (Aldrich, 99.9 %, PDF 41-1449) y el Fe_2O_3 (Baker, 99.9 %, PDF 33-0664). Los sulfatos y los óxidos se incorporan y se mezclan en seco y después la mezcla se coloca en un crisol de alúmina con tapa para colocarlo dentro de un horno e iniciar el tratamiento térmico.

Al concluir el tratamiento térmico, el crisol se coloca en una parrilla y se le agrega agua desionizada. El crisol se mantiene a una temperatura de 80-90 °C hasta que la mezcla de sales se disuelva. El sólido insoluble se separa de la disolución salina por centrifugación. La disolución salina se decanta y se vuelve agregar agua desionizada para lavar el sólido. Se comprueba la ausencia de iones de SO_4^{2-} en el agua de lavado al agregarle unas gotas de una disolución acuosa al 12 % en peso/volumen de cloruro de bario. Una vez libre el sólido de iones sulfato, se seca en un estufa.

En la tabla 2.3 se muestran las condiciones de reacción exploradas en experimentos independientes. En cada uno de los experimentos se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min y, al finalizar el tiempo de permanencia de la temperatura máxima, el horno se dejó enfriar lentamente.

Tabla 2.3: Condiciones experimentales investigadas para sintetizar el $Bi_2Fe_4O_9$ el método de por fusión de sales.

Condiciones de reacción	Experimentos				
	1	2	3	4	5
Relación de mezcla de sales, F	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Temperatura (°C)	700	700	800	800	800
Tiempo (h)	6	24	3	6	12

2.1.5. Síntesis de $BiFeO_3$ por reacción química en estado sólido

El $BiFeO_3$ se obtuvo a partir de los óxido binarios de acuerdo con la ecuación 2.5. El Bi_2O_3 y el Fe_2O_3 se mezclan y se pulverizan en un mortero de ágata. A la mezcla se le agrega un poco de acetona para facilitar la homogenización. Los residuos de acetona se eliminan por evaporación. Con la mezcla de óxidos se elaboran pastillas y se colocan sobre una laminilla de oro que a su vez se pone dentro de un crisol de alúmina con tapa. Después, el crisol se introduce en un horno y se inicia el tratamiento térmico. Al finalizar el tiempo de reacción, el crisol se retira directamente del horno y se deja enfriar. Finalmente, las pastillas se disgregan y homogeneizan en un mortero y de nuevo se elaboran para continuar los tratamientos térmicos.

$$Bi_2O_3 + Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} 2\,BiFeO_3 \tag{2.5}$$

La tabla 2.4 muestra las condiciones de temperatura y tiempo de reacción investigadas. Los experimentos 1-3 se realizaron con el Bi_2O_3 (Aldrich, 99.9 %, PDF 41-1449) y el Fe_2O_3 (Baker, 99.9 %, PDF 33-0664); mientras que los experimentos 4-5 se llevaron acabo con el Bi_2O_3 (Aesar, 99.9999 %, PDF 41-1449) y el Fe_2O_3 (Aesar, 99.9999 %, PDF 33-0664).

2.1.6. Síntesis de $BiFeO_3$ por el método de fusión de sales

Se exploró la síntesis del $BiFeO_3$ por el método de fusión de sales de acuerdo con la ecuación 2.6. Se usó una mezcla eutéctica de Na_2SO_4-Li_2SO_4 cuya composición es de 37.5 % mol de Na_2SO_4 y de 62.5 % mol de Li_2SO_4 [58]. La cantidad de mezcla de sales se calculó de acuerdo con la ecuación 1.2.

$$Bi_2O_3 + Fe_2O_3 \xrightarrow[\Delta]{Na_2SO_4\cdot 10\,H_2O\,+\,Li_2SO_4\cdot H_2O} 2\,BiFeO_3 + 11\,H_2O\uparrow \tag{2.6}$$

La mezcla del $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ (Merck, 99.0 %, PDF 37-1465) y del $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ (Baker,

Tabla 2.4: Condiciones de reacción exploradas para sintetizar el $BiFeO_3$ por reacción en estado sólido.

Experimento	Tratamientos térmicos		
1	700 °C 12h	800 °C 12h	850 °C 12h
2	750 °C 12h	800 °C 12h	850 °C 12h
3	800°C 6h	800°C 6h	825°C 6h
4	800 °C 6h		
5	800 °C 3h	800 °C 3h	800 °C 6h

99.70 %, PDF 15-0873) se muele y homogeneiza en un mortero de ágata. En seguida, se agregan el Bi_2O_3 (Aldrich, 99.9 %, PDF 41-1449) y el Fe_2O_3 (Baker, 99.9 %, PDF 33-0664). Los sulfatos y los óxidos se homogeneizan en seco. Después, la mezcla se coloca en un crisol de alúmina con tapa para colocarlo dentro de un horno e iniciar el tratamiento térmico.

Al concluir el tratamiento térmico, el crisol se coloca en un parrilla y se le agrega agua desionizada. El crisol se mantiene a una temperatura de 80-90 °C hasta que la mezcla de sales se disuelva. El sólido insoluble se separa de la disolución salina por centrifugación. La disolución salina se decanta y se vuelve agregar agua desionizada para lavar el sólido. Se comprueba la ausencia de iones sulfato en el agua de lavado al agregarle unas gotas de una disolución acuosa al 12 % en peso/volumen de cloruro de bario. Una vez libre el sólido de iones sulfato, se seca en un estufa.

En la tabla 2.5 se muestran las condiciones de reacción investigadas en experimentos independientes. En cada uno de los experimentos se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min y, al finalizar el tiempo de permanencia de la temperatura máxima, el horno se dejó enfriar lentamente.

2.1.7. Síntesis de $BiFeO_3$ por el método de Pechini

El $BiFeO_3$ se sintetizó a partir de los nitratos de hierro y de bismuto de acuerdo con la reacción 2.7. Se utilizó una relación molar 1:1:2:2 de nitrato de bismuto:nitrato de hierro:ácido

Tabla 2.5: Condiciones experimentales investigadas para sintetizar el $BiFeO_3$ por el método de fusión de sales.

Condiciones	Experimentos				
	1	2	3	4	5
Relación de mezcla de sales, F	1.0	5.0	10.0	5.0	10.0
Temperatura (°C)	900	900	900	800	800
Tiempo (h)	4	4	4	24	24

cítrico monohidratado:etilénglicol.

$$Bi(NO_3)_3{\cdot}5\,H_2O + Fe(NO_3)_3{\cdot}9\,H_2O \xrightarrow[\Delta]{C_6H_8O_7{\cdot}H_2O\,+\,C_2H_6O_2} BiFeO_3 + subproductos\uparrow \qquad (2.7)$$

En 2.5 mL de ácido nítrico (Baker, 64.5 %) se disuelven 2.4749 g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ (Aldrich, 98.0 %, PDF 44-0314). Posteriormente se incorporan a la disolución 5.0 mL de agua desionizada y 2.0404 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ (Baker, 99.00 %, PDF 70-0406). Por separado se prepara el gel polimérico. En 5.0 mL de agua desionizada se disuelven 2.1910 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, Baker, 99.99 %, PDF 16-1157), 0.6 mL de etilénglicol ($C_2H_6O_2$, Baker, 99.90 %, $\rho = 1{,}1110$g/mL) y se agregan algunas gotas de una disolución acuosa 0.1 M de ácido nítrico para promover la poliesterificación. La mezcla se agita y se calienta entre 70-80 °C. En el momento en el que se aprecia un cambio de viscosidad de la mezcla, se vierte el gel polimérico en la disolución de los nitratos. La mezcla resultante se agita y se calienta alrededor de 80-90 °C para evaporar el agua. Durante este paso, la mezcla sufre varios cambios de coloración y viscosidad; además, se liberan vapores de óxidos de nitrógeno por lo que se recomienda trabajar en un campana de extracción. Una vez que se ha evaporado la mayor parte del agua, la mezcla se introduce durante 2-3 h en un estufa precalentada a 190-200 °C para calcinar el material orgánico. Finalmente, los residuos se pulverizan en un mortero y se colocan en un crisol de alúmina con tapa para iniciar los tratamientos térmicos a alta temperatura.

En la tabla 2.6 se muestran las condiciones de reacción estudiadas en experimentos independientes. En cada uno de los experimentos se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min y, al finalizar el tiempo de permanencia de la temperatura máxima, el crisol se retiró del horno directamente.

Tabla 2.6: Condiciones de reacción exploradas para sintetizar el $BiFeO_3$ por el método de Pechini con ácido cítrico.

Experimento	Tratamientos térmicos	
1	600°C 2h	600°C 2h
2	800 °C 2h	

2.1.8. Síntesis de $BiFeO_3$ por el método complejante con clara de huevo

Se investigó la síntesis del $BiFeO_3$ a a partir de los nitratos de hierro y de bismuto de acuerdo con la siguiente reacción en un medio complejante con proteínas de la clara de huevo.

$$Bi(NO_3)_3{\cdot}5\,H_2O + Fe(NO_3)_3{\cdot}9\,H_2O \xrightarrow[\Delta]{\text{clara de huevo}} BiFeO_3 + subproductos\uparrow \tag{2.8}$$

En 2.5 mL de ácido nítrico (Baker, 64.5 %) se disuelven 2.4749 g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ (Aldrich, 98.0 %, PDF 44-0314). Posteriormente se incorporan a la disolución 5.0 mL de agua desionizada y 2.0404 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ (Baker, 99.00 %, PDF 70-0406). Después se agregan 25 mL de clara de huevo. La mezcla se agita y se calienta a 70-80 °C para evaporar el agua. Una vez que se ha evaporado la mayor parte del agua, la mezcla se introduce durante 2-3 h en una estufa precalentada a 90-100 °C. Finalmente, el precursor orgánico se pulveriza en un mortero y se coloca en un crisol de alúmina para iniciar los tratamientos térmicos a alta temperatura.

En la tabla 2.7 se muestran los tratamientos térmicos realizados secuencialmente en dos experimentos independientes. En cada uno de los experimentos se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min para el primer tratamiento térmico y, al finalizar el tiempo de permanencia de la temperatura máxima, el crisol se sacó del horno directamente.

Tabla 2.7: Condiciones de reacción estudiadas para sintetizar el $BiFeO_3$ por el método complejante con clara de huevo.

Experimento	Tratamientos térmicos				
1	500°C 3h	600°C 3h	700°C 3h	800°C 3h	900°C 3h
2	600 °C 3h				

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas fueron registrados en un difractómetro Siemens D5000 con tubo de cobre (Cu $K_{\alpha 1}$ = 1,5418 Å) y monocromador de grafito. Las condiciones del generador de rayos X fueron de 20 mA y 40 kV. El intervalo 2θ fue de 10 a 90°, para todos los difractogramas, con una rapidez de barrido de 0.02 °/s. Los difractogramas, para su interpretación, fueron comparados con la base de datos del Archivo de Patrones de Difracción (*Powder Diffraction File, PDF*) [56] por medio del programa *Match!* Identificación de Fases de Difracción de Polvos (*Match! Phase Identification from Powder Diffraction*) [59].

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido

Los compuestos puros se observaron con un microscópio electrónico de barrido para obtener información microestructural y se obtuvieron sus espectros de dispersión de energía. Las muestras se colocaron en un adhesivo a base de carbono y sin ningún recubrimiento. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo JEOl JSM-5300.

2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Se obtuvieron imágenes y patrones de difracción de los compuestos puros los cuales se dispersaron en alcohol isopropílico y se colocaron en rejillas de cobre. Se empleó un microscopio electrónico de alta resolución modelo JEOL JEM-2010.

2.2.4. Resonancia paramagnética de espín

Se caracterizaron las muestras puras de $BiFeO_3$ y $Bi_2Fe_4O_9$, sintetizadas por el método cerámico, en un equipo JEOL JES-RES 3X spectrometer, el cual opera en la banda X (8.8 - 9 GHz) con 100 kHz de modulación en el campo magnético aplicado (H, dc). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, 300 K (27 °C).

2.2.5. Análisis térmico

El análisis térmico diferencial se realizó en un equipo Mettler Toledo Módulo TGA/SDTA 851^e. Se empleó 15.4100 mg de $BiFeO_3$ sintetizado por el método de reacción en estado sólido. El polvo se colocó sobre un contenedor de alúmina, los cuales fueron calentados de 25 °C hasta 880 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire.

La calorimetría diferencial de barrido se realizó en un equipo Mettler Toledo Módulo DSC 821. Se empleó 8.9500 mg de $BiFeO_3$ sintetizado por el método de reacción en estado sólido. El polvo se colocó sobre un contenedor de aluminio, los cuales fueron calentados de 200 °C hasta 500 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Óxido de itrio y manganeso, $YMnO_3$

3.1.1. Método de fusión de sales

La finalidad de sintetizar el $YMnO_3$ por el método de fusión de sales fue para hacer un estudio comparativo con respecto al método cerámico que permita mejorar las condiciones experimentales de reacción pues se sintetiza por reacción en estado sólido con la secuencia de tratamientos térmicos 500 °C/4h, 800 °C/6h, 1100 °C/6h y 1200 °C/18h [60]. Además, se ha informado que este método de síntesis da origen a fases con una morfología de grano anisotrópica [61, 62, 63]; lo cual es importante para conformar materiales cerámicos con una orientación preferencial determinada lo cual impactarán en sus propiedades físicas [31]. De la revisión bibliográfica realizada, no se encontró información alguna sobre la síntesis del $YMnO_3$ por el método de fusión de sales en un medio equimolar de NaCl-KCl, luego entonces, se presentan por primera vez los resultados de este tipo de experimentos.

Se exploró la influencia de la temperatura (Tabla 3.1 experimentos 1-3) y de la cantidad de sal (Tabla 3.1 experimentos 3 y 4) para lograr la formación de $YMnO_3$. La interpretación de los difractogramas no fue una tarea fácil pues todos los productos de reacción resultaron mezclas de varias fases provocando que muchas reflexiones se traslaparan. En la tabla 3.1 se muestra el análisis de los difractogramas de cada uno de los experimentos de síntesis junto con las intensidades de las reflexiones. Todos los productos de reacción tuvieron un color café oscuro. En la figura 3.1 se muestra el difractograma del polvo obtenido con la condiciones del experimento 3, se observa que es una mezcla de fases de YMn_2O_5, $YMnO_3$, Mn_2O_3, Mn_3O_4 y Y_2O_3.

Se utilizó la mezcla equimolar de NaCl-KCl como medio disolvente y por su temperatura eutéctica de 657 °C [58] que es relativamente baja comparándola con las temperaturas que se utilizan en el método cerámico; sin embargo, no se encontraron datos sobre la solubilidad del Y_2O_3 y del Mn_2O_3 en este medio. El experimento 1 se realizó a 700 °C con la finalidad de

Tabla 3.1: Identificación de las fases presentes en los productos de reacción de los experimentos para sintetizar el $YMnO_3$ por fusión de sales (intensidades: F=alta, M=media, D=débil, DD=muy débil).

Condiciones de reacción	Experimentos			
	1	2	3	4
Relación de mezcla de sales, F	1.5	1.5	1.5	3.0
Temperatura (°C)	700	900	1000	1000
Tiempo (h)	3	3	3	3
Fases presentes	Y_2O_3 (F)	Y_2O_3 (F)	Y_2O_3 (F)	Y_2O_3 (F)
	Mn_2O_3 (M) cúbico	Mn_2O_3 (D) cúbico	Mn_2O_3 (D) cúbico	Mn_2O_3 (DD) cúbico
	YMn_2O_5 (D)	YMn_2O_5 (M)	YMn_2O_5 (M)	YMn_2O_5 (M)
	Mn_3O_4 (M)	Mn_3O_4 (M)	Mn_3O_4 (DD)	Mn_3O_4 (DD)
		$YMnO_3$ (DD) hexagonal	$YMnO_3$ (M) hexagonal	$YMnO_3$ (M) hexagonal

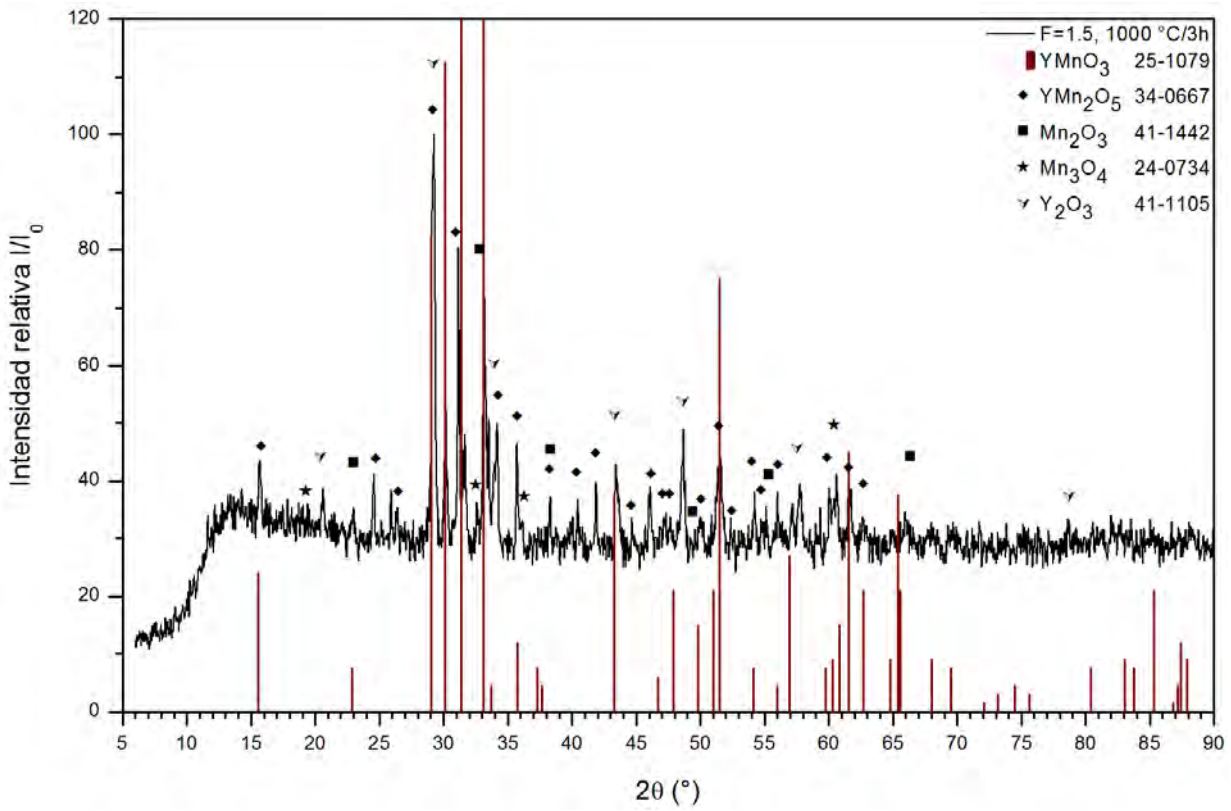

Figura 3.1: Difractograma típico de los experimentos para sintetizar el $YMnO_3$ por fusión de sales.

asegurar que el medio de reacción estuviera fundido para formar el $YMnO_3$, lo cual ocurrió. Sin embargo, la reacción redox del Mn_2O_3 es la que predomina en todos los experimentos y es la que da origen a la mezcla de fases. Por lo tanto, el manganeso es la pieza clave para interpretar los resultados de difracción de rayos X; pues este elemento puede adoptar cualquiera de los cinco estados de oxidación: 2+, 3+, 4+, 6+ y 7+. Además, un entorno altamente electropositivo, como lo es una sal fundida, estabiliza los estados de oxidación altos [34].

Las reflexiones del Y_2O_3 son las de mayor intensidad en todos los difractogramas. El Mn_3O_4 y el YMn_2O_5 se forman en todos los experimentos aunque las intensidades de sus reflexiones disminuyen y aumentan, respectivamente, al incrementarse la temperatura. El $YMnO_3$ se forma a 900 °C pero desafortunadamente no es la fase mayoritaria. Al parecer no hay ningun efecto importante al variar la cantidad de sal sobre la formación de las fases, pues en los experimentos 3 y 4 se forman los mismos compuestos.

En todos los experimentos, las reflexiones de mayor intensidad corresponden al Y_2O_3 lo cual sugiere que su solubilidad es pequeña o simplemente no se logra disolver totalmente en el tiempo empleado. Esto se puede atribuir al tamaño de partícula, lo cual afecta la rapidez de disolución en el medio de reacción, y a la temperatura empleada [35, 39].

En la literatura se informa que el Mn_3O_4 se sintetiza a partir de los demás óxidos u oxi-hidróxidos de manganeso cuando éstos se calientan en aire a 1000 °C [64]; por lo tanto, el que el Mn_3O_4 se forme a partir de los 700 °C, implica que posiblemente el Mn_2O_3 se disuelve en el medio de reacción y, posteriormente, se oxida para originar el Mn^{4+} el cual es estabilizado por el medio altamente electropositivo. Finalmente, el Mn_3O_4 se forma en el seno del medio de reacción y precipita.

Como en toda reacción redox, deben exitir tanto especies que se oxidan como especies que se reducen. En el Mn_3O_4, el manganeso tiene los estados de oxidación 2+ y 3+ [65] mientras que en el YMn_2O_5 tiene el 3+ y 4+. Esto conlleva a que el Mn^{3+} se oxide y se reduzca a la vez como se muestra en las siguientes semireacciones, respectivamente:

$$Mn^{3+} \longrightarrow Mn^{4+} + e^- \tag{3.1}$$

$$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+} \tag{3.2}$$

por lo tanto la reacción global redox es

$$2\,Mn^{3+} \longrightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+} \tag{3.3}$$

La reacción de óxido-reducción del manganeso y la solubilidad en el medio salino del Mn_2O_3 generan tres posibles mecanismos de formación de las nuevas fases:

- La reducción del Mn^{3+} y la disolución-precipitación probablemente dan origen al Mn_3O_4.

- La óxidación del Mn^{3+} y la difusión de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} hacia las partículas de Y_2O_3 para que en su superficie posiblemente se forme el YMn_2O_5.
- La solubilidad del Mn_2O_3 y la difusión de los iones Mn^{3+} hacia las partículas de Y_2O_3 para que en su superficie probablemente se forme el $YMnO_3$.

Se puede realizar un estudio por microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología de cada una de las fases presentes en los productos de reacción, lo cual revelaría el mecanismo de formación de los granos: disolución-precipitación o crecimiento en la superficie de los granos. Sin embargo, no se realizó pues no es el interés del presente trabajo. Finalmente, con los datos de los difractogramas es posible proponer que a partir de los 700 °C se lleva a cabo la siguiente reacción:

$$Y_2O_3 + 5\,Mn_2O_3 \longrightarrow 2\,YMn_2O_5 + 2\,Mn_3O_4 \tag{3.4}$$

y a partir de los 900 °C también ocurre la reacción de formación del $YMnO_3$:

$$Y_2O_3 + Mn_2O_3 \longrightarrow 2\,YMnO_3 \tag{3.5}$$

De acuerdo con los resultados, se obtuvo el $YMnO_3$ pero en mezcla con otras fases como el YMn_2O_5, el cual también es un material multiferroico tipo II [2]. Este es un buen incentivo para que en un trabajo a futuro se continue con la investigación sobre la obtención de YMn_2O_5 por el método de fusión de sales.

3.1.2. Método de Pechini

El objetivo de sintetizar el $YMnO_3$ por este método es para reducir los tratamientos y los tiempos de reacción que se emplean en el método cerámico. Además, obtenerlo con un tamaño de partícula del orden de nanométros y con una morfología diferente a la que se obtiene por el método de reacción en estado sólido para estudiar su influencia sobre las propiedades físicas.

En la literatura se informa la síntesis de otras manganitas por el método de Pechini con ácido cítrico, como el $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ [44], sin embargo no se encontró la síntesis de $YMnO_3$ por este método. Por lo tanto, se presentan por primera vez los resultados de la síntesis de $YMnO_3$ por el método de Pechini con ácido cítrico.

Un polvo gris verduzco contituído por una sola fase se obtuvo al calcinar el precursor polimérico durante 1000 °C por 3 h. El difractograma se muestra en la Fig. 3.2 y la fase pura obtenida corresponde al $YMnO_3$ hexagonal pues su interpretación llevó a la selección de la tarjeta PDF número 24-1075 como la mejor opción. Los parámetros de red obtenidos del difractogramas son

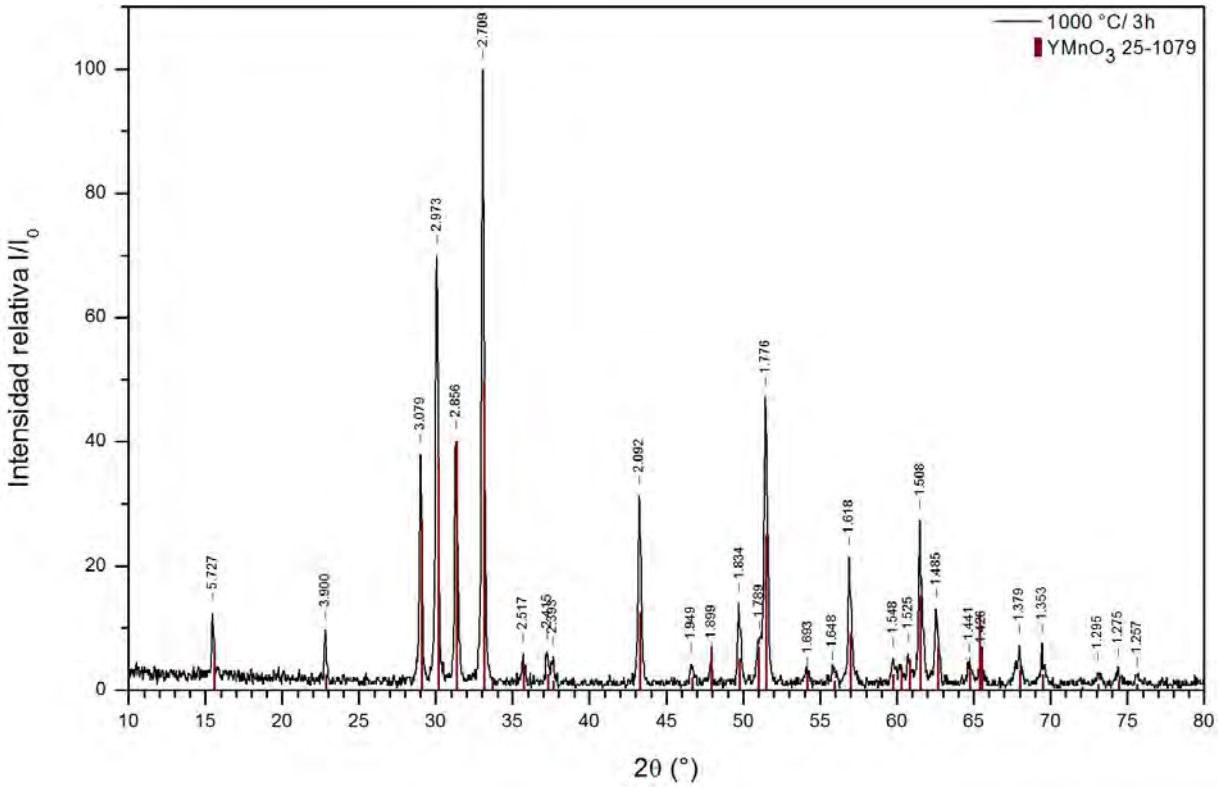

Figura 3.2: Difractograma de $YMnO_3$ puro sintetizado por el método de Pechini con ácido cítrico.

a =6.152 Å y c =11.424 Å los cuales fueron calculados por medio de la ecuación

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{3.6}$$

donde h, k y l son los índices de Miller de las reflexiones y d es la distancia interplanar [66]. Para realizar los cálculos se utilizaron las reflexiones 004 y 300 cuyas distancias interplanares son 2.856 Å y 1.776 Å, respectivamente. La obtención del $YMnO_3$ de forma pura implica que efectivamente se logró un mezclado a nivel atómico de los cationes de Y^{3+} y de Mn^{3+}. Además, con este método se evitó que el Mn^{3+} se oxidara pues se sabe que a temperaturas elevadas se transforma a Mn^{4+} [64].

El tamaño de partícula y la morfología del polvo se examinó por medio de microscopía electrónica. La figura 3.3a muestra una micrografía electrónica de barrido (MEB) en la que se observa que el polvo está constituído por partículas agregadas cuyo tamaño es menor a 1 μm. Por medio del espectro de dispersión de energía (Fig. 3.3b) se confirma cualitativamente la composición elemental del polvo pues los rayos X característicos de los elementos de Y, Mn y O son los únicos que se detectan.

En la figura 3.3c se presenta una micrografía electrónica de transmisión (TEM) en campo claro en la cual se observa que las partículas tienen una morfología de placas delgadas cuyos

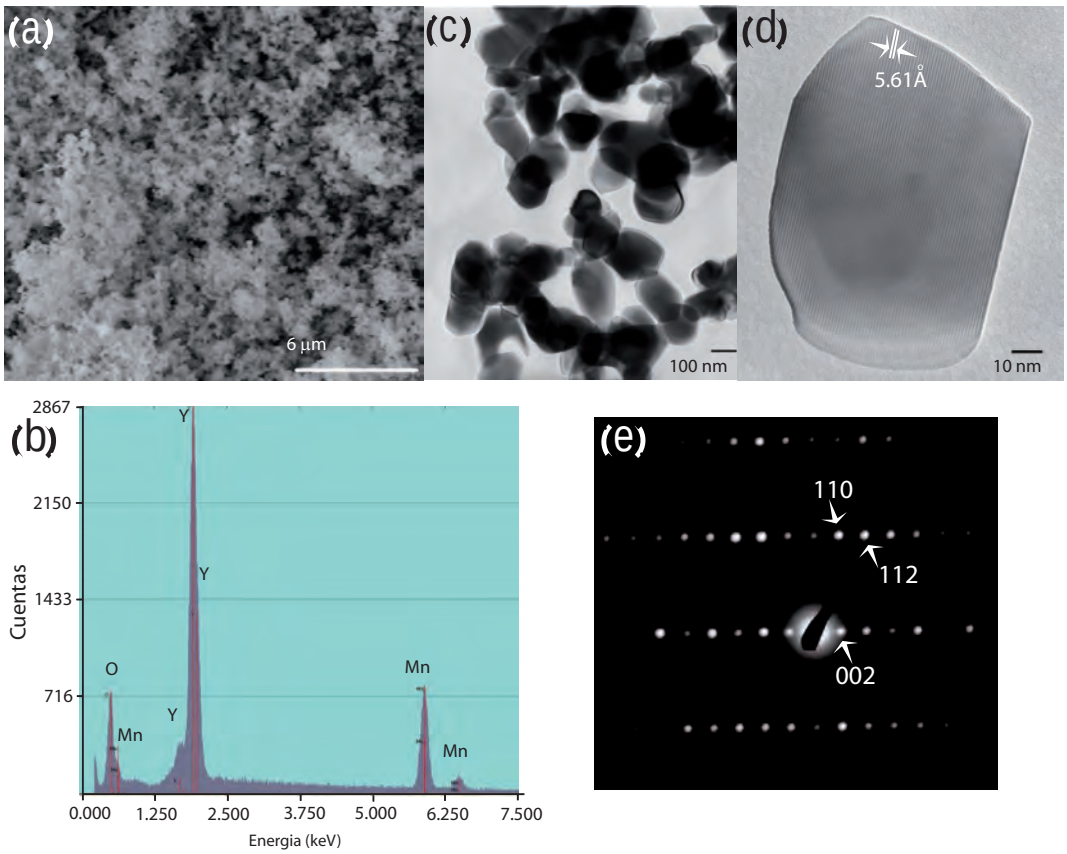

Figura 3.3: Caracterización por microscopía electrónica del $YMnO_3$ sintetizado por el método de Pechini. (a) Micrografía electrónica de MEB, (b) espectro de dispersión de energía, (c) micrografía electrónica de MET, (D) micrografía electrónica de MET de alta resolución y (e) patrón de difracción de electrones.

tamaños caen en el intervalo de 100 a 150 nm. Algunas de estas placas presentan una morfología hexagonal lo cual no es extraño pues el sistema cristalino del $YMnO_3$ es hexagonal. En la figura 3.3d se muestra una micrografía de alta resolución de una partícula aislada de $YMnO_3$, la distancia de los planos que se observan es de 5.617 Å que corresponde a la familia de planos {002}. En la figura 3.3e se muestra el patrón de difracción de electrones cuyas distancias interplanares de los puntos indexados concuerdan con las reflexiones 110, 112 y 002 de la tarjeta PDF 25-1079.

3.2. Óxido de bismuto y hierro, $Bi_2Fe_4O_9$

3.2.1. Reacción química en estado sólido

Se investigó la obtención del $Bi_2Fe_4O_9$ para establecer las condiciones de síntesis para obtenerlo puro y utilizar su difractograma como patrón para compararlo con los difractogramas obtenidos de los productos sintetizados por el método de fusión de sales.

En la literatura se encontró que Shamir [18] y Singh [19] sintetizaron el $Bi_2Fe_4O_9$ pero contaminado con Fe_2O_3. Shamir utilizó las condiciones de Koizumi [71], con temperaturas de

600 a 900 °C por 6 h[1]; mientras que Singh utilizó la secuencia de tratamientos térmicos de 850 °C por 12 h y 900 °C por 10 h.

De inicio, el sistema Bi_2O_3-Fe_2O_3 es complicado pues los óxidos binarios presentan polimorfismo. El Bi_2O_3 puede existir en cuatro fomas cristalinas diferentes. A temperatura ambiente, la fase monoclínica (α-Bi_2O_3) es la forma estable que al calentarse a 729 °C se transforma en la fase cúbica (δ-Bi_2O_3), la cual es estable hasta el punto de fusión de 824 °C. El óxido, al enfriarse de 824 °C, experimenta histéresis térmica y dos fases metaestables pueden aparecer, la fase β-Bi_2O_3 a 650 °C o la fase γ-Bi_2O_3 a 639 °C [67]. Por otro lado, se conocen cuatro polimorfos del Fe_2O_3 y su formación depende de las condiciones de su preparación: α-Fe_2O_3 (hematita), β-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 (maghemita) y ϵ-Fe_2O_3 [68]. El diagrama de fases del sistema Bi_2O_3-Fe_2O_3 (Apéndice A) [69] muestra que el $Bi_2Fe_4O_9$ es la única fase presente en una mezcla 1:2 de Bi_2O_3:Fe_2O_3 por debajo de 934 °C; por lo tanto, aumentando el tiempo de reacción o aprovechando el efecto Hedvall, el cual consiste en un aumento de la rapidez de reacción a temperaturas cercanas a la temperatura de transición de fase pues la movilidad de los átomos a esta temperatura es alta [70], se puede lograr la sintesis de $Bi_2Fe_4O_9$ puro. Es por ello que se hicieron experimentos por debajo (Tabla 3.2 experimento 1) y por arriba (Tabla 3.2 experimentos 2 y 3) de la temperatura de transición de la fase monoclínica a la cúbica del Bi_2O_3. En la tabla 3.2 se muestra el análisis de fases de los difractogramas de cada uno de los experimentos de síntesis junto con las intensidades de las reflexiones. Todos los productos de reacción tuvieron un color café rojizo.

Al comparar los experimentos 1 y 2 de la tabla 3.2 se aprecia que la fase cúbica del Bi_2O_3 aumenta la cinética de reacción pues después de 12 horas a 800 °C prácticamente el $Bi_2Fe_4O_9$ es la única fase presente en el producto de reacción, mientras que después de 12 h a 700 °C, el $Bi_2Fe_4O_9$ está contaminado con una gran cantidad de $Bi_{25}FeO_{39}$. De estos experimentos, se infiere que el mecanismo probable de formación del $Bi_2Fe_4O_9$ es a través del compuesto $Bi_{25}FeO_{39}$.

El experimento 3 se llevó a cabo con la finalidad de reducir el tiempo de reacción que se emplea en el experimento 2; sin embargo, se necesitan más tratamientos térmicos para eliminar el $BiFeO_3$ que se forma. El difractograma del $Bi_2Fe_4O_9$ puro sintetizado con los tratamientos térmicos del experimento 2 (Tabla 3.2) se muestra en la figura 3.4. Todas las reflexiones coinciden con la fase ortorrómbica reportada en la tarjeta PDF número 25-0090. Los parámetros de red obtenidos del difractograma son a =7.999 Å, b =8.462 Å y c =6.014 Å, los cuales fueron calculados por medio de la ecuación

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{3.7}$$

donde h, k y l son los índices de Miller de las reflexiones y d es la distancia interplanar [66]. Para realizar los cálculos se utilizaron las reflexiones 020, 200 y 002, cuyas distancias interplanares son 4.231 Å, 3.999 Å y 3.007 Å, respectivamente.

[1]En el artículo no se especifica cuantos ni la secuencia de los tratamientos térmicos.

Tabla 3.2: Identificación de las fases presentes en los productos de reacción de los experimentos realizados para sintetizar el $Bi_2Fe_4O_9$ por el método de reacción en estado sólido.

Experimento	Tratamientos térmicos				
1	700°C	700°C			
	6h	6h			
fases presentes	$Bi_2Fe_4O_9$ (F)	$Bi_2Fe_4O_9$ (F)			
	$Bi_{25}FeO_{39}$ (F)	$Bi_{25}FeO_{39}$ (M)			
	Fe_2O_3 (D)				
	$BiFeO_3$ (DD)				
2	800 °C	800 °C	825 °C	825 °C	
	6h	6h	6h	6h	
fases presentes	$Bi_2Fe_4O_9$ (F)	$Bi_2Fe_4O_9$ (F)	$Bi_2Fe_4O_9$ (F)	$Bi_2Fe_4O_9$	
	$Bi_{25}Fe_{039}$ (D)	$Bi_{25}Fe_{039}$ (DD)	$Bi_{25}Fe_{039}$ (DD)		
	$BiFeO_3$ (DD)				
3	800 °C	825 °C	825 °C	825 °C	825 °C
	6h	6h	6h	6h	6h
fases presentes	$Bi_2Fe_4O_9$ (F)	$Bi_2Fe_4O_9$ (F)	$Bi_2Fe_4O_9$ (F)	$Bi_2Fe_4O_9$	$Bi_2Fe_4O_9$
	$Bi_{25}FeO_{39}$ (D)	$BiFeO_3$ (DD)	$BiFeO_3$ (DD)		
	$BiFeO_3$ (DD)				

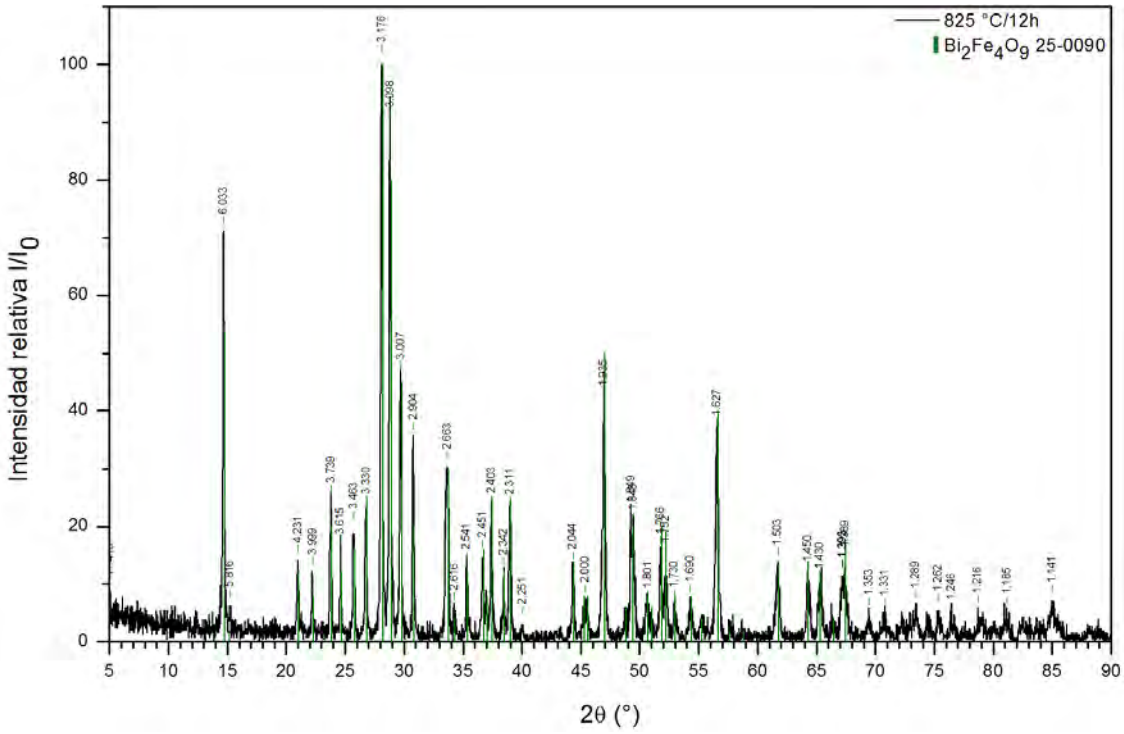

Figura 3.4: Difractograma del $Bi_2Fe_4O_9$ puro sintetizado por reacción en estado sólido correspondiente al último tratamiento térmico del experimento 2.

En la Fig. 3.5a-d se presenta el estudio por microscopía electrónica del compuesto puro sintetizado por reacción en estado sólido correspondiente al último tratamiento térmico del experimento 2. En la figura 3.5a se muestra una micrografía de SEM. Se observa que el polvo está constituído por partículas de distinto tamaño del orden de micras. La morfología de las partículas es irregular con varias formas globulares y algunas están aglomeradas entre sí. La figura 3.5b muestra el espectro de dispersión de energía en el cual se observa cualitativamente la composición elemental del compuesto pues únicamente se detectaron los rayos X característicos de los elementos Bi, Fe y O. En la figura 3.5c se presenta una micrografía de TEM de una partícula grande casi circular, con un gradiente de grosor y un tamaño aproximado de 400 nm de $Bi_2Fe_4O_9$; su correspondiente patrón de difracción de electrones indexado se muestra en la figura 3.5d. Los valores de las distancias interplanares para las reflexiones 001 y 020 corresponden con los que aparecen en la tarjeta PDF 25-0090.

La curva de DSC del compuesto observado por microscopía electrónica se presenta en la Fig. 3.6. La gráfica muestra un pico endotérmico aproximadamente en -25 °C (248 K) que refleja una débil transición de primer orden asociada a la transición antiferromagnética-paramagnética que experimenta el $Bi_2Fe_4O_9$ [19]. Aunque se ha reportado que la temperatura de Neèl es de -10 °C (263 K) [18], varios investigadores han informado otros valores que se encuentran en el intervalo de -28 a -10 °C (245 a 263 K) [72].

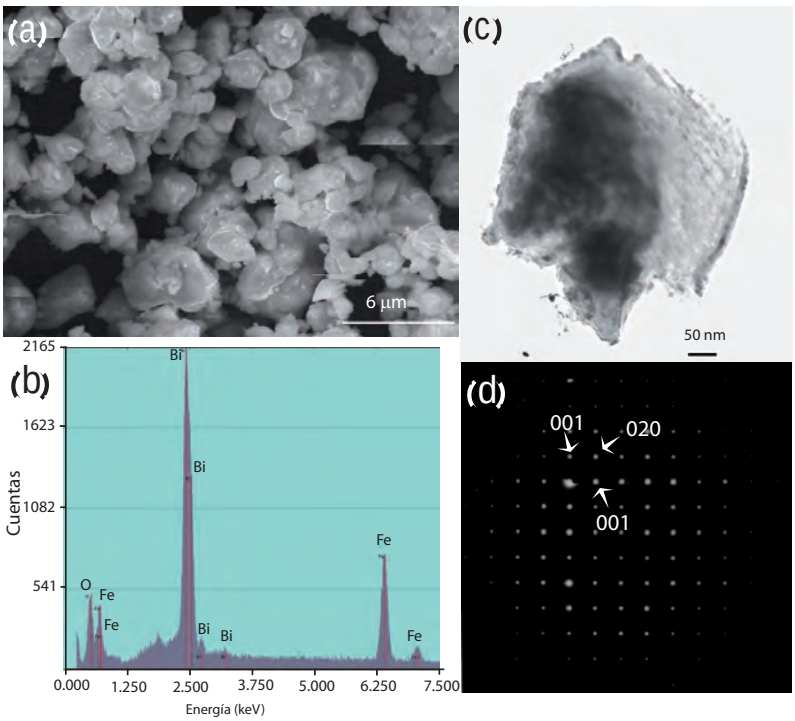

Figura 3.5: Caracterización por microscopía electrónica del $Bi_2Fe_4O_9$ sintetizado por reacción en estado sólido correspondiente al último tratamiento térmico del experimento 2. (a) Micrografía electrónica de MEB, (b) espectro de dispersión de energía, (c) micrografía electrónica de MET y (D) patrón de difracción de electrones.

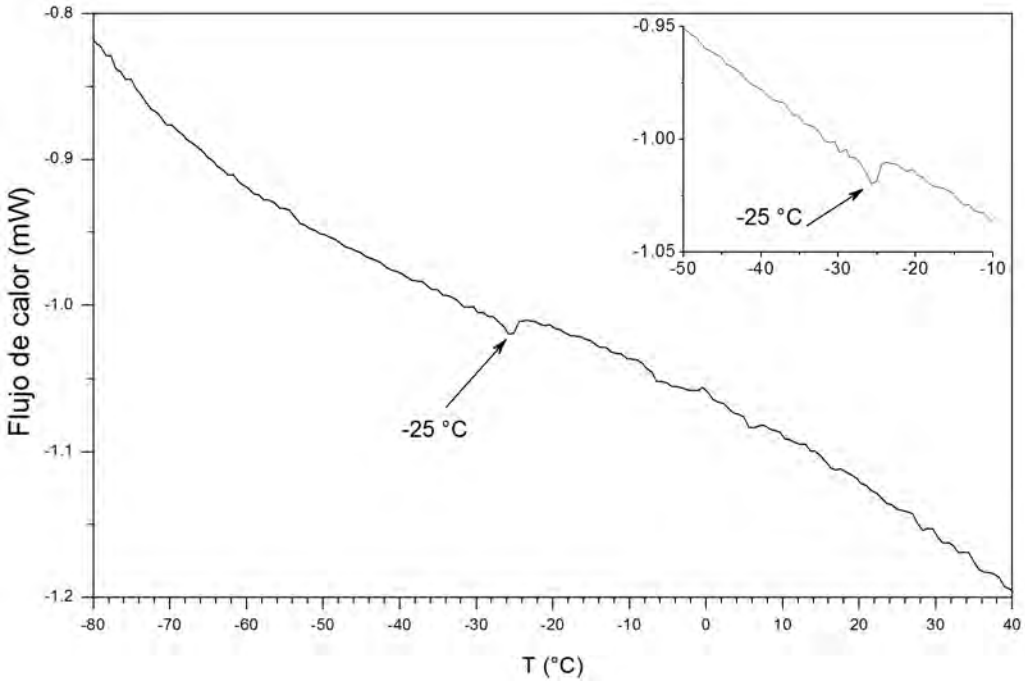

Figura 3.6: Curva DSC del $Bi_2Fe_4O_9$ sintetizado por reacción en estado sólido correspondiente al último tratamiento térmico del experimento 2. La temperatura de Neèl determinada experimentalmente fue de -25 °C.

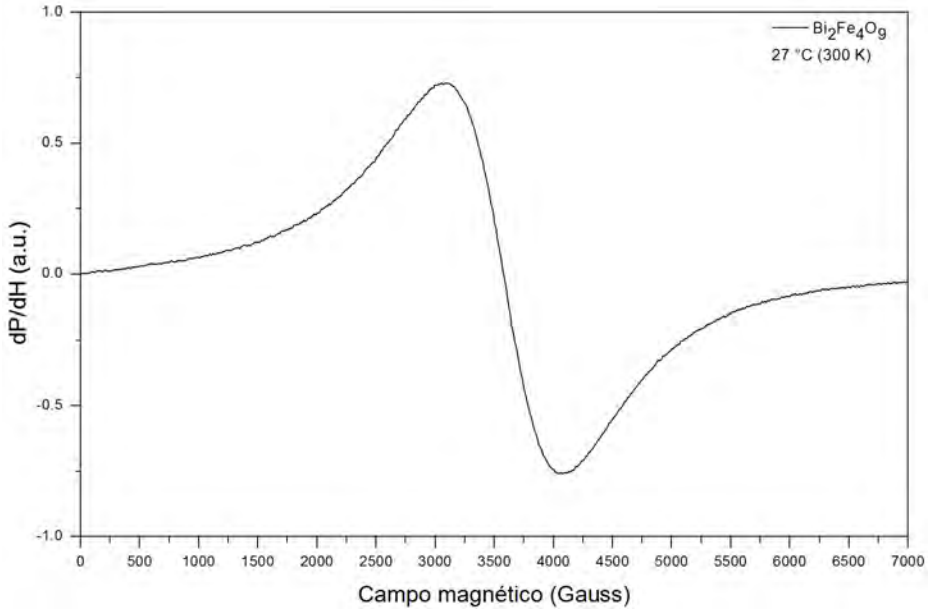

Figura 3.7: Espectro de la derivada de la potencia de absorción de microondas (dP/dH) en función del campo magnético aplicado del $Bi_2Fe_4O_9$ puro obtenido por reacción en estado sólido.

En la Fig. 3.7 se presenta el espectro de la derivada de la potencia de absorción de microondas (dP/dH) en función del campo magnético aplicado, registrado a 27 °C (300 K), del $Bi_2Fe_4O_9$ puro (Fig. 3.4). El valor del campo de resonancia es de 3585 Gauss, este valor es característico del ión Fe^{3+}. El ancho de línea del espectro sugiere una fuerte interación dipolar magnética debido a los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+}.

3.2.2. Método de fusión de sales

El objetivo de sintetizar el $Bi_2Fe_4O_9$ por el método de fusión de sales fue para disminuir el tiempo y la temperatura de reacción con respecto al método de reacción en estado sólido. Asimismo, lograr que los granos del $Bi_2Fe_4O_9$ tengan una morfología anisotrópica lo cual podría provocar que el comportamiento magnético sea distinto. De la revisión bibliográfica realizada, no se encontró información alguna sobre la síntesis del $Bi_2Fe_4O_9$ por el método de fusión de sales en un medio eutéctico de Na_2SO_4-Li_2SO_4, sin utilizar sufractantes y sin exceso de Bi_2O_3, por lo tanto, se presentan por primera vez los resultados de este tipo de experimentos.

En 2005, Park y colaboradores lograron sintetizar el $Bi_2Fe_4O_9$ en un medio de NaCl fundido junto con el tensoactivo NP-9 (polioxietilen(9)nonilfenil éter) para prevenir la agregación de las partículas [72]. Todos sus experimentos los realizaron con un exceso de Bi_2O_3, por lo tanto, aunque se forme el $Bi_2Fe_4O_9$ estará contaminado por el Bi_2O_3 que no reaccionó; sin embargo, sus difractogramas no muestran tal contaminación debido posiblemente al límite de detección de difracción de rayos X o la sublimación de Bi_2O_3. Ellos emplearon los siguientes valores de cantidad de sal F =5.7, 10, 20. Solo utilizaron 820 °C como temperatura de trabajo, lo cual

Tabla 3.3: Identificación de las fases presentes en los productos de reacción de los experimentos realizados para sintetizar el $Bi_2Fe_4O_9$ por fusión de sales.

Condiciones de reacción	Experimentos				
	1	2	3	4	5
Relación de mezcla de sales, F	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Temperatura (°C)	700	700	800	800	800
Tiempo (h)	6	24	3	6	12
Fases presentes	$Bi_{25}FeO_{39}$ (F) $BiFeO_3$ (M) Fe_2O_3 (D) $Bi_2Fe_4O_9$ (DD)	$Bi_2Fe_4O_9$ (F) $BiFeO_3$ (F) Fe_2O_3 (DD)	$Bi_2Fe_4O_9$(F) $BiFeO_3$ (DD)	$Bi_2Fe_4O_9$	$Bi_2Fe_4O_9$

asegura que el NaCl se funda, pues su punto de fusión es de 801 °C.

Se eligió la mezcla eutéctica del sistema Na_2SO_4-Li_2SO_4 (37.5 % mol de Na_2SO_4, 62.5 % mol de Li_2SO_4) por su temperatura de fusión de 585 °C [58] y por la solubilidad del Fe_2O_3 en este medio. A 729 °C, la fase α-Bi_2O_3 monoclínica se transforma en la fase δ-Bi_2O_3 cúbica; por lo que la temperatura eutéctica del medio de sulfatos permite explorar la influencia de la solubilidad de los diferentes polimorfos del Bi_2O_3, pues a 729 °C el medio de reacción es líquido. Además, se informa en la literatura que el Fe_2O_3 tiene una mayor solubilidad en un medio de 35 % mol Na_2SO_4-65 % mol Li_2SO_4 ($7{,}7 \times 10^{-4}$ g Fe_2O_3/ g sal) a 900 °C que en otros medios como NaCl ($3{,}0 \times 10^{-4}$ g Fe_2O_3/ g sal), KCl ($3{,}5 \times 10^{-4}$ g Fe_2O_3/ g sal) o la mezcla equimolar de estas sales ($1{,}9 \times 10^{-4}$ g Fe_2O_3/ g sal) a la misma temperatura [39]. Desafortunadamente, no se encontraron datos de solubilidad de los polimorfos de Bi_2O_3 en el sistema Na_2SO_4-Li_2SO_4. Se exploró la influencia de la temperatura y del tiempo de reacción para lograr la formación de $Bi_2Fe_4O_9$ y se mantuvo constante la cantidad de sal en todos los experimentos. En la Tabla 3.3 se muestra el análisis de fases de los difractogramas de cada uno de los productos obtenidos en cada experimento de síntesis junto con las intensidades de las reflexiones. Todos los productos de reacción tuvieron un color café claro.

Los resultados muestran que el tiempo de reacción tiene una influencia importante sobre la composición de los productos de reacción. Al comparar los experimentos 1 y 2 (Tabla 3.3), se observa que el producto del experimento 1 aún no está en equilibrio termodinámico; lo cual se comprueba con la distinta composición del producto del experimento 2. Las reflexiones de mayor intensidad, del producto del experimento 1, corresponden al $Bi_{25}FeO_{39}$ pero al aumentar el tiempo de reacción a 24 h desaparecen; en cambio, las reflexiones del $Bi_2Fe_4O_9$ pasan de una intensidad muy débil a muy intensas al aumentar el tiempo de reacción. A diferencia del

método en estado sólido, no se puede segurar que el $Bi_2Fe_4O_9$ se formará a 700 °C con un tiempo mayor de reacción, pues la termodinámica del sistema probablemente es diferente por la presencia de los sulfatos de litio y de sodio. Sorprendentemente, la composición del producto obtenido en el experimento 2 (Tabla 3.3) es distinta a la del obtenido con el tratamiento térmico del experimento 1 por el método de estado sólido (Tabla 3.2), nótese los tiempo de reacción de ambos experimentos, pues a 12 h en el experimento por reacción en estado sólido el $BiFeO_3$ (en total son 12 h) simplemente no se detecta por difracción de rayos X; mientras que a 24 h por el método de sales fundidas las reflexiones de este compuesto son muy intensas. Por lo tanto, esto es un indicio de que la termodinámica del sistema de óxidos con los sulfatos estabiliza el $BiFeO_3$.

De la Tabla 3.3, se observa que sí hay un efecto considerable de la temperatura sobre la formación del $Bi_2Fe_4O_9$; ya que al modificar las condiciones de síntesis de 700 a 800 °C, la composición de los productos es distinta pues a 3h a 800 °C prácticamente el $Bi_2Fe_4O_9$ es la única fase presente en el producto de reacción pero a 6 y 12 h sí lo es. Además, si se comparan los resultados del experimento 3 (Tabla 3.3) con los del primer tratamiento térmico del experimento 2 (Tabla 3.2), la composición de los productos de reacción es radicalmente distinta lo cual se debe a que por el método por fusión de sales la difusión de los iones es mayor que en el método de reacción en estado sólido. De los experimentos 1 y 2 (Tabla 3.3) no se aprecia claramente cual fue la influencia del polimorfo del Bi_2O_3 sobre la composición de los productos de reacción pues otros factores están en juego, como la velocidad de disolución del Fe_2O_3. De la información obtenida por difracción de rayos X, resulta muy complicado proponer el o los mecanismos que dan origen tanto a las mezclas de fases como al $Bi_2Fe_4O_9$ puro. Sin embargo se puede sugerir que la formación del $Bi_2Fe_4O_9$ es mediada por la formación de $Bi_{25}FeO_{39}$, al menos a 700 °C, pues a 6 h las reflexiones de este compuesto son las de mayor intensidad y después de 24h desaparecen. Esto se puede explicar considerando las reacciones para formar tanto el $Bi_2Fe_4O_9$ como $Bi_{25}FeO_{39}$ a partir de los óxido binarios.

$$Bi_2O_3 + 2\,Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} Bi_2Fe_4O_9 \tag{3.8}$$

$$25\,Bi_2O_3 + Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} 2\,Bi_{25}FeO_{39} \tag{3.9}$$

En los experimentos se utilizó la estequiometría de la reacción 3.8, la cual implica una mayor cantidad de Fe_2O_3 con respecto al de la reacción 3.9. Por lo tanto, si la velocidad de disolución del Fe_2O_3 es mayor que la del Bi_2O_3, la pequeña cantidad que se disuelva de Fe_2O_3 en el medio de sulfatos y el aumento de la difusión de los iones provocarán que se forme primero el $Bi_{25}FeO_{39}$ antes que el $Bi_2Fe_4O_9$. El Fe_2O_3 que no reacciona para formar el $Bi_{25}FeO_{39}$, da origen al $BiFeO_3$ y al $Bi_2Fe_4O_9$. Como el mecanismo de formación es diferente en la reacción en estado sólido, la composición de los productos de reacción así como la intensidad relativa de la reflexiones

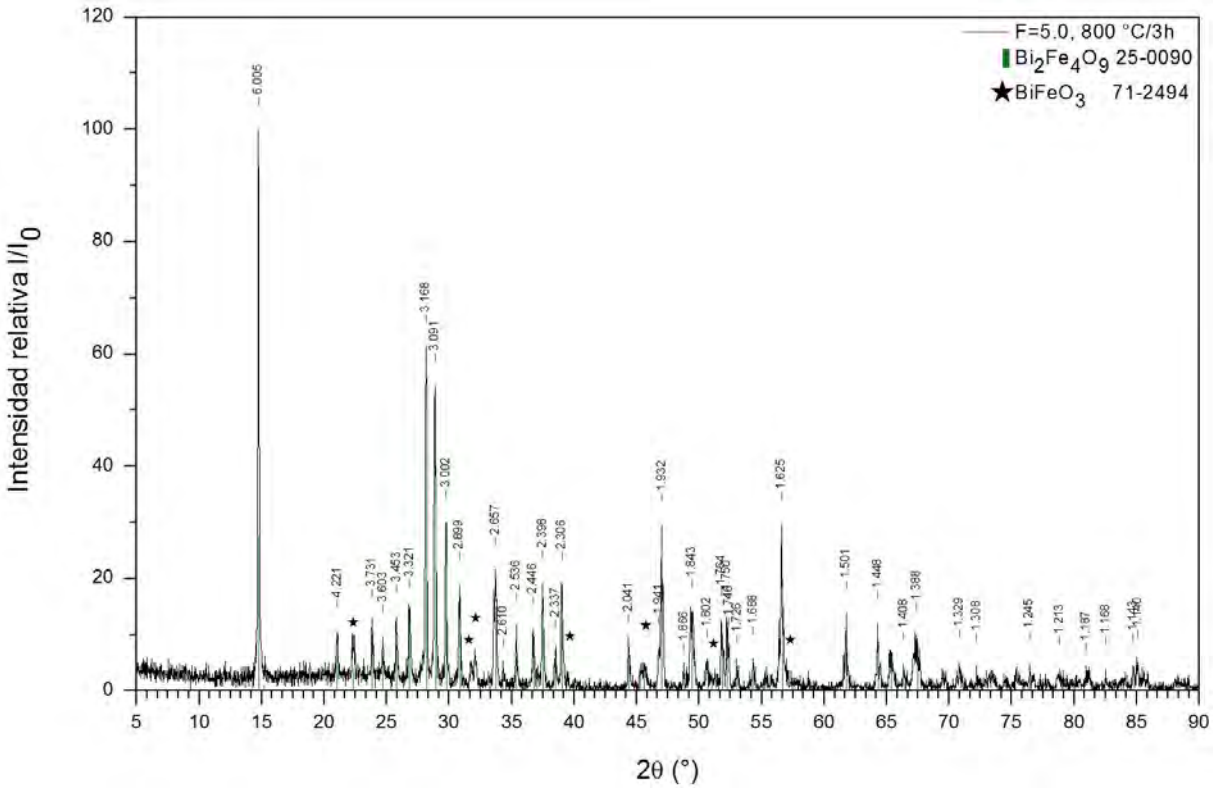

Figura 3.8: Difractograma del $Bi_2Fe_4O_9$ (casi puro) sintetizado con las condiciones del experimento 3.

son muy diferentes en el experimento 1 (Tabla 3.3) a los del primer tratamiento térmico del experimento 2 del método por reacción en estado sólido (Tabla 3.2).

Los difractogramas de los productos de reacción (los polvos no se pulverizaron con la finalidad de conservar la morfología) obtenidos con las condiciones de los experimentos 3, 4 y 5 (Tabla 3.3) se muestran en la Fig. 3.8, 3.9 y 3.10, respectivamente. En la tabla 3.4 se reunen los parámetros de red obtenidos con el mismo procedimiento que en el caso del $Bi_2Fe_4O_9$ sintetizado por reacción en estado sólido.

Tabla 3.4: Parámetros de red del $Bi_2Fe_4O_9$ obtenidos a partir de los difractogramas de las figuras 3.8, 3.9 y 3.10.

Experimento	a (Å)	b (Å)	c (Å)
3	7.986	8.442	6.004
4	7.985	8.514	6.020
5	7.986	8.448	6.008
Tarjeta PDF 25-0090	7.965	8.440	5.994

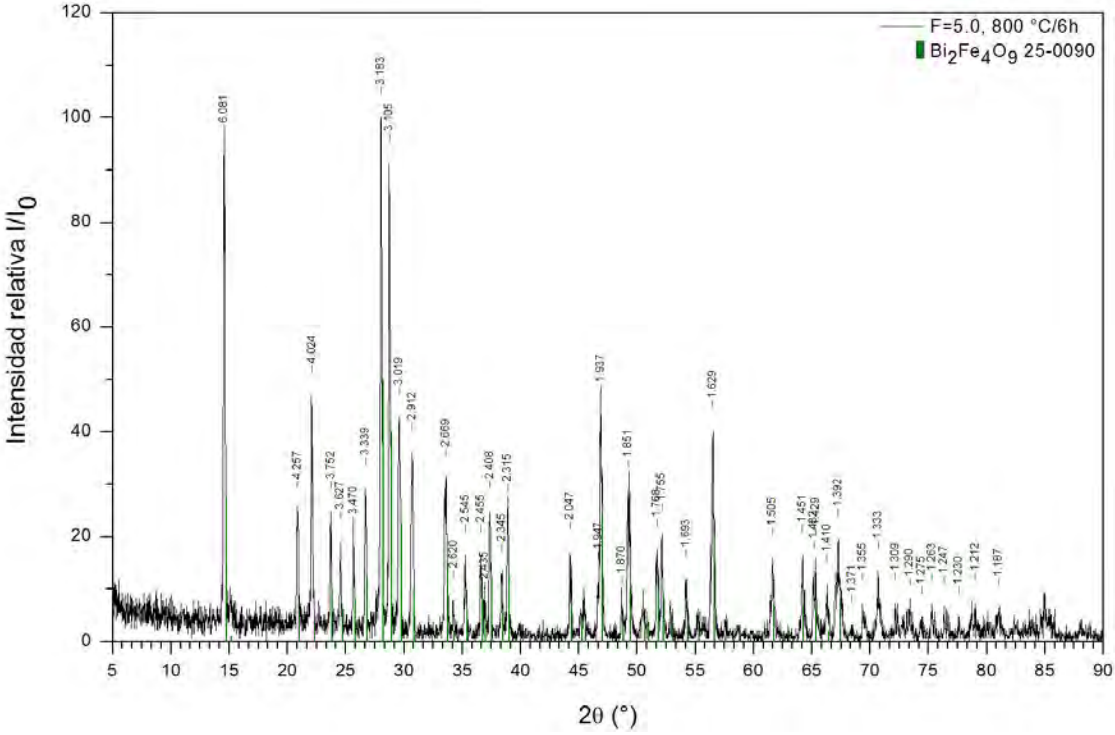

Figura 3.9: Difractograma del $Bi_2Fe_4O_9$ puro sintetizado con las condiciones del experimento 4.

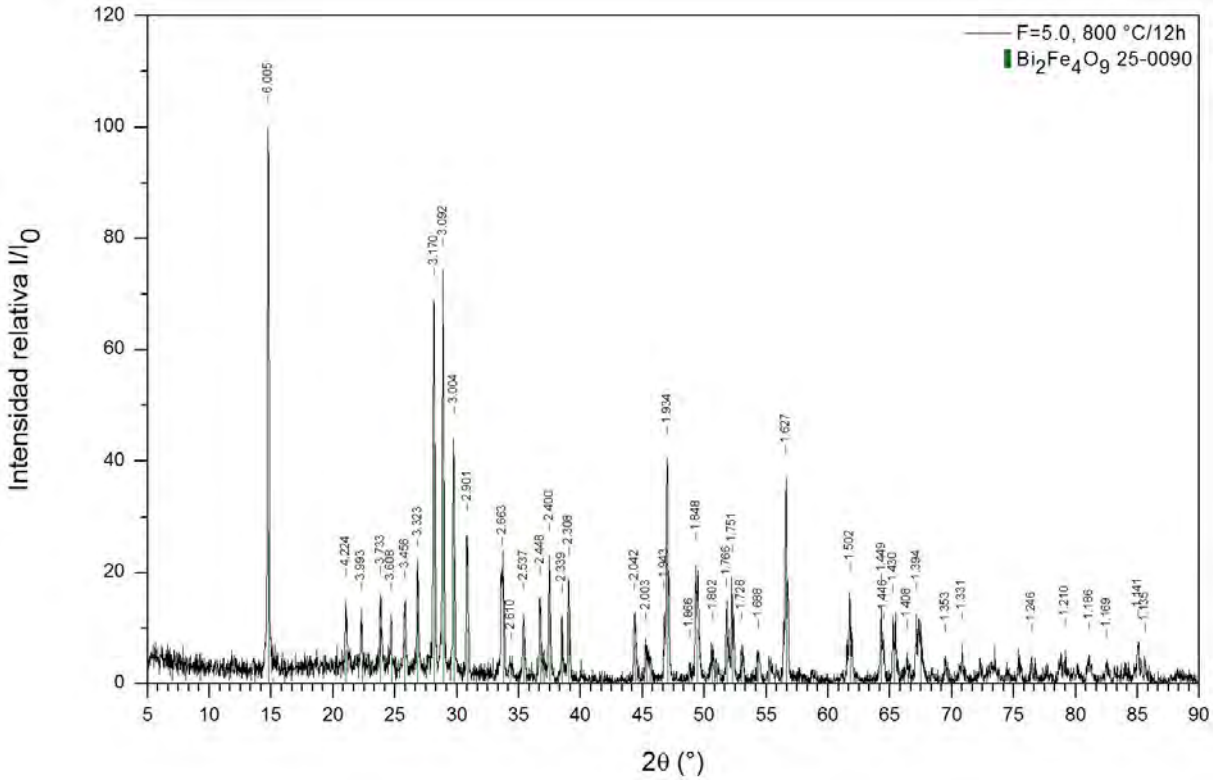

Figura 3.10: Difractograma del $Bi_2Fe_4O_9$ puro sintetizado con las condiciones del experimento 5

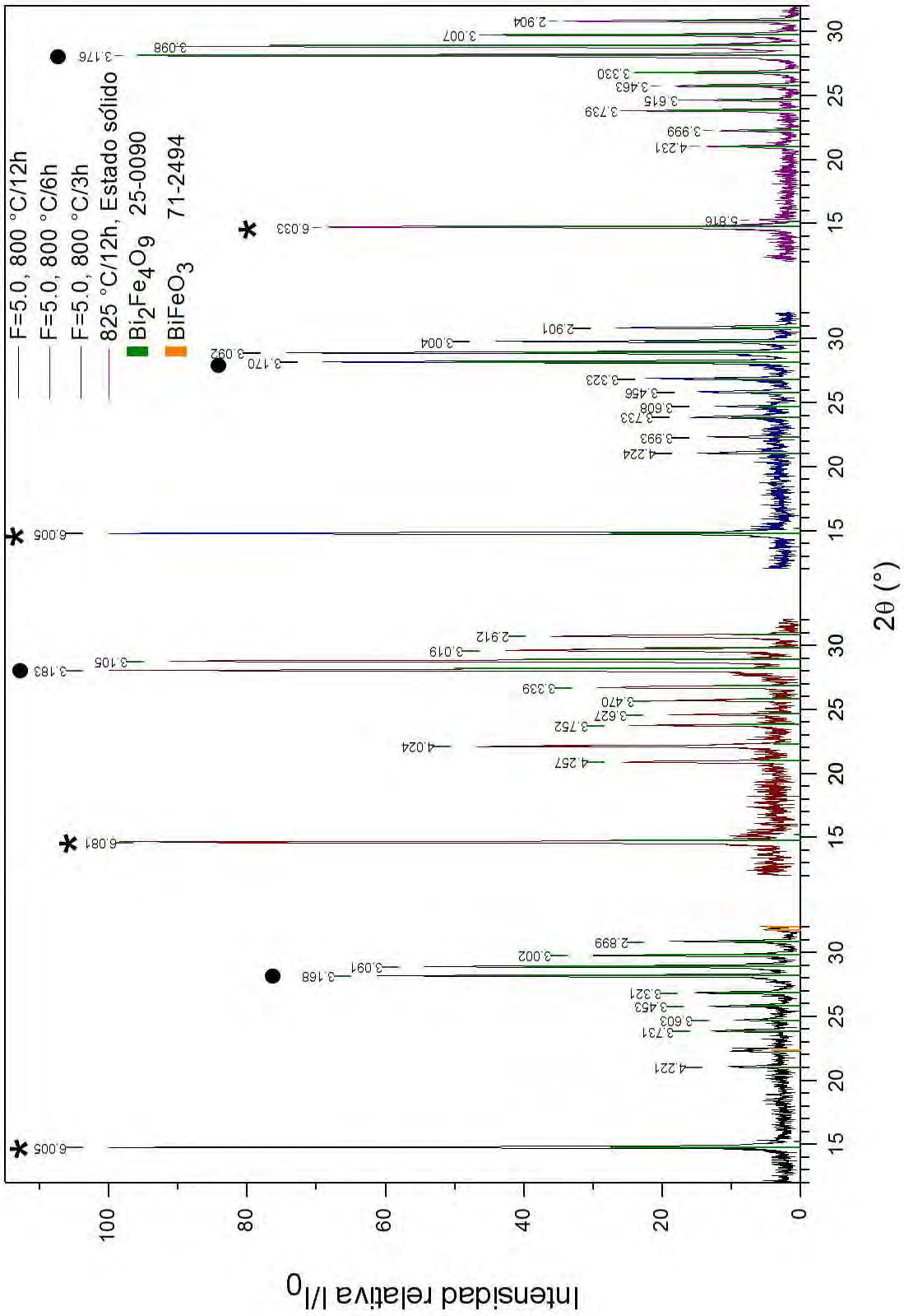

Figura 3.11: En los difractogramas se aprecia la distinta relación de intensidades de las reflexiones de $Bi_2Fe_4O_9$ obtenido por el método de fusión de sales con respecto al obtenido por reacción en estado sólido.

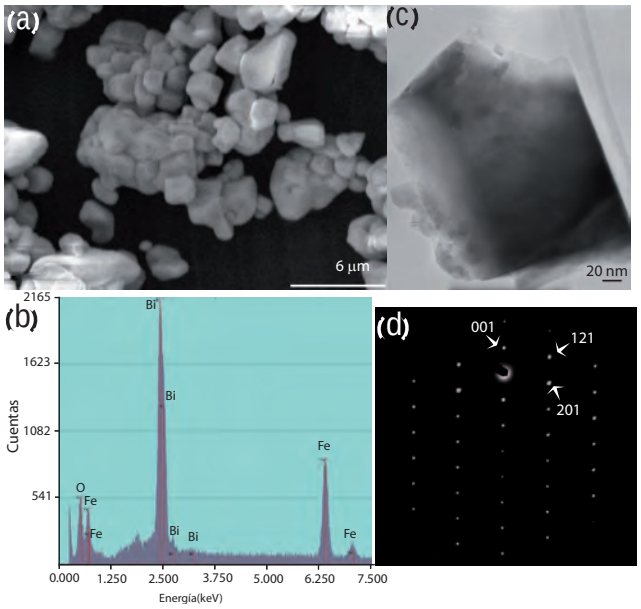

Figura 3.12: Caracterización por microscopía electrónica del $Bi_2Fe_4O_9$ sintetizado por el método de fusión de sales con las condiciones del experimento 4. (a) Micrografía electrónica de MEB, (b) espectro de dispersión de energía, (c) micrografía electrónica de MET, (D) micrografía electrónica de MET de alta resolución y (e) patrón de difracción de electrones.

En la micrografía de SEM (Fig. 3.12a) se observa que el polvo está constituído por partículas de distinto tamaño del orden de 1-3 micras, su morfología es casi cúbica y están aglomeradas entre sí. El espectro de dispersión de energía (Fig. 3.12b) muestra que el compuesto está constituído por los elementos Bi, Fe y O. En la micrografía de MET (Fig. 3.12c) se muestra una partícula de $Bi_2Fe_4O_9$ cuyo tamaño es de alrededor de 220 nm y su correspondiente patrón de difracción indexado se presenta en la figura 3.12d. Los valores de las distancias interplanares para las reflexiones 001,121 y 201 corresponden con los que aparecen en la tarjeta PDF 25-0090.

3.3. Óxido de bismuto y hierro, $BiFeO_3$

3.3.1. Reacción química en estado sólido

El objetivo de sintetizar el óxido $BiFeO_3$ es para establecer las condiciones de síntesis para obtenerlo puro; utilizar su difractograma como patrón para compararlo con los difractogramas obtenidos de los productos sintetizados por el resto de los métodos y, por último, tener una referencia de su comportamiento magnético.

El $BiFeO_3$ es uno de los materiales multiferróicos más estudiados y la paradoja es que es muy complicado prepararlo de manera pura. En muchos artículos se han mencionado los problemas asociados a la síntesis de este material por reacción en estado sólido. Se han realizado estudios variando la temperatura, el tiempo, la atmósfera y, recientemente, se ha investigado la influencia

de pequeñas impurezas [20] y también su estabilidad termodinámica [21].

El diagrama de fases del sistema Bi_2O_3-Fe_2O_3 muestra que el $BiFeO_3$ se forma a temperaturas menores de 934 °C (1207 K) (Apéndice A), pues por arriba de esta temperatura el $BiFeO_3$ se descompone peritécticamente [69]. En la búsqueda bibliográfica, no se encontraron datos o resultados de la influencia de la transformación de fase del óxido de Bi_2O_3 para tomar ventaja del efecto Hedvall [70] y de esta manera lograr sintetizar el $BiFeO_3$ de manera pura y más rápidamente, al aumentar la cinética de reacción. Es por ello que se investigó el efecto de la transición de fase del Bi_2O_3 sobre la síntesis del $BiFeO_3$. De esta manera, se llevaron a cabo experimentos por debajo (Tabla 3.5 experimento 1) y por arriba (Tabla 3.5 experimentos 2) de la temperatura de transición de la fase moclínica a la cúbica del Bi_2O_3 (729 °C). En la tabla 3.5 se muestra el análisis de las fases de los difractogramas de cada uno de los experimentos de síntesis junto con las intensidades de las reflexiones. Todos los productos de reacción tuvieron un color café.

Los resultados de los experimentos 1 y 2 (Tabla 3.5) muestran que la influencia de la transición de fase sobre la composición de los productos de reacción no es importante, pues la composición de los productos y las intensidades de las reflexiones de cada fase son similares en cada secuencia de tramientos térmicos. El experimento 3 se realizó con la finalidad de que la reacción se llevara a cabo en un intervalo de temperatura en el cual la estabilidad termodinámica del $BiFeO_3$ es mayor que la de los compuestos $Bi_2Fe_4O_9$ y $Bi_{25}FeO_{39}$ [21]. Sin embargo, todos los productos de reacción fueron mezclas de fases. Aunque no se determinó el tamaño de partícula de los reactivos que se emplearon en los experimentos[2] 1-3, es probable que haya tenido una influencia sobre la obtención del $BiFeO_3$; pero definitivamente la pureza de los reactivos es crucial para que el $BiFeO_3$ se obtenga puro, tal como concluyeron Valant y colaboradores [20].

Los experimentos 4 y 5 se realizaron con reactivos ultrapuros y los resultados son totalmente distintos en relación con los otros experimentos. A 800°C por 6h, el $BiFeO_3$ se obtiene sin ninguna fase secundaria tal como se informa en el trabajo de Valant [20]. No obstante, después del primer tratamiento térmico del experimento 5, 800°C por 3h, el $BiFeO_3$ se obtiene puro y después de 12 horas a 800°C se mantiene estable[3]. En las figuras 3.13a y 3.13b se muestran los difractogramas del $BiFeO_3$ puros sintetizados con las condiciones del experimento 5 y 6, respectivamente.

En la tabla 3.6 se presentan los parámetros de red obtenidos con la ecuación 3.7 y con los valores de la distancias interplanares de las reflexiones 006 y 220 cuyos valores son 2.315 Å y 1.397 Å, para el caso del experimento 4.

En la figura 3.14a se muestra una micrografía de MEB del $BiFeO_3$ sintetizado a 800°C por 6h. Se observa que el polvo está constituído por partículas de distinto tamaño menores de 10

[2]los experimentos 1-3 se realizaron con reactivos al 99.9 % de pureza; mientras que los experimentos 4-5 con reactivos el 99.9999 %

[3]En total son 12 horas de los tres tratamientos térmicos utilizados en el experimento 5 (Fig. 3.5)

Tabla 3.5: Identificación de las fases presentes en los productos de reacción de los experimentos realizados para sintetizar el $BiFeO_3$ por reacción en estado sólido.

Experimento	Tratamientos térmicos		
1	700 °C	800 °C	850 °C
	12h	12h	12h
fases presentes	$BiFeO_3$ (F)	$BiFeO_3$ (F)	$BiFeO_3$ (F)
	$Bi_{25}FeO_{39}$ (D)	$Bi_{25}FeO_{39}$ (DD)	$Bi_{25}FeO_{39}$ (DD)
	$Bi_2Fe_4O_9$ (M)	$Bi_2Fe_4O_9$ (DD)	$Bi_2Fe_4O_9$ (DD)
2	750 °C	800 °C	850 °C
	12h	12h	12h
fases presentes	$BiFeO_3$ (F)	$BiFeO_3$ (F)	$BiFeO_3$ (F)
	$Bi_{25}FeO_{39}$ (D)	$Bi_{25}FeO_{39}$ (DD)	$Bi_{25}FeO_{39}$ (DD)
	$Bi_2Fe_4O_9$ (DD)	$Bi_2Fe_4O_9$ (DD)	$Bi_2Fe_4O_9$ (DD)
3	800°C	800°C	825°C
	6h	6h	6h
fases presentes	$BiFeO_3$ (F)	$BiFeO_3$ (F)	$BiFeO_3$ (F)
	$Bi_{25}FeO_{39}$ (DD)	$Bi_{25}FeO_{39}$ (DD)	$Bi_{25}FeO_{39}$(DD)
	$Bi_2Fe_4O_9$ (DD)	$Bi_2Fe_4O_9$ (DD)	$Bi_2Fe_4O_9$(DD)
4	800 °C		
	6h		
fases presentes	$BiFeO_3$		
5	800 °C	800 °C	800 °C
	3h	3h	6h
fases presentes	$BiFeO_3$	$BiFeO_3$	$BiFeO_3$

Tabla 3.6: Parámetros de red de la celda unitaria hexagonal del $BiFeO_3$ obtenidos a partir de los difractogramas de la figura 3.13a.

Experimento	a (Å)	c (Å)
4	5.588	13.89
5	5.588	13.88
Tarjeta PDF 71-2494	5.588	13.87

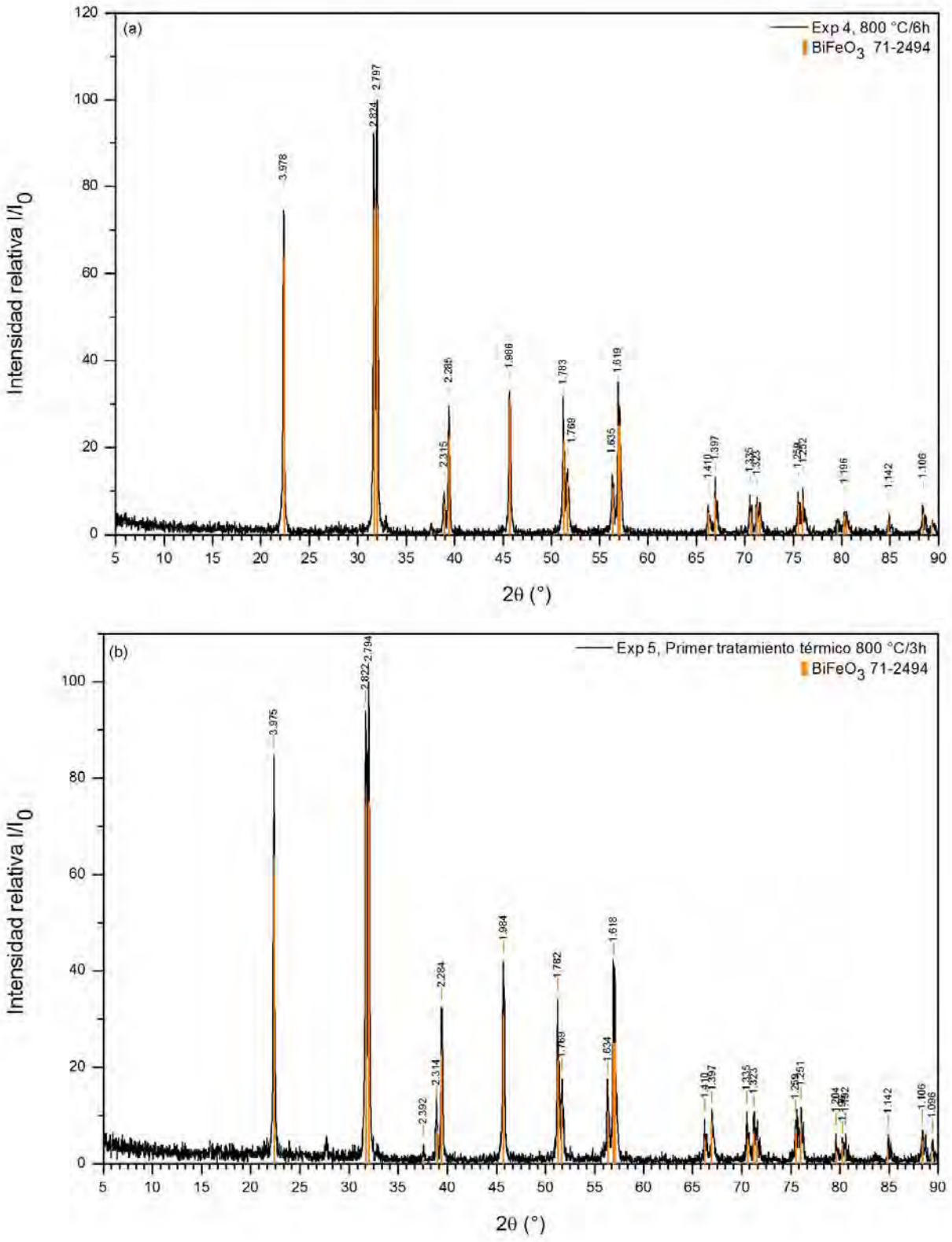

Figura 3.13: (a) Difractograma del $BiFeO_3$ puro sintetizado con las condiciones del experimento 4. (b) Difractograma del $BiFeO_3$ puro sintetizado con las condiciones del primer tratamiento térmico del experimento 5.

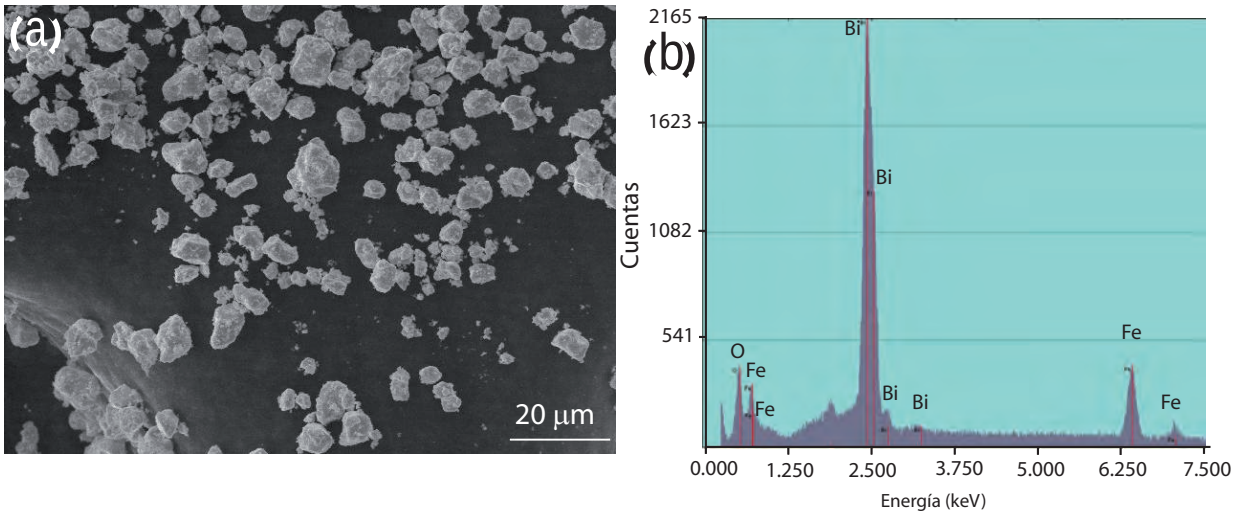

Figura 3.14: Caracterización por microscopía electrónica del $BiFeO_3$ sintetizado por el método de reacción en estado sólido a 800°C por 6h. (a) Micrografía electrónica de MEB y (b) espectro de dispersión de energía.

micras. La morfología de las partículas es irregular y algunas están agregadas entre sí. La figura 3.14b muestra el espectro de dispersión de energía en el cual se observa cualitativamente la composición elemental del compuesto pues únicamente se detectaron los rayos X característicos de los elementos Bi, Fe y O. La curva de DSC del compuesto observado por microscopía electrónica se presenta en la Fig. 3.15. La gráfica muestra un pico endotérmico alrededor de 373 °C (646 K) que refleja una débil transición de primer orden asociada a la temperatura de Nèel del $BiFeO_3$ [25]. En la Fig. 3.16 se muestra la curva de DTA, en ella se muestra un pico endotérmico alrededor de 837 °C (1110 K) que corresponde a la temperatura de Curie del material como ya se ha informado en la literatura [22].

En la Fig. 3.17 se muestra el espectro de la derivada de la potencia de absorción de microondas (dP/dH) en función del campo magnético aplicado del $BiFeO_3$ puro (Fig. 3.4). El espectro se registró a 27 °C (300 K) y por lo tanto, a esta temperatura, el $BiFeO_3$ es antiferromagnético, por lo cual no se esperaría ninguna absorción de microondas como en el caso del MnO. Sin embargo, se aprecia una débil absorción de microondas la cual es originada por una componente magnética lo cual sugiere un canteado de los momentos magnéticos del Fe^{3+} debido a que no ocurre una cancelación total de los mismo en el ordenamiento antiferromagnético como se ha observado también en el $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ [73].

3.3.2. Método de fusión de sales

Se sabe que cuando se dificulta la obtención de un compuesto de forma pura por reacción en estado sólido o se desea otra microestructura del material, la estrategia es cambiar de método de síntesis. Es por ello que otros investigadores han intentado obtener el $BiFeO_3$ puro y con distintas microestructuras por otros métodos. Éstos incluyen el método sol-gel [74], mecanosíntesis [75],

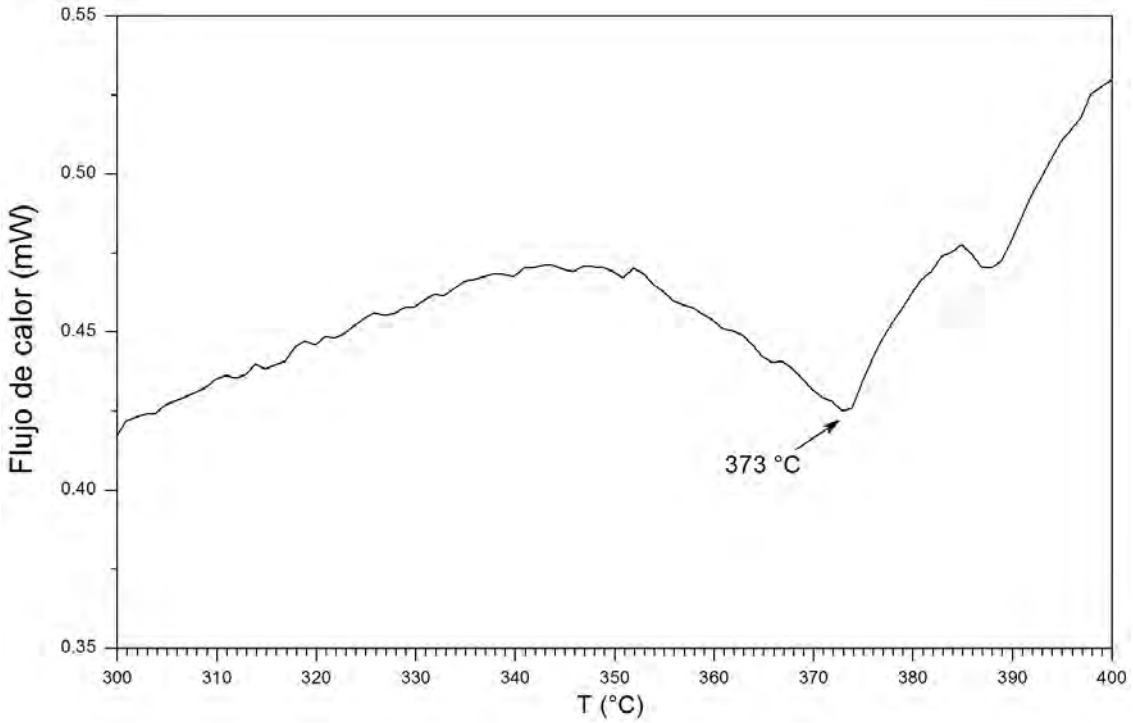

Figura 3.15: Curva DSC del $BiFeO_3$ puro sintetizado por reacción en estado sólido a 800 °C por 6h. La temperatura de Neèl determinada experimentalmente 373 °C (646 K).

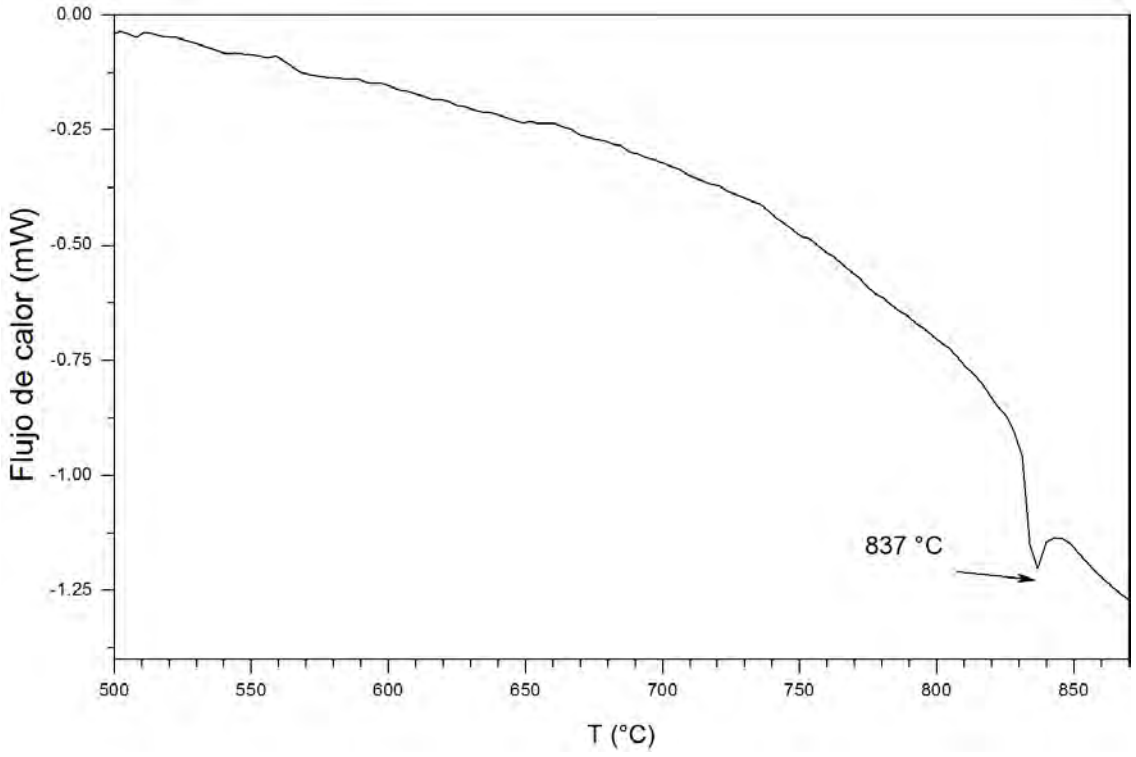

Figura 3.16: Curva DTA del $BiFeO_3$ puro sintetizado por reacción en estado sólido a 800 °C por 6h. La temperatura de Curie determinada experimentalmente fue de 837 °C (1110 K).

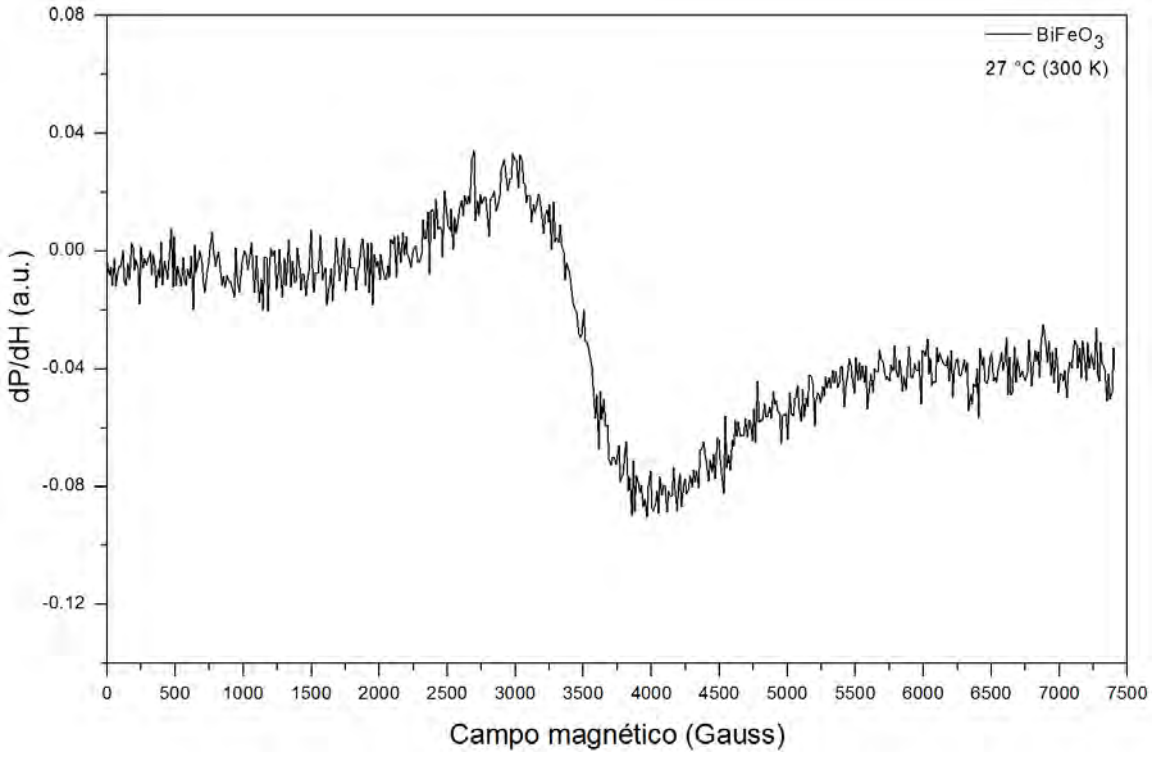

Figura 3.17: Gráfica de la derivada de la potencia de absorción de microondas (dP/dH) en función del campo magnético aplicado del $BiFeO_3$ puro.

métodos que emplean un agente complejante como el ácido etilendiamintetraacético [76] o el ácido tartárico [77]. Con respecto a las propiedades dieléctricas del $BiFeO_3$, se ha informado que los cuerpos cerámicos presentan baja resistividad y altas corrientes parásitas debido a las fases secundarias que aparecen durante la síntesis y a la baja sinterización de material [78]. Por lo cual, al elegir otro método de síntesis se busca modificar la microestructura del material para que la sinterización se mejore y las propiedades físicas se optimicen. Así, se eligió el método de fusión de sales para intentar sintetizar el $BiFeO_3$ pues, como ya se ha mencionado, con frecuencia el material presenta una morfología anisotrópica.

De la revisión bibliográfica realizada, no se encontró información alguna sobre la síntesis del $BiFeO_3$ por el método de fusión de sales en un medio eutéctico de Na_2SO_4-Li_2SO_4; por lo tanto, se presentan por primera vez los resultados de este tipo de experimentos.

Al igual que en la sección 3.2.2 sobre la síntesis de $Bi_2Fe_4O_9$ por fusión de sales, se eligió la mezcla eutéctica del sistema Na_2SO_4-Li_2SO_4 (37.5 % mol de Na_2SO_4, 62.5 % mol de Li_2SO_4) por su temperatura de fusión de 585 °C [58] y por la solubilidad del Fe_2O_3 en este medio.

Se exploró la influencia de la relación de mezcla de sales en dos grupos de experimentos a temperatura y tiempo de reacción constantes para lograr la formación de $BiFeO_3$. En la Tabla 3.7 se muestra el análisis de fases de los difractogramas de cada uno de los productos obtenidos en cada experimento de síntesis junto con las intensidades de las reflexiones. Todos los productos

Tabla 3.7: Identificación de las fases presentes en los productos de reacción de los experimentos realizados para sintetizar el $BiFeO_3$ por por fusión de sales.

Condiciones	Experimentos				
	1	2	3	4	5
Relación de mezcla de sales, F	1.0	5.0	10.0	5.0	10.0
Temperatura (°C)	900	900	900	800	800
Tiempo (h)	4	4	4	24	24
Fases presentes	$Bi_2Fe_4O_9$ (F) Bi_2O_3 (D) monoclinico Bi_2O_3 (M) tetragonal	$Bi_2Fe_4O_9$ m Bi_2O_3 (F) tetragonal	$Bi_2Fe_4O_9$ (F) $Bi_{25}FeO_{39}$ (M)	$Bi_2Fe_4O_9$ (M) $BiFeO_3$ (F) $Bi_{25}FeO_{39}$ (M)	$Bi_2Fe_4O_9$ (F) $BiFeO_3$ (D) $Bi_{25}FeO_{39}$ (F)

de reacción tuvieron un color café claro.

Los resultados muestran que la relación de mezcla de sales tiene una influencia importante sobre la composición de los productos de reacción. Al comparar los experimentos 1-3, se observa que los productos de reacción tienen una composición de fases diferente a una misma temperatura y mismo tiempo de reacción; lo cual puede explicarse porque al aumentar la relación de sales se aumenta la solubilidad del Bi_2O_3. Para los experimentos 4 y 5, la influencia es sobre la composición de la mezcla pues se refleja en la distinta relación de intensidades. Esto se puede atribuir a que al aumentar la cantidad de relación de sales se disminuye la estabilidad termodinámica del $BiFeO_3$ para originar más $Bi_2Fe_4O_9$ y $Bi_{25}FeO_{39}$ (reacción 3.10) [21].

$$49\,BiFeO_3 \longrightarrow 12\,Bi_2Fe_4O_9 + Bi_{25}FeO_{39} \tag{3.10}$$

Se eligió la temperatura de 900 °C con la hipótesis de que al realizar la reacción por arriba de la temperatura de fusión del Bi_2O_3 (824 °C) su solubilidad sería mayor y así aumentaría la cinética de reacción; lo cual efectivamente sucede aunque no para formar el $BiFeO_3$ puro sino los óxidos $Bi_2Fe_4O_9$ y $Bi_{25}FeO_{39}$. Estos resultados se pueden atribuir a la termodinámica del sistema que, aunque contiene los sulfatos, no estabiliza al $BiFeO_3$ y se forma preferentemente el $Bi_2Fe_4O_9$ quedando el Bi_2O_3 que no reacciona (experimentos 1 y 2) o que si se llega a formar, éste se descompone de acuerdo a la reacción 3.10 (experimento 3). Debido a esto, se disminuyó la temperatura de reacción a 800 °C con el objetivo de estabilizar el $BiFeO_3$ y se aumentó el tiempo de reacción de 4 a 24 h para asegurar la formación del $BiFeO_3$ (experimentos 4 y 5). Con estas condiciones de reacción el $BiFeO_3$ se logra formar pero no se estabiliza y se descompone en $Bi_2Fe_4O_9$ y $Bi_{25}FeO_{39}$. En la figura 3.18 se muestra el difractograma del producto obtenido a

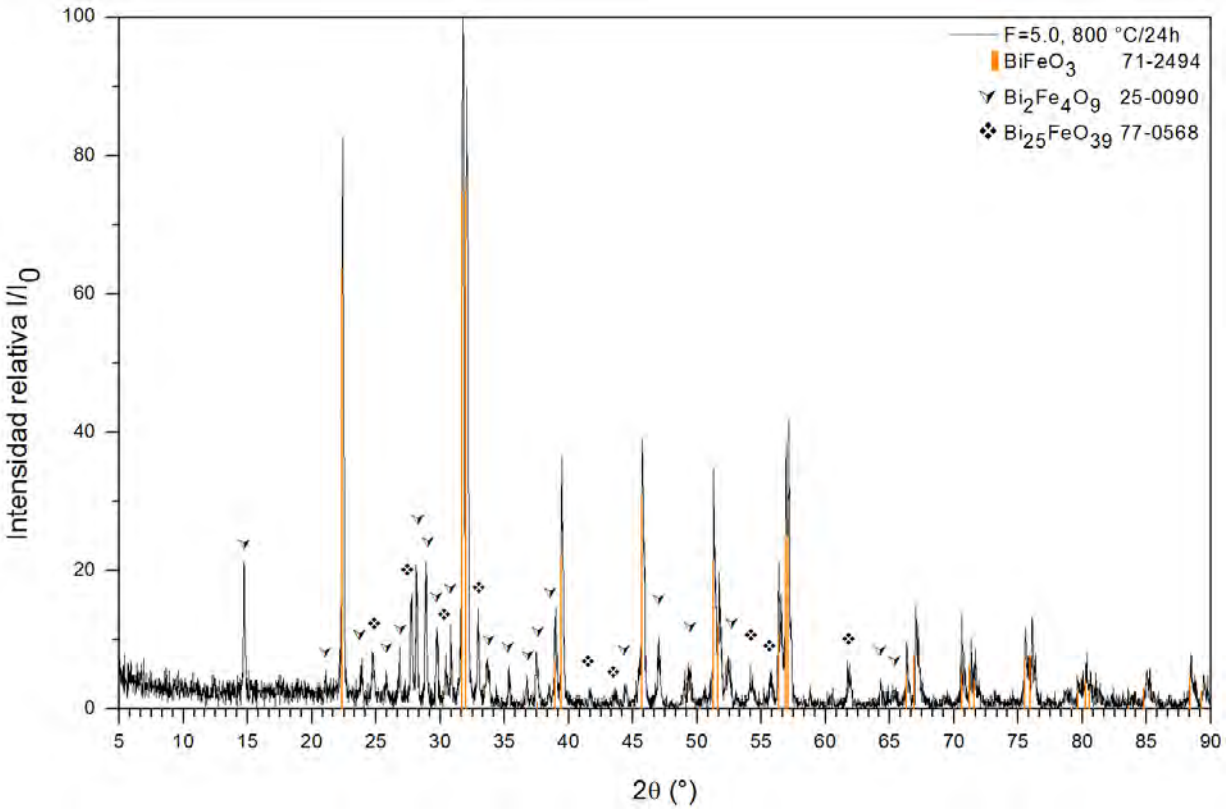

Figura 3.18: Difractograma típico de los experimentos por fusión de sales para sintetizar el $BiFeO_3$.

800 °C por 24 h con F =5.0.

De los resultados de los experimentos 1 y 2, destaca en particular la estabilización a temperatura ambiente del polimorfo β-Bi_2O_3 a partir del α-Bi_2O_3. Lo cual puede explicarse por el efecto de los sulfatos en el medio al momento de la cristalización del Bi_2O_3 pues a 900 °C el medio estaba fundido.

De acuerdo con los resultados, se obtuvo el $BiFeO_3$ con otras fases secundarias como el $Bi_2Fe_4O_9$ y el $Bi_{25}FeO_{39}$, pero no se agotaron las condiciones de reacción que se puede explorar. Por lo tanto, este resultado es un buen motivo para que en un trabajo a futuro se continue con la investigación sobre la obtención de $BiFeO_3$ por el método de fusión de sales.

3.3.3. Método de Pechini

El método de Pechini, clasificado como un método de síntesis de química suave, permite sintetizar materiales cerámicos con tratamientos térmicos de menor temperatura y de menos tiempo. En la literatura lo describen como un método simple; sin embargo, en realidad no lo es pues varias dificultades experimentales se deben superar, tales como la solubilización de los compuestos que serán la fuente de los cationes, en algunos casos se debe controlar el pH para formar los complejos y durante la evaporación del agua se debe evitar la formación de un

Tabla 3.8: Identificación de las fases presentes en los productos de reacción de los experimentos realizados para sintetizar el $BiFeO_3$ por el método de Pechini con ácido cítrico.

Experimento	Tratamientos térmicos	
1	600°C 2h	600°C 2h
fases presentes	$BiFeO_3$ (F) $Bi_{25}FeO_{39}$ (DD)	$BiFeO_3$ (F) $Bi_{25}FeO_{39}$ (DD) $Bi_2Fe_4O_9$ (DD)
2	800 °C 2h	
fases presentes	$BiFeO_3$	

precipitado ya que produciría fases secundarias. Es por ello que sintetizar el $BiFeO_3$ puro por este método no ha sido una tarea sencilla.

Otros investigadores ya intentaron sintetizar el $BiFeO_3$ por el método de Pechini pero no lograron obtenerlo puro. Ghosh [77] y Wei [76] sintetizaron el $BiFeO_3$ con otras fases secundarias, como los óxidos $Bi_{25}FeO_{39}$ y β-Bi_2O_3. Ellos asocian a la naturaleza dimérica del citrato de bismuto la presencia de las otras fases en el producto de reacción pues imposibilita que los arreglos heteronucleares de Bi^{3+}-Fe^{3+} sean los que predominen durante la formación de los complejos. Es por ello que Selbach y colaboradores modificaron el método de Pechini para emplear ácidos carboxílicos tales como el ácido tartárico, ácido málico y otros [79].

Un problema específico en la síntesis del $BiFeO_3$ es la estabilización del ion Bi^{3+} en solución acuosa. Se sabe que el $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ se hidroliza en agua y forma varios compuestos insolubles dependientes del pH: $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$, $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4\,H_2O$, $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3\,H_2O$ y $[Bi_6O_4(OH)_4](OH)(NO_3)_5 \cdot 0.5\,H_2O$ [80].

En este trabajo se modificó la secuencia clásica de adición de los reactivos del método de Pechini (subsección 1.6.3). En su lugar, se optó por disolver los cationes y formar el polímero por separado. Se utilizó ácido nítrico concentrado, en lugar de una disolución, para lograr solubilizar el $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ y evitar la hidrólisis. Finalmente, se utilizaron volúmenes pequeños de agua para que su evaporación fuera más rápida.

En la tabla 3.8 se muestra el análisis de fases de los difractogramas, junto con las intensidades de las reflexiones, de cada uno de los tratamientos térmicos que se realizaron con el precursor polimérico. Todos los productos de reacción tuvieron un color naranja. Se exploró sintetizar el $BiFeO_3$ a 600 °C, aproximadamente 200 °C menos que por el método de reacción en estado sólido; sin embargo, el producto de reacción está constituído por una mezcla de fases (primer tratamiento térmico del experimento 1). Se realizó un segundo tratamiento térmico a 600 °C por

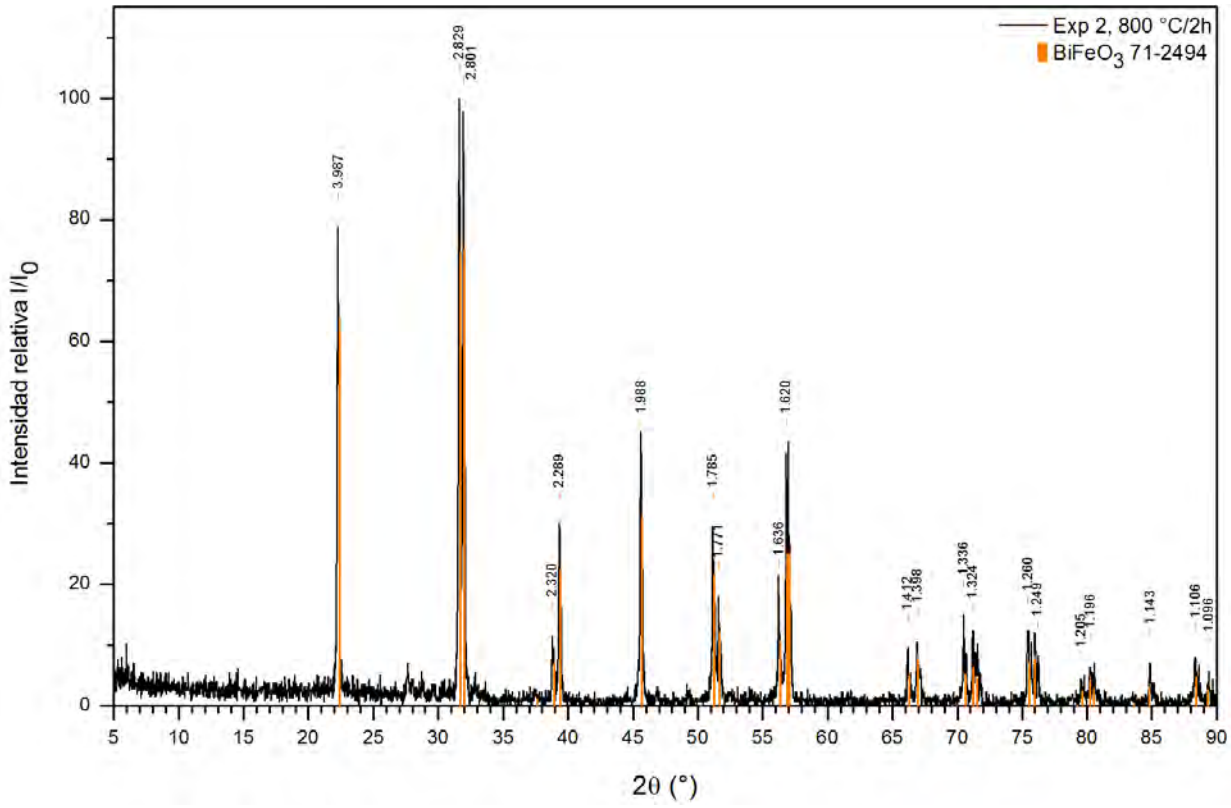

Figura 3.19: Difractograma del $BiFeO_3$ puro sintetizado por el método de Pechini a 800 °C por 2 h.

2 h con la finalidad de que las fases que se formaron en el primer tratamiento desaparecieran pero la reacción de descomposición de $BiFeO_3$ siguió (ecuación 3.10). Con estos resultados se decidió hacer un tratamiento térmico a 800 °C por 2 h, se realizó con la finalidad de que la reacción se llevara a cabo en un intervalo de temperatura en el cual la estabilidad termodinámica del $BiFeO_3$ es mayor que la de los compuestos $Bi_2Fe_4O_9$ y $Bi_{25}FeO_{39}$ [21].

En la figura 3.19 se muestra el difractograma del $BiFeO_3$ puro obtenido a 800 °C por 2 h. Todas las reflexiones coinciden con la fase romboédrica reportada en la tarjeta PDF número 71-2494. Los parámetros de red obtenidos del difractograma son a =5.592 Å y c =13.92 Å los cuales fueron calculados por medio de la ecuación 3.7 de acuerdo con el procedimiento de la subsección 3.3.1. Estos valores concuerdan con los reportados en la tarjeta PDF 71-2494, a =5.588 Å y c =13.867 Å.

3.3.4. Método complejante con clara de huevo

En años recientes ha surgido el interés de utilizar proteínas tanto en la síntesis como en el procesamiento de materiales [51, 82, 83]. Antes de 2007, en la literatura se encuentran trabajos sobre la síntesis de óxidos binarios, por ejemplo los óxidos Fe_3O_4 [81] y Al_2O_3 [55] empleando las proteínas de la clara de huevo (lisozima, ovotransferina y ovoalbúmina). En ese año apareció el

Tabla 3.9: Identificación de las fases presentes en los productos de reacción de los experimentos realizados para sintetizar el $BiFeO_3$ por el método complejante con clara de huevo.

Experimento	Tratamientos térmicos				
1	500°C 3h	600°C 3h	700°C 3h	800°C 3h	900°C 3h
fases presentes	$BiFeO_3$ (M) Fe_2O_3 (M) ? (F)	$BiFeO_3$ (F) Fe_2O_3 (D) ? (M)	$BiFeO_3$ (F) Fe_2O_3 (D) ? (M)	$BiFeO_3$ (M) $Bi_2Fe_4O_9$ (F) Fe_2O_3 (D) ? (M)	$Bi_2Fe_4O_9$ (D) $Bi_{25}FeO_{39}$ (F)
2	600 °C 3h				
fases presentes	$BiFeO_3$ (F) Fe_2O_3 (D) ? (M)				

primer artículo sobre la síntesis exitosa de un óxido ternario, la ferrita $NiFe_2O_4$. Las proteínas pueden controlar la nucleación y el crecimiento de estructuras inorgánicas.

En este método, la solubilización del $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ es un obstáculo experimental aunado a la complejación efectiva del Fe^{3+} y del Bi^{3+} por parte de las proteínas. Es claro que el Fe^{3+} es complejado por las proteínas de la clara de huevo pues se han sintetizado el Fe_3O_4 y $NiFe_2O_4$ pero esto no es una garantía para que con el Bi^{3+} suceda lo mismo. En la literatura se informa que el Bi^{3+} establece una interacción efectiva con proteínas tales como la ovotrasferina, transferina (proteína contenida en la sangre humana), lactoferina (proteína presente en la leche, bilis y jugos pancréaticos) o la albúmina humana. Además, se sabe que el Bi^{3+} tiene una alta afinidad por los ligantes que contienen átomos de O y N aunque prefiere coordinarse con ligantes que tienen grupos tioles como la cisteína, aminoácido presente en las proteínas [84]. Con estos antecedentes, se pretendió sintetizar el $BiFeO_3$ por medio de las proteínas de la clara de huevo.

En la tabla 3.9 se muestra el análisis de fases de los difractogramas de cada uno de los tratamientos térmicos realizados en cada experimento. Todos los productos de reacción tuvieron un color naranja.

En la Fig. 3.20 se muestra el difractograma del segundo tratamiento tratamiento del experimento 1. Se observa que a 600 °C por 3h el $BiFeO_3$ es la fase predominante; sin embargo, no fue posible eliminar las fases secundarias con tratamientos térmicos de mayor temperatura sino todo lo contrario, se dió lugar la descomposición del $BiFeO_3$ en $Bi_2Fe_4O_9$ y $Bi_{25}FeO_{39}$. Se realizó el tratamiento a 600 °C por 3h directamente (experimento 2) con la intención de evitar la formación de las fases presentes en el producto del tratamiento a 500 °C por 3h pero no fue exitoso. Estos resultados sugirieron que el precursor orgánico sin calcinar no es totalmente

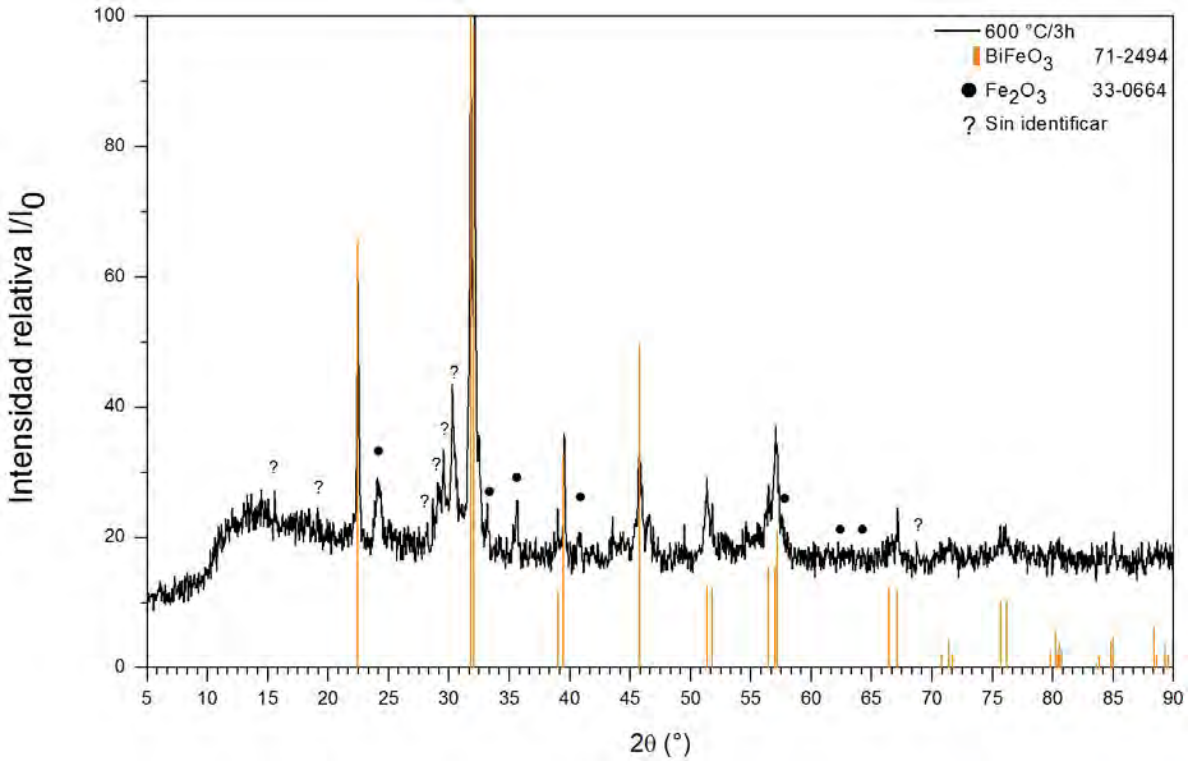

Figura 3.20: Difractograma del producto obtenido en el segundo tratamiento térmico del experimento 1 para sintetizar el $BiFeO_3$ por el método complejante con clara de huevo.

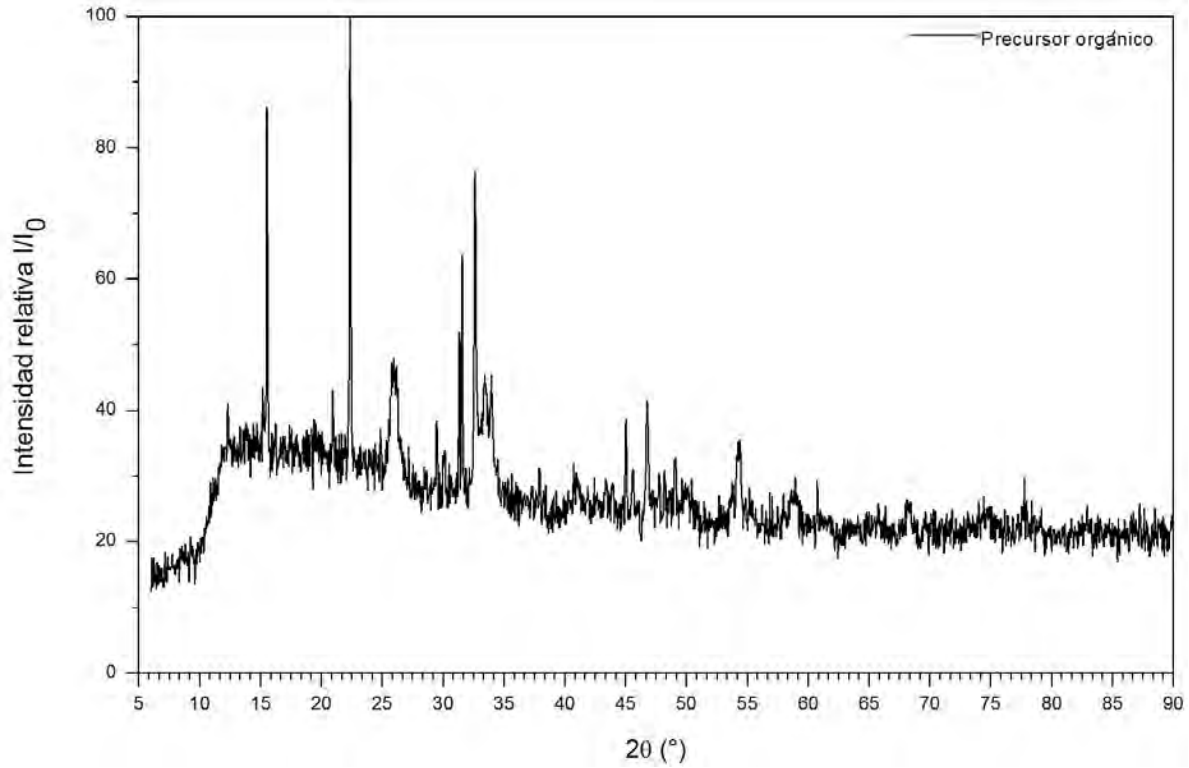

Figura 3.21: Difractograma del precursor orgánico sin calcinar para sintetizar el $BiFeO_3$ por el método de complejación con clara de huevo.

Tabla 3.10: Condiciones de reacción de temperatura, tiempo y sal de los métodos de síntesis para obtener el $BiFeO_3$, $Bi_2Fe_4O_9$ y $YMnO_3$.

Método de síntesis	$BiFeO_3$	$Bi_2Fe_4O_9$	$YMnO_3$
Reacción química en estado sólido	800 °C/3h	800 °C/6h → 800 °C/6h → 825 °C/6h → 825 °C/6h	
Fusión de sales		800 °C/6h, F=5.0 en mezcla eutéctica de Na_2SO_4 y Li_2SO_4	
		800 °C/12h, F=5.0, mezcla eutéctica de Na_2SO_4 y Li_2SO_4	
Método de Pechini	800 °C/2h		1000 °C/3h

amorfo, lo cual se confirmó con DRX. En la Fig. 3.21 se muestra el difractograma del precursor orgánico sin calcinar, se observa que está contituído por una o varias fases cristalinas que no se pudieron identificar. El hecho de que el precursor orgánico presente fases cristalinas provoca que el $BiFeO_3$ no se obtenga puro. Las fases cristalinas en el precursor orgánico se originaron probablemente a que las condiciones de acidez provocaron que algunas proteínas precipitaran junto con los cationes. Recordemos que modificando el pH es una manera de separar proteínas y que para evitar la precipitación de las proteínas, por la acidez, tal vez se pueda cambiar el disolvente en el que el $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ se disuelva sin utilizar ácido nítrico.

De acuerdo con los resultados, se obtuvo el $BiFeO_3$ con otras fases secundarias, pero no se agotaron las condiciones de reacción que es posible explorar.

3.4. Resumen de los compuestos puros preparados

En la tabla 3.10, se muestran las fases puras obtenidas por los métodos de síntesis empleados junto con las condiciones de reacción. Se observa que se mejoraron las condiciones de síntesis con respecto al método de reacción química en estado sólido para los tres compuestos.

Se logró sintetizar el $YMnO_3$ por el método de Pechini con una menor temperatura y menos tiempo de reacción; ya que este compuesto se obtiene por reacción en estado sólido con la secuencia de tratamientos térmicos 500 °C/4h, 800 °C/6h, 1100 °C/6h y 1200 °C/18h [60]. Para el caso del $BiFeO_3$ sintetizado por el método de Pechini, la fase se obtuvo con menor tiempo de reacción con respecto al método de reacción química en estado sólido. Y, finalmente, con el método de fusión de sales se logró reducir el tiempo de reacción con respecto al método cerámico.

Capítulo 4

Conclusiones

Se logró obtener el $YMnO_3$ puro por el método de Pechini a 700 °C por 3h. La microscopía electrónica mostró que el polvo está constituído por partículas agregadas con una morfología de placas delgadas cuyos tamaños caen en el intervalo de 100 a 150 nm.

Se obtuvo el $YMnO_3$ por el método de fusión de sales en mezcla con otras fases como el YMn_2O_5 y Mn_3O_4.

Se logró obtener el $Bi_2Fe_4O_9$ puro por reacción química en estado sólido con la siguiente secuencia de tratamientos térmicos 800 °C/6h, 800 °C/6h, 825 °C/6h y 800 °C/6h. La microscopía electrónica de barrido muestra que el producto está constituído por partículas de distinto tamaño del orden de micras cuya morfología es irregular con varias formas globulares y algunas están aglomeradas entre sí. El estudio por calorimetría diferencial de barrido confirmó la temperatura de Nèel la cual fue alrededor de -25 °C (248 K) tal como se informa en la literatura. Finalmente, por EPR se descartó la presencia del ion Fe^{2+} lo cual confirma la pureza del producto.

Se logró sintetizar el $Bi_2Fe_4O_9$ puro el método de fusión de sales por tres distintas condiciones de reacción 800 °C/3h F=5.0, 800 °C/6h F=5.0 y 800 °C/12h F=5.0. El polvo obtenido a 800 °C/6h F=5.0 está constituído por partículas de distinto tamaño del orden de 1-3 micras, su morfología es casi cúbica y están aglomeradas entre sí.

Se sintetizó el $BiFeO_3$ puro por reacción química en estado sólido por medio de dos condiciones de reacción 800 °C/3h y 800 °C/6h utilizando reactivos ultrapuros. El $BiFeO_3$ sintetizado a 800°C por 6h está constituído por partículas de distinto tamaño menores a 10 micras y su morfología es irregular y algunas están agregadas entre sí. El estudio por análisis térmico confirmó la temperatura de Nèel alrededor de 373 °C (646 K) y la temperatura de Curie de 837 °C (1110 K). La técnica de EPR se descartó la presencia del ion Fe^{2+} lo cual confirma la pureza del producto.

Se obtuvo el $BiFeO_3$ por el método de fusión de sales pero en mezcla con los óxidos $Bi_2Fe_4O_9$ y $Bi_{25}FeO_{39}$ y y con la modificación hecha en este trabajo al método de Pechini, se logró obtener el $BiFeO_3$ puro a 800 °C por 2h sin emplear reactivos ultrapuros.

Se obtuvo el $BiFeO_3$ por el método complejante con clara de huevo con otras fases secundarias como Fe_2O_3 y otras no se pudieron identificar.

Apéndice A

Diagrama de fases del sistema Bi_2O_3-Fe_2O_3

En la literatura se encuentran tres versiones del diagrama de fases Bi_2O_3-Fe_2O_3 [58, 69]. Sin embargo, al diagrama elaborado por Maître y colaboradores es el más actual (Fig. A.1) [69]. Por medio de calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido estableciaron con mayor precisión las temperaturas del diagrama de fases y la identificación de los compuestos.

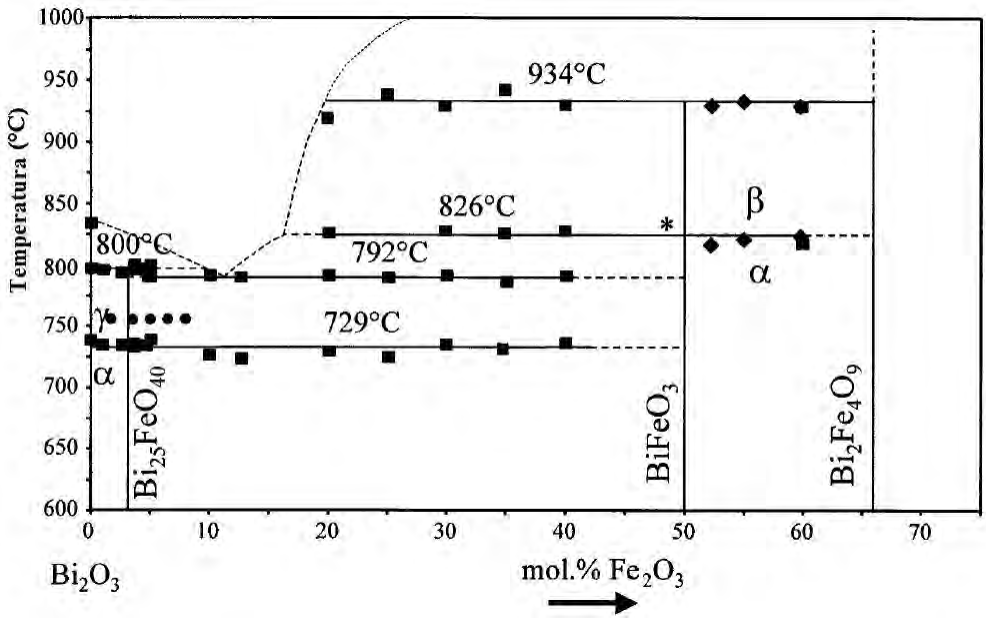

Figura A.1: Diagrama de fases del sistema Bi_2O_3-Fe_2O_3 en el intervalo de 600-1000 °C. (•) El equilibrio se estableción después tratamientos térmicos largos. (■) Las temperaturas invariantes de establecieron con la ayuda de la calorimetría diferencial de barrido. (◆) Las transiciones polimórficas se determinaron por medio de difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido.

Bibliografía

[1] Eerenstein, W., Mathur, N. D., Scott, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* (2006), **442**, 759-765. (Citado en la página: 1.)

[2] Kimura, T. Spiral magnets as magnetoelectrics. *Annu. Rev. Mater. Res* (2007), **37**, 387-413. (Citado en la páginas: 2, 6 y 33.)

[3] Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics* (2009), **2**, 20. (Citado en la páginas: 2 y 4.)

[4] Hill, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B* (2000), **104**, 6694-6709. (Citado en la página: 3.)

[5] Abrahams, S. C. Ferroelectricity and structure in the $YMnO_3$ family. *Acta Cryst.* (2001), **B57**, 485-490. (Citado en la página: 7.)

[6] Cheong, S. W., Mostovoy, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Mater.* (2007), **6**, 13-20. (Citado en la página: 4.)

[7] Rao, C. N. R., Serrao, C. R. New routes to multiferroics. *J. Mater. Chem.* (2007), **17**, 4931–4938. (Citado en la página: 3.)

[8] Khomskii, D.I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *J. Magn. Magn. Mater.* (2006) **306**, 1-8. (Citado en la página: 3.)

[9] Efremov, D. V., Brink, J. van den, Khomskii, D. I. Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. *Nat. Mater.* (2004), **3**, 853–856. (Citado en la página: 4.)

[10] Mostovoy, M. V. Ferroelectricity in Spiral Magnets. *Phys. Rev. Lett* (2006), **96**, 067601. (Citado en la página: 6.)

[11] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides. *Acta Cryst.* (1976), **A32**, 751-767. (Citado en la página: 7.)

[12] Yakel, H. L., Koehler, W. C., Bertaut, E. F., Forrat, E. F. On the crystal structure of the manganese(III) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium. *Acta Cryst.* (1963), **16**, 957-962. (Citado en la página: 7.)

[13] Aken, B. B. van, Meetsma, A., Palstra, T. T. M. Hexagonal $YMnO_3$. *Acta Cryst.* (2001), **C57**, 230-232. (Citado en la página: 7.)

[14] Aken, B. B. van, Palstra, T. T. M., Filippetti A., Spaldin N.A. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric $YMnO_3$. *Nature Mater.* (2004) **3**, 164-169. (Citado en la página: 7.)

[15] Muñoz, A., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., Casáis, M. T., Martínez, J. L., Fernández-Díaz, M. T. Magnetic structure of hexagonal RMnO$_3$ (R=Y, Sc): Thermal evolution from neutron powder diffraction data. *Phys. Rev. B* (2000) **62**, 9498-9510. (Citado en la página: 7.)

[16] Han, J. T., Huang, Y. H., Wu, X. J., Wu, C. L., Wei, W., Peng, B., Huang, W., Goodenough, J. B. Tunable synthesis of bismuth ferrites with various morphologies. *Adv. Mater.* (2006) **18**, 2145–2148. (Citado en la página: 9.)

[17] Niizeki, N., Wachi,M. The crystal structures of $Bi_2Mn_4O_{10}$, $Bi_2Al_4O_9$ and $Bi_2Fe_4O_9$. *Z. Kristallogr.* (1968) **127**, 173-187. (Citado en la página: 9.)

[18] Shamir, N., Gurewitz, E. The Magnetic Structure of $Bi_2Fe_4O_9$ - Analysis of Neutron Diffraction Measurements. *Acta Crystallogr.* (1978) **A34**, 662-666. (Citado en la páginas: 9, 35 y 38.)

[19] Singh, A. K., Kaushik, S. D., Kumar, B., Mishra, P. K., Venimadhav, A., Siruguri, V., Patnaik, S. Substantial magnetoelectric coupling near room temperature in $Bi_2Fe_4O_9$. *Appl. Phys. Lett.* (2008) **92**, 132910. (Citado en la páginas: 9, 35 y 38.)

[20] Valant, M., Axelsson, A. K., Alford, N. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic BiFeO3. *Chem. Mater.* (2007) **19**, 5431-5436. (Citado en la páginas: 12 y 47.)

[21] Selbach, S. M., Einarsrud, M. A., Grande, T. On the Thermodynamic Stability of $BiFeO_3$. *Chem. Mater.* (2009) **21**, 169-173. (Citado en la páginas: 12, 47, 53 y 56.)

[22] Arnold, D. C., Knight, K. S., Morrison, F. D., Lightfoot, P. Ferroelectric-Paraelectric transition in $BiFeO_3$: crystal structure of the orthorhombic β Phase. *Phys. Rev. Lett.* (2009) **102**, 027602. (Citado en la páginas: 12 y 50.)

[23] Teague, J. R., Gerson, R., James, W. J. Dielectric hysteresis in single crystal $BiFeO_3$. *Solid State Commun.* (1970) **8**, 1073-1074. (Citado en la página: 12.)

[24] Kubel, F., Schmid, H. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite $BiFeO_3$. *Acta Cryst.* (1990) **B46**, 698-702. (Citado en la página: 12.)

[25] Sosnowska, I., Peterlin-Neumaier, T., Steichele, E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C.* (1982) **15**, 4835-4846. (Citado en la páginas: 12 y 50.)

[26] Put, P. J. van der. *The inorganic chemistry of materials: how to make things out of elements*. EUA, Plenum Press, 1998, p. 4. (Citado en la página: 12.)

[27] Gopalakrishnan, J., Bhuvanesh, N. S. P., Rangan, K. K. Towards rational synthesis of inorganic solids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* (1996) **1**, 285-294. (Citado en la página: 13.)

[28] Rao, C. N. R. *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*. Nueva Delhi, Wiley Eastern, 1994, p. 1-3. (Citado en la página: 13.)

[29] Put, P. J. van der. *ibídem.* p. 167-170. (Citado en la página: 13.)

[30] Dann, S. E. *Reactions and Characterization of Solids*. Gran Bretaña, The Royal Society of Chemistry, 2002, p. 81-87. (Citado en la página: 13.)

[31] Lalena, J. N., Cleary, D. A., Carpenter, E. E. Dean, N. F. *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. EUA, John Wiley and Sons, 2008, p. 183-184. (Citado en la páginas: 14 y 30.)

[32] Put, P. J. van der. *ibídem.* p. 284. (Citado en la página: 14.)

[33] Afanasiev, P., Geantet, C. Synthesis of solid materials in molten nitrates. *Coordination Chemistry Reviews.* (1998) **178-180**, 1725–1752. (Citado en la página: 14.)

[34] Gopalakrishnan, J. Chimie Douce Approaches to the Synthesis of Metastable Oxide Materials. *Chem. Mater.* (1995) **7**, 1265-1275. (Citado en la páginas: 15 y 32.)

[35] Kimura, T., Takahashi, T., Yamaguchi, T. Preparation and Characteristics of Ni-ferrite powders obtained in the presence of fused salts. *J. Mater. Sci.* (1980) **15**, 1491-1497. (Citado en la páginas: 15 y 32.)

[36] Lalena, J. N., et al. *ibídem.* p. 173-174. (Citado en la página: 15.)

[37] Hedden, D. B., Torardi, C. C., Zegarski, W. M'-$RTaO_4$ Synthesis: Activation of the Precursor Oxides by the reaction Flux. *J. Solid State Chem.* (1995) **118**, 419-421. (Citado en la página: 15.)

[38] Li, Z., Zhang, S., Lee, W. E. Molten salt synthesis of zinc aluminate powder. *J. Eur. Ceram. Soc.* (2007) **27**, 3407-3412. (Citado en la página: 15.)

[39] Hayashi, H., Kimura, T., Yamaguchi, T. Preparation of acicular NiZn-ferrite powders. *J. Mater. Sci.* (1986) **21**, 2876-2880. (Citado en la páginas: 15, 32 y 41.)

[40] Yoon, K. H., Cho, Y. S., Kang, D. H. Molten salt synthesis of lead-based relaxors. *J. Mater. Sci.* (1998) **33**, 2977-2984. (Citado en la página: 15.)

[41] Guo, Z. P., Zhong, S., Wang, G. X., Walter, G., Liu, H. K., Dou, S. X. Synthesis of Layered-Structure $LiMn_1-xCrxO_2$ by the Pechini Method and Characterization as a Cathode for Rechargeable $Li/LiMnO_2$ Cells. *J. Electrochem. Soc.* (2002) **149**, A792-A795. (Citado en la página: 16.)

[42] Murugan, A. V., Navale, S.C., Ravi, V. Preparation of nanocrystalline ferroelectric $BaBi_4Ti_4O_{15}$ by Pechini method. *Materials Letters* (2006) **60**, 1023–1025. (Citado en la página: 16.)

[43] Kakihana, M., Okubo, T. Low temperature powder synthesis of $LaAlO_3$ through in situ polymerization route utilizing citric acid and ethylene glycol. *Journal of Alloys and Compounds* (1998) **266**, 129–133. (Citado en la página: 16.)

[44] Barison, S., Battagliarin, M., Daolio, S., Fabrizio, M., Miorin, E., Antonucci, P. L., Candamano, S., Modafferi, V., Bauer, E. M., Bellitto, C., Righini, G. Novel $Al/La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $Al/La_{1-x}Sr_xCrO_3$ composites: Catalytic activity for propane partial oxidation and reformating. *Solid State Ionics* (2007) **177**, 3473–3484. (Citado en la páginas: 16 y 33.)

[45] Hui, Z., Michèle, P. Preparation, chemical stability, and electrical properties of $BaCe_{1-x}Bi_xO_3$ (x=0.0–0.5) *J. Mater. Chem.* (2002) **12**, 3787–3791. (Citado en la página: 16.)

[46] Pechini, M. P., U.S. Pat. No. 3 330697, July 11, 1967. (Citado en la página: 16.)

[47] Metlin, Y. G., Tretyakov, Y. D. Chemical routes for preparation of oxide high-temperature superconducting powders and precursors for superconductive ceramics, coatings an composites. *J. Mater. Chem.* (1994) **4**, 1659–1665. (Citado en la página: 17.)

[48] Tai, L. W., Lessing, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *J. Mater. Res.* (1992) **7**, 502–510. (Citado en la página: 17.)

[49] Tai, L. W., Lessing, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders. *J. Mater. Res.* (1992) **7**, 511-519. (Citado en la página: 17.)

[50] Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles *Chem. Rev.* (2004) **104**, 3893-3946. (Citado en la página: 18.)

[51] Lyckfeldt, O., Brandt, J., Lesca, S. Protein Forming—A Novel Shaping Technique for Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* (2000) **14-15**, 2551–2559. (Citado en la páginas: 18 y 56.)

[52] Sulkowski, E. Purification of proteins by IMAC. *Trends in Biotechnology* (1985) **3**, 1–7. (Citado en la página: 18.)

[53] Machado, F. F., S., Coimbra, J. S. R., García, E. E., Minim, L. A., Oliveira, F. C., Sousa, R. C. S. Solubility and density of egg white proteins: Effect of pH and saline concentration. *LWT* (2007) **40**, 1304–1307. (Citado en la página: 19.)

[54] Maensiri, S., Masingboon, C., Boonchomb, B., Seraphin, S. A simple route to synthesize nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles using egg white. *Scripta Materialia* (2007) **56**, 797–800. (Citado en la página: 19.)

[55] Dhara, S. Synthesis of Nanocrystalline Alumina Using Egg White. *J. Ceram. Soc.* (2005) **88**, 2003-2004. (Citado en la páginas: 19 y 56.)

[56] Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data. *Powder Diffraction File Data Base.* Versión 2.4, 2003. (Citado en la páginas: 20 y 28.)

[57] IUPAC Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry. Atomic weights of elements 2005. *Pure Appl. Chem.* **78**, (2006) 2051-2066. (Citado en la página: 20.)

[58] Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, Columbus, OH. (Citado en la páginas: 21, 23, 24, 30, 41, 52 y 62.)

[59] Crystal Impact. *Match! Phase Identification from Powder Diffraction.* Versión 1.5a, 2006. (Citado en la página: 28.)

[60] Roman, L. C. *Síntesis y caracterización de una manganita de litio e ytrio* $Y_{1-x}Li_xMnO_3$. Tesis de licenciatura, UNAM, 2002. (Citado en la páginas: 30 y 59.)

[61] Ran, S., Gao, L. Preparation of α-MnO_2 nanorods and Co_3O_4 submicrooctahedrons by molten salt route. *Chem. Lett.* (2004) **46**, 688-689. (Citado en la página: 30.)

[62] Wang, X., Zhuang, J., Li, Y. Pr_6O_{11} single-crystal nanotubes from a molten-salt synthetic method. *Eur. J. Inorg. Chem* (2004), 946-948. (Citado en la página: 30.)

[63] Nagata, K., Okazaki, K. One-directional grain-orientes lead metaniobate ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys* (1985) (24), 812-814. (Citado en la página: 30.)

[64] Bailer, J. C. *Comprehensive inorganic chemistry.* Pergamon Press (1975), p. 800. (Citado en la páginas: 32 y 34.)

[65] Robin, M. B., Day, P. *Advances in inorganic and radiochemistry.* Academic Press, Vol. 10 (1967), p. 248. (Citado en la página: 32.)

[66] West, A. R. *Solid state chemistry and its applications* Chichester, Reino Unido, John Wiley & Sons, 1984, p 694. (Citado en la páginas: 34 y 36.)

[67] H. A. Harwing, A. G. Gerards. The polymorphism of bismuth sesquioxide. *Thermochimica Acta* (1979) **28**, 121-131. (Citado en la página: 36.)

[68] R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou, G. Hadjipanayis. Thermal decomposition of $Fe_2(SO_4)_3$: Demonstration of Fe_2O_3 polymorphism *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2003) **225**, 413-417. (Citado en la página: 36.)

[69] A. Maître, M. François, and J.C. Gachon. Experimental study of the Bi_2O_3-Fe_2O_3 pseudo-binary system *J. Phase Equilib.* (2004) **25**, 59-67. (Citado en la páginas: 36, 47 y 62.)

[70] Put, P. J. van der. *The inorganic chemistry of materials: how to make things out of elements.* EUA, Plenum Press, 1998, p. 168. (Citado en la páginas: 36 y 47.)

[71] Koizumi, H., Niikezi, N., Ikeda, T. An X-ray study on Bi_2O_3-Fe_2O_3 system. *Jpn. J. Appl. Phys.* (1964) **3**, 186–189. (Citado en la página: 35.)

[72] Park, T. J., Papaefthymiou, G. C., Moodenbaugh, A. R., Maoa Y., Wong, S. S. Synthesis and characterization of submicron single-crystalline $Bi_2Fe_4O_9$ cubes. *J. Mater. Chem.* (2005) **15**, 2099–2105. (Citado en la páginas: 38 y 40.)

[73] Alvarez, G., Font, R., Portelles, J., Valenzuela, R., Zamorano, R. Signature of weak ferromagnetism by electron paramagnetic resonance in the ferroelectromagnet $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$. *Physica B.* (2006) **384**, 322–325. (Citado en la página: 50.)

[74] Kim, J. K., Kim, S. S., Kim, W. J. Sol–gel synthesis and properties of multiferroic $BiFeO_3$. *Mater. Lett.* (2005) **59**, 4006-4009. (Citado en la página: 50.)

[75] Szafraniak, I., Polomska M., Hilczer, B., Pietraszko, A., Kępiński, L. Characterization of $BiFeO_3$ nanopowder obtained by mechanochemical synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.* (2007) **27**, 4399–4402. (Citado en la página: 50.)

[76] Wei, J., Xue, D. Low-temperature synthesis of $BiFeO_3$ nanoparticles by ethylenediaminetetraacetic acid complexing sol–gel process. *Mater. Res. Bull.* (2008) **43**, 3368–3373. (Citado en la páginas: 52 y 55.)

[77] Ghosh, S., Dasgupta, S., Sen, A., Maiti, H. S. Low-Temperature Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite by Soft Chemical Route. *J. Am. Ceram. Soc.* (2005) **88**, 1349–1352. (Citado en la páginas: 52 y 55.)

[78] Wang, Y.P. , Yuan, G. L., Chen, X. Y., Liu, J. M., Liu, Z. G. Electrical and magnetic properties of single-phased and highly resistive ferroelectromagnet $BiFeO_3$ ceramic. *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2006) **39**, 2019–2023. (Citado en la página: 52.)

[79] Selbach, S. M., Einarsrud, M. A., Tybell, T., Grande, T. Synthesis of BiFeO3 by wet chemical methods. *J. Am. Ceram. Soc.* (2007) **90**, 3430–3434. (Citado en la página: 55.)

[80] Christensen, A. N., Chevallier, M. A., Skibsted, J., Iversen, B. B. Synthesis and characterization of basic bismuth(III) nitrates. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000), 265–270. (Citado en la página: 55.)

[81] Sinha, A., Nayar, S., Murthy, G.V.S., Joy, P.A., Rao, V., Ramachandrarao P. Biomimetic synthesis of superparamagnetic iron oxide particles in proteins. *J. Mater. Res.* (2003) **18**, 1309-1313. (Citado en la página: 56.)

[82] Dhara, S., Parag Bhargava P. Egg white as an environmentally friendly low-cost binder for gelcasting of ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* (2001) **84**, 3048–3050. (Citado en la página: 56.)

[83] Dhara, S., Bhargava, P. A simple direct dasting route to ceramic foams. *J. Am. Ceram. Soc.* (2003) **86**, 1645–1650. (Citado en la página: 56.)

[84] Yang, N., Sun, H. Biocoordination chemistry of bismuth: recent advances. *Coordination Chemistry Reviews* (2007) **251**, 2354–2366. (Citado en la página: 57.)