



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS: BiFeO_3 ,
 BiMnO_3 , BiCrO_3 Y BiCoO_3 ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

BAUTISTA ÁVILA JUAN PABLO

ASESOR: DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos la: Tesis

Síntesis y caracterización de los sistemas BiFeO_3 , BiMnO_3 , BiCrO_3 y BiCoO_3

Que presenta el pasante: Juan Pablo Bautista Ávila
Con número de cuenta: 304014473 para obtener el Título de: Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 11 de Abril de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	IA. Natividad Venegas Herrera	
SECRETARIO	M. en I. José Frías Flores	
1er. SUPLENTE	IME. Ángel Rueda Angeles	
2do. SUPLENTE	Dra. Guillermina Martínez Rivera	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HHA/pm

Dedicatorias y agradecimientos

A todos aquellos que me apoyaron lo largo del curso de mis estudios profesionales:

En especial a mis padres Eduviges Ávila Martínez, Luis Bautista y hermanos, ya que gracias a ustedes hoy puedo ver alcanzada mi meta, ya que siempre estuvieron impulsándome en los momentos más difíciles, y el orgullo que sienten por mí, que fue lo que me hizo ir hasta el final. Va por ustedes, por lo que valen, porque admiro su fortaleza y por lo que han hecho de mí.

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por su confianza, apoyo, motivación y su paciencia y también por impulsar el desarrollo de este trabajo, sin el cual no habría alcanzado mi meta.

A mis amigos en especial a Yesenia, Jazmín, Juan, Verónica, Brenda, Montserrat, Cristian, Mariel, Diana, Luisa, Alicia, Raúl y José por todos los momentos que compartimos juntos.

Gracias por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida. Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, su comprensión y sus consejos en cada uno de los momentos de esta etapa de mi vida.

A todos, espero no defraudarlos y contar siempre con su valioso apoyo, sincero e incondicional.

Índice

Introducción.....	7
Capítulo I. Fundamentos teóricos	
1.1 Sistemas cerámicos BiFeO_3 , BiMnO_3 , BiCrO_3 y BiCoO_3	8
1.1.1. Estructura tipo perovskita.....	8
1.1.1.1. Distorsiones de las estructuras cúbicas.....	9
1.1.1.2. Factor de tolerancia de Goldschmidt.....	9
1.1.2. Propiedades electrónicas.....	10
1.1.2.1. Propiedades magnéticas y dieléctricas.....	11
1.1.2.2. Ferroelectricidad.....	11
1.1.2.3. Dominios Ferroeléctricos.....	12
1.1.2.4. Curva de histéresis.....	14
1.1.2.5. Ferromagnetismo.....	15
1.1.2.6. Diamagnetismo.....	15
1.1.2.7. La temperatura de Curie.....	16
1.1.2.8. El color en un sólido inorgánico.....	16
1.2 Teoría de campo cristalino.....	17
1.2.1. Tipos de transiciones.....	17
1.2.3. Complejos d^1 octaédricos.....	18
1.3. Materiales multiferroicos.....	19
1.4. Métodos de síntesis.....	21
1.4.1 Reacción en estado sólido o Método cerámico.....	22
1.4.2 Co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.....	23
1.5. Técnicas de caracterización.....	23
1.5.1 Difracción de rayos X.....	24
1.5.1.1. Generación de rayos X.....	24
1.5.1.2. La ley de Bragg.....	25
1.5.1.3. Difracción de rayos X experimental.....	27
1.5.1.4. Difracción de polvos (patrón de difracción de polvos).....	28
1.5.1.6. Tamaño de partícula.....	29
1.5.2 Espectroscopia de absorción.....	30
1.5.2.1. Espectroscopia de absorción UV-visible.....	30
1.5.2.1. Ley de Lambert-Beer.....	31
1.5.3 Magnetometría.....	32
1.5.3.1. Magnetómetro de Muestra Vibrante.....	33
1.5.4 Microscopía electrónica.....	34
1.5.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	34
1.5.4.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	35

Capítulo II. Parte experimental

2.1 Síntesis de óxido de bismuto y hierro (BiFeO_3).....	37
2.2 Síntesis de óxido de bismuto y manganeso (BiMnO_3).....	38
2.3 Síntesis de óxido de bismuto y manganeso (BiMnO_3) por el método cerámico..	39
2.4 Síntesis de óxido de bismuto y cromo (BiCrO_3).....	39
2.5 Síntesis de óxido de bismuto y cromo (BiCrO_3) por el método cerámico.....	40
2.6 Síntesis de óxido de bismuto y cobalto (BiCoO_3).....	40

Capítulo III. Resultados y discusión

3.1 Identificación de fases.....	42
3.2 Espectros de absorción de UV-visible.....	47
3.3 Mediciones magnéticas.....	50
3.4 Microscopía electrónica TEM y SEM.....	51

Conclusiones.....	53
-------------------	----

Referencias bibliográficas.....	54
---------------------------------	----

Anexo 1 Cálculos del factor de tolerancia de Goldschmidt.....	57
---	----

Anexo 2 Cálculos para la síntesis.....	58
--	----

Anexo 3 Cálculos de tamaño de partícula.....	62
--	----

Objetivo General

Sintetizar los compuestos BiFeO_3 , BiMnO_3 , BiCrO_3 y BiCoO_3 empleando dos métodos de síntesis: el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior calcinación, partiendo de sales metálicas y el de reacción en estado sólido o método cerámico. Así como también caracterizar sus comportamientos magnético y eléctrico, con la finalidad de estudiar sus propiedades y determinar si presentan comportamiento multiferroico.

Objetivos Particulares:

- Sintetizar los compuestos: BiFeO_3 , BiMnO_3 , BiCrO_3 y BiCoO_3 .
- Caracterizar sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X de polvos (DRX), para poder calcular su tamaño de partícula y si presentan una estructura tipo perovskita o perovskita distorsionada, así como también verificar si se encuentran en fase única cada compuesto.
- Determinar ambientes de coordinación de cationes mediante espectroscopia de absorción UV-vis.
- Determinar sus comportamientos magnéticos mediante magnetometría a bajas temperaturas, para corroborar si presentan comportamiento ferromagnético.
- Estudiar la morfología de las estructuras mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de barrido (SEM), para observar la forma y tamaño de los compuestos.

Introducción

La demanda actual de nuevos materiales se ha incrementado de manera proporcional a la fabricación de nuevos productos. Entre estos materiales están los multiferroicos que han tenido un gran interés a nivel industrial, debido a que presentan propiedades tanto ferroeléctricas como ferromagnéticas, aunque pocos son los materiales que presentan ambas propiedades; debido a ello son de gran interés para su investigación.

Los óxidos de BiMO_3 donde $M = \text{Fe, Mn, Cr y Co}$ presentan propiedades tanto ferroeléctricas como ferromagnéticas. Tienen la fórmula de perovskitas ABO_3 , sin embargo su estructura es de perovskita distorsionada.

En este trabajo de tesis se presentará la síntesis de BiFeO_3 , BiMnO_3 , BiCrO_3 y BiCoO_3 mediante dos rutas: la primera de estas es la reacción en estado sólido y la segunda por co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico; con la finalidad de comparar y determinar cuál es la mejor vía posible para la obtención cada uno de los compuestos que serán sintetizados. Además estos fueron caracterizados por tres técnicas: difracción de rayos X de polvos, espectroscopia de absorción UV-Visible y microscopía electrónica para observar la forma y tamaño de los polvos que fueron obtenidos en la síntesis.

Por último, cabe mencionar que información de este trabajo de tesis fue presentada en el *XXI International Material Research Congress* que se efectuó del 12 al 17 de agosto del 2012, en Cancún, México. Bajo el nombre de "*Synthesis of nanocrystalline powders of BiFeO_3 , BiMnO_3 and BiCrO_3* ".

Capítulo I. Fundamentos teóricos

En este capítulo se encuentran contenidos los fundamentos teóricos para una mejor comprensión acerca de este trabajo de tesis, así como el desarrollo tanto de los métodos de síntesis empleados (método cerámico y co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico), como de las técnicas de caracterización empleadas las cuales son: difracción de rayos X, espectroscopias de UV-Vis, y medición magnética por magnetómetro de muestra vibrante.

1.1. Sistemas cerámicos BiFeO_3 , BiMnO_3 , BiCrO_3 y BiCoO_3

Presentan fórmula general ABO_3 que idealmente correspondería a los compuestos con estructura de tipo perovskita distorsionada, y como tal desarrollan interesantes propiedades que muestran los materiales multiferroicos, como lo son el ferromagnetismo y ferroelectricidad.

1.1.1. Estructura tipo perovskita

Las perovskitas son materiales cerámicos que responden a la fórmula general ABX_3 , donde X puede ser oxígeno o flúor; estos sólidos se dividen en dos grupos, uno relativamente pequeño de haluros complejos (ABF_3) y óxidos policatiónicos (ABO_3). A puede ser un metal alcalino (Li^+ , Na^+ , K^+), alcalinotérreo (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) o un metal de transición. En muchos casos, el ion A puede sustituirse por un lantánido. El ion B puede ser un elemento de transición de los grupos IIIB, IVB y VB. La figura 1.1 ilustra la geometría de una perovskita ideal [20].

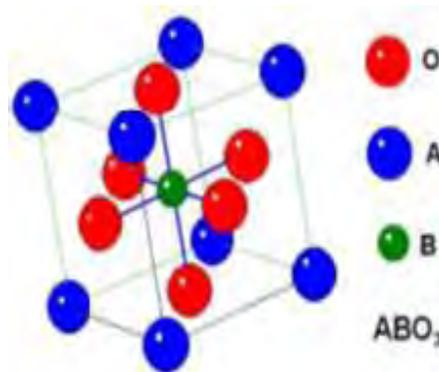


Figura. 1.1. Geometría de una perovskita ideal.

Presenta celda unitaria cúbica primitiva, el grupo espacial que la representa es el $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221) las coordenadas que presentan los átomos o iones dentro de la celda unitaria son, tomando como prototipo de esta estructura al SrTiO_3 :

Ti en 1(a) en 0, 0, 0
Sr en 1(b) en $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$
O en 3 (d) en 0, 0, $\frac{1}{2}$

Este es, de hecho, un ejemplo muy simple ya que aunque el grupo espacial Pm3m es complicado, como lo son todos los del grupo espacial cúbico, todos los átomos de perovskita están en posiciones especiales. Hay cuarenta y ocho posiciones generales equivalentes en el grupo espacial Pm3m, pero un gran número de posiciones especiales surgen cuando los átomos se encuentran como elementos de simetría. El titanio ocupa una posición doble especial en el origen de la celda unidad; el símbolo 1 (figura 1.2 a) indica que sólo hay una posición en esta serie (a) es una etiqueta, la etiqueta Wyckoff, para este conjunto de posiciones. El estroncio también ocupa una posición doble especial, 1 (figura 1.2, b), en el centro del cuerpo de la celda. El oxígeno ocupa una posición especial triple 3 (figura 1.2, c); las coordenadas de una de estas posiciones se dan $-0, 0, \frac{1}{2}$ y la única información restante que se necesita del grupo espacial son las coordenadas de las posiciones de los otros dos oxígenos. De las tablas internacionales, son $0, \frac{1}{2}, 0$ y $\frac{1}{2}, 0, 0$ [4].

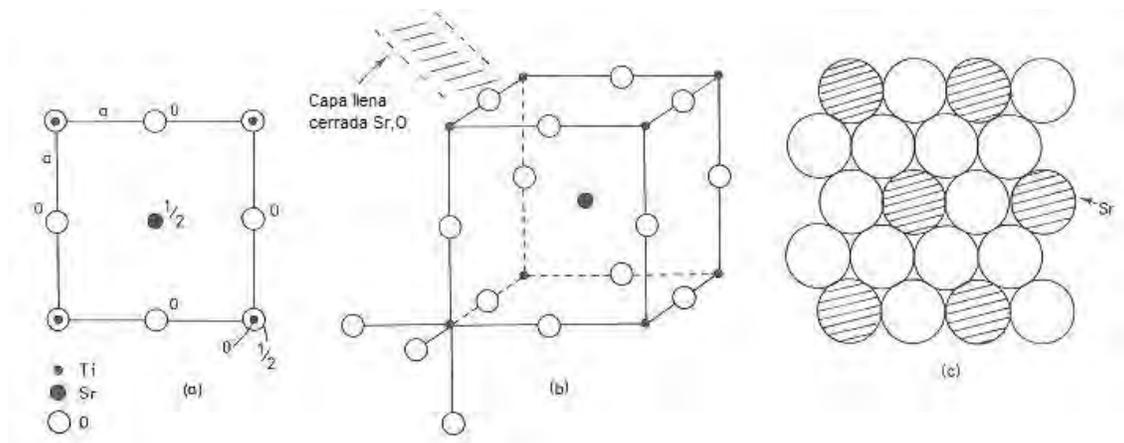


Figura 1.2. Estructura perovskita, SrTiO₃.

1.1.1.1. Distorsiones de las estructuras cúbicas

Para efectos de comprender las distorsiones de las estructuras cúbicas, a las perovskitas se les puede visualizar como cristales iónicos; entonces, a partir de consideraciones geométricas, se deduce que en la estructura ideal de estos sólidos existe una relación entre los radios de los iones A, B, O²⁻, que se puede expresar por la siguiente ecuación [19]:

$$R_A + R_O = a\sqrt{2}R_B + R_O$$

1.1.1.2. Factor de tolerancia de Goldschmidt

En general, la estructura de la perovskita se forma si el denominado factor de tolerancia de Goldschmidt (τ) está comprendido en el rango de 0,8 a 1,0. Este factor de tolerancia tiene la forma:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Donde r_A , r_B y r_O son los radios de ABO_3 , respectivamente. Si el factor de tolerancia es mayor de 1.0 prevalecen estructuras tipo hexagonal, si se encuentra entre 0.9-1.0 son condiciones ideales, y es estructura cúbica; si el factor se encuentra entre 0.71 y 0.9 predominan estructuras tipo ortorrómbica y tetragonal; y si es menor de 0.71 se obtienen estructuras con empaquetamiento cerrado [19].

Típicamente las estructuras ABO_3 (A = metal divalente y B = metal tetravalente), presentan diversas propiedades que se alteran por la presencia de defectos; naturalmente estos compuestos son aislantes eléctricos pero pueden volverse semiconductores y conductores, hasta alcanzar, por ejemplo, la condición de superconductores, en virtud de modificaciones apropiadas en cuanto a componentes, relaciones estequiométricas y métodos de preparación; de esta forma, por una parte estos óxidos son materiales clásicos, dieléctricos, y por otro, cerámicos avanzados (como superconductores). En el área de la tecnología algunos de estos sólidos se usan como sensores, componentes electrónicos, abrasivos y otros, todos de obvio interés económico. En consecuencia unos y otros merecen ser estudiados desde el punto de vista básico y aplicado [19, 20].

1.1.2. Propiedades electrónicas

Dentro de las propiedades electrónicas se consideran las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, se caracterizan por transiciones electrónicas que presentan generalmente los cationes dentro de los sistemas.

Los metales han sido durante mucho tiempo conocidos por el hombre por su capacidad para conducir la electricidad. Tras el descubrimiento de los semiconductores y la acción del transistor en 1948 por Bardeen, Shockley y Brattain, se ha generado un aumento en el interés en las propiedades electrónicas de los materiales caracterizados, por ejemplo; las aplicaciones en dispositivos de chips de silicio.

A primera vista, la principal diferencia entre los metales, semiconductores y aislantes es en la magnitud de su conductividad. Los metales conducen la electricidad con facilidad; $\sigma \approx 10^4$ a 10^6 ohm cm^{-1} , los aisladores muy mal, o nada en lo absoluto; $\sigma \leq 10^{-15}$ ohm cm^{-1} , y los semiconductores encuentran en medio, $\sigma \approx 10^{-5}$ a 10^3 ohm cm^{-1} . En la tabla 1.1 se muestran los límites entre los tres conjuntos de valores son un tanto arbitrarios y se produce cierto grado de superposición entre estos [1,26].

Tabla 1. Tipos de conducción.

	Material	$\sigma(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$
Conducción iónica	Cristales iónicos	$< 10^{-18} - 10^{-4}$
	Electrolitos sólidos	$10^{-3} - 10^1$
	Electrolitos fuertes (líquidos)	$10^{-3} - 10^1$
Conducción electrónica	Metales	$10^1 - 10^5$
	Semiconductores	$10^{-5} - 10^2$
	Aislantes	$< 10^{-12}$

1.1.2.1. Propiedades magnéticas y dieléctricas

Los sólidos inorgánicos que presentan efectos magnéticos distintos al diamagnetismo, que son caracterizados por tener presentes electrones desapareados. Estos se localizan usualmente en el catión del metal. El comportamiento magnético es limitado principalmente para los compuestos de metales de transición y lantánidos, muchos de los cuales poseen electrones d y f desapareados, respectivamente. Varios efectos magnéticos son posibles.

Los momentos magnéticos desapareados pueden estar orientados al azar en cada uno de los diferentes átomos, en este caso el material es paramagnético. También pueden estar alineados de modo paralelo, en este caso el material posee un momento magnético total y es ferromagnético. Otra alternativa; pueden estar alineados de modo anti paralelo dando un momento magnético total de cero y un comportamiento antiferromagnético. Si el alineamiento de los momentos magnéticos son antiparalelos pero con un número desigual en las dos direcciones, dando como resultado un momento magnético neto y un comportamiento ferrimagnético [4].

Una de las consecuencias de la proximidad de átomos en un sólido es el magnetismo, esta propiedad de los átomos individuales o moléculas pueden interactuar cooperativamente para producir efectos que no se encuentran en un fluido. Un ejemplo muy bien conocido es el **ferromagnetismo**. En una pieza de hierro usada como un imán, por ejemplo, el magnetismo de los electrones del átomo de hierro alineados produce un fuerte efecto magnético. Otro efecto magnético cooperativo es inducido por una cancelación (**antiferromagnetismo**) o una cancelación parcial (**ferrimagnetismo**) del magnetismo de diferentes átomos. Ferro- y ferrimagnetos tienen muchas aplicaciones comerciales desde brújulas, agujas e imanes para audio – y videocintas hasta dispositivos de memoria de computadoras.

Los efectos cooperativos no son confinados para el magnetismo; efectos similares pueden ocurrir por la respuesta de un cristal a un impedimento mecánico y para los campos eléctricos. La analogía eléctrica del ferromagnetismo es el **efecto ferroeléctrico**, en el cual el material desarrolla una polarización eléctrica total, una separación de carga. Los materiales ferro eléctricos son importantes en la industria electrónica como capacitores (para almacenar carga) y transductores (para conversión).

Los cristales ferroeléctricos son una subclase de cristales piezoeléctricos y los cristales piezoeléctricos tienen sus propios usos comerciales [3].

1.1.2.2. Ferroelectricidad

La capacidad de ciertos materiales para retener información en su estructura cristalina, sin necesidad de estar conectados a una fuente de energía, como pilas o corriente eléctrica, es llamada ferroelectricidad. La información es almacenada gracias a la polarización

eléctrica que poseen, que puede ser activada externamente por un voltaje, y aun cuando éste sea retirado, la polarización persiste.

Los materiales ferroeléctricos se distinguen de los dieléctricos ordinarios por sus permitividades extremadamente grandes y la posibilidad de polarización eléctrica residual después de que un voltaje aplicado es apagado. Como la diferencia de potencial aplicada a través de una sustancia dieléctrica se incrementa, un aumento proporcional de la polarización inducida, P , o carga almacenada, Q , se produce. Con ferroeléctricos, esta simple relación lineal entre polarización inducida (P) y voltaje (V) no se sostiene, como se muestra en la figura 1.3 [2].

Comportamiento en vez más complicada con un bucle de histéresis que se observa. El comportamiento de polarización que se observa en el aumento de la tensión no se reproduce posteriormente en la disminución de la tensión. Los ferroeléctricos presentan una polarización de saturación, P_S , a alta intensidad de campo (para BaTiO_3 , $P_S = 0,26 \text{Cm}^{-2}$ a 22°C) y una polarización remanente, P_R , que es el valor retenido como V se reduce a cero después de la saturación. En el fin de reducir la polarización a cero, el campo inverso se requiere, este es el campo coercitivo, E_C .

Todos los materiales multiferroicos se caracterizan por estructuras en las que un tipo de catión presente, por ejemplo en BaTiO_3 , puede sufrir un desplazamiento significativo, con relación a sus vecinos aniónicos. Estos desplazamientos de carga dan lugar a dipolos y las altas constantes dieléctricas que son características de ferroeléctricos [4].

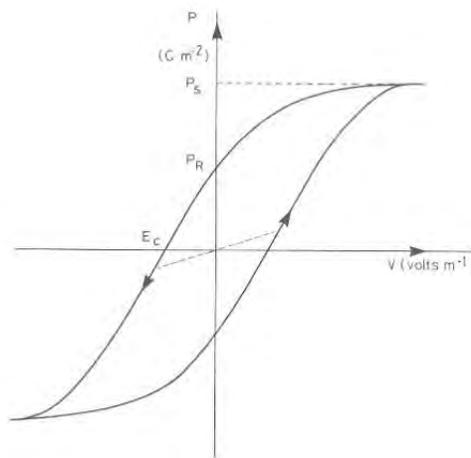


Figura 1.3. Curva de histéresis de un ferro eléctrico.

1.1.2.3. Dominios Ferroeléctricos

Un cristal ferroeléctrico consiste de pequeñas regiones llamadas dominios, con polarizaciones de distinta magnitud y con direcciones de polarización diferentes, un dominio ferroeléctrico es una región en el material con un ordenamiento cristalino definido, que presenta dipolos orientados en la misma dirección y por consiguiente una polarización diferente de cero.

Las paredes de los dominios se mueven cuando se le aplica un campo eléctrico al material, generando que la cantidad de material con eje polar paralelo al campo aplicado se incremente. Si el campo eléctrico es suficientemente grande los dominios se alinean por completo; no obstante este alineamiento está limitado por el impedimento generado en el material debido al cambio en dirección de los dominios [1].

Para entender la formación de los dominios, supóngase por sencillez que fuese posible que un cristal de un material ferroeléctrico, cubico en su fase paraeléctrica, se enfriara hasta su estado ferroeléctrico y este adquiriera una polarización espontánea P_s . En dicha situación, tal polarización produciría una distribución de carga superficial que a su vez es la generadora de campos eléctricos opuestos en dirección a P_s , llamados campos de despolarización, E_d . Estos campos de podrían ser tan fuertes que para minimizar la energía electrostática asociada a ellos el cristal se divide en varias regiones, tal como se muestra en la figura 1.6, cada una con una misma dirección de polarización. Dichas regiones son los dominios ferroeléctricos, y las fronteras entre ellos son conocidas como paredes de dominio.

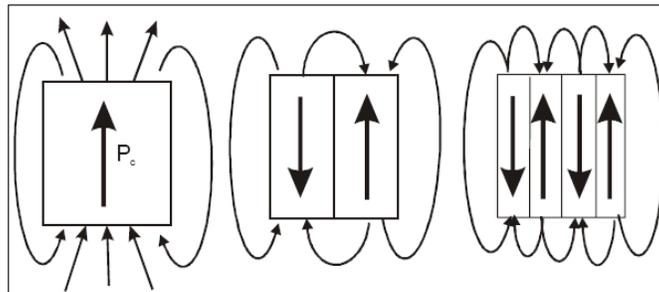


Figura 1.4. Líneas del campo eléctrico de despolarización presentadas por un cristal que se divide en un número diferente de dominios.

En la figura 1.4 (de izquierda a derecha) puede observarse como la energía asociada al campo de despolarización es menor a medida que aumenta la cantidad de dominios en el cristal. La dirección favorecida de los dominios formados es aquella paralela o anti paralela a la dirección de la polarización espontánea. Estos dominios adyacentes con polarización en direcciones opuestas se dice que son de 180° , aunque también puede presentarse polarizaciones en direcciones perpendiculares llamados de 90° .

En un material ferroeléctrico policristalino los dominios ferroeléctricos están distribuidos al azar, lo que da lugar a una polarización espontánea neta igual a cero. Para que la muestra manifieste una cierta polarización neta es necesario someter al material a un campo eléctrico intenso (de decenas de kV/cm) lo que reorienta los dominios en la dirección del campo. Lo importante de estos materiales, es que al retirar el campo eléctrico externo, la polarización es diferente de cero y recibe el nombre de polarización remanente, P_r . La distribución de los dominios antes, y después del polarizado se ilustra en la figura 1.5 respectivamente [26].

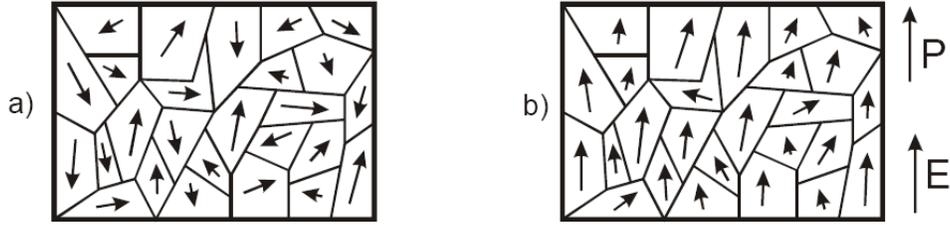


Figura 1.5. Distribución de los dominios ferro eléctricos en un material policristalino a) antes de un proceso de polarizado y b) después del polarizado.

1.1.2.4. Curva de histéresis

La curva donde queda plasmada la polarización medida contra el campo eléctrico aplicado, se llama curva de histéresis, la cual constituye una huella digital del material ferroeléctrico. Un esquema de la curva de histéresis se muestra en la figura 1.6, en ésta se presentan algunos esquemas que ejemplifican la orientación y distribución de los dominios a lo largo de la curva.

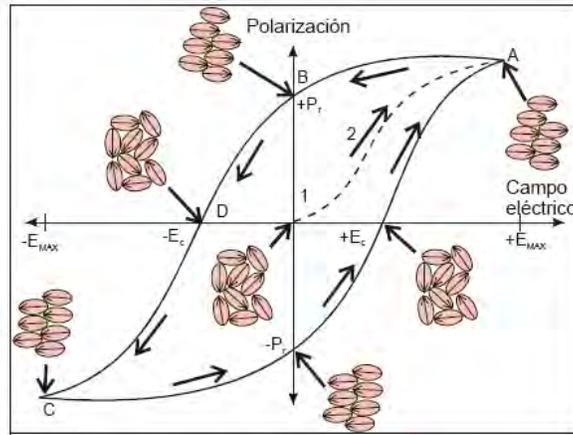


Figura 1.6. Polarización en una curva de histéresis.

Una explicación de lo que ocurre en el material puede darse de la siguiente forma: en el punto A el campo aplicado es lo suficientemente grande para hacer que la mayoría de los dominios estén orientados en la misma dirección, a la polarización en este punto se le conoce como de saturación, P_{sat} . A medida que el campo disminuye parte de los dominios se reorientan pero no lo suficiente, de tal manera que al pasar por el cero de campo aplicado (punto B) la polarización en este punto no es cero, y se le denomina polarización remanente. La reorientación de los dominios sigue mientras el campo aplicado aumenta en la dirección negativa hasta llegar a un valor (punto C) en la que casi todos los dominios están alineados en posición contraria a la original. Una explicación análoga se aplica para la otra mitad de la curva, de esta manera para que la muestra adquiera una polarización remanente P_r (positiva o negativa) es necesario aplicar un campo eléctrico E_{max} , que reoriente los dominios hasta la polarización de saturación, y luego retirarlo. El campo que anula la polarización (punto D) es conocido como campo coercitivo E_c [1].

1.1.2.5. Ferromagnetismo

El hierro, el níquel, el cobalto y algunas de las tierras raras (gadolinio, disprosio), muestran un comportamiento único magnético llamado ferromagnetismo, por hierro (ferrum en latín), que es el ejemplo más común y más espectacular. El samario y el neodimio en aleaciones con cobalto, se han utilizado para fabricar imanes de tierras raras muy fuertes.

Los materiales ferromagnéticos exhiben un fenómeno de ordenamiento de largo alcance a nivel atómico, que hace que los momentos magnéticos no apareados se alineen paralelamente entre sí, en una región del material llamada dominio. El campo magnético dentro del dominio es intenso, pero en una muestra global el material generalmente no estará magnetizado, debido a que los muchos dominios que lo componen estarán orientados entre ellos de forma aleatoria. El ferromagnetismo se manifiesta en el hecho de que un pequeño campo magnético impuesto externamente por ejemplo por un solenoide, puede originar que los dominios magnéticos se alineen entre sí y entonces se dice que el material está magnetizado. Luego, el campo magnético generado, se puede aumentar por un gran factor que normalmente se expresa como la permeabilidad relativa del material. Hay muchas aplicaciones prácticas de materiales ferromagnéticos, tales como los electroimanes [26].

Los materiales ferromagnéticos responden mecánicamente al campo magnético impuesto, cambiando ligeramente su longitud en la dirección del campo aplicado. Esta propiedad, llamada magneto restricción, origina el zumbido familiar de los transformadores, que es la respuesta mecánica a los voltajes de corriente alterna de 60 Hz [28].

1.1.2.6. Diamagnetismo

El movimiento orbital de los electrones crea diminutos bucles de corrientes atómicas, que producen campos magnéticos. Cuando se aplica un campo magnético externo a un material, estos bucles de corrientes tienden a alinearse de tal manera que se oponen al campo aplicado. Esto puede ser visto como una versión atómica de la ley de Lenz: los campos magnéticos inducidos tienden a oponerse al cambio que los creó. Los materiales en el que este efecto es la única respuesta magnética, se llaman diamagnéticos. Todos los materiales son inherentemente diamagnéticos, pero si los átomos tienen un momento magnético neto como en los materiales paramagnéticos, o si hay orden de largo alcance de los momentos magnéticos atómicos, como en materiales ferromagnéticos, estos efectos más fuertes son siempre dominantes. El diamagnetismo es el comportamiento magnético de los materiales que no son ni paramagnéticos ni ferromagnéticos.

Cualquier conductor mostrará un efecto diamagnético fuerte en presencia de campos magnéticos variables, porque se generarán corrientes circulantes, que se opondrán a los cambios del campo magnético. Un superconductor será un diamagnético perfecto ya que no hay resistencia a la formación de bucles de corriente [1].

1.1.2.7. La Temperatura de Curie

En un material ferromagnético dado, el orden de largo alcance desaparece abruptamente a una cierta temperatura, que se llama temperatura de Curie del material. La temperatura de Curie del hierro es de unos 1043°K. La temperatura de Curie da una idea de la cantidad de energía que se necesita para romper la ordenación de largo alcance en el material. A 1043 °K, la energía térmica es aproximadamente 0,135 eV en comparación con alrededor de 0,04 eV a temperatura ambiente [14].

1.1.2.8. El color en un sólido inorgánico

Color surge normalmente porque un sólido es de alguna manera sensible a la luz visible. En la mayoría de los casos, si un sólido de color se irradia con luz blanca, la radiación de una parte del espectro visible es absorbida. El color que se ve a continuación, corresponde a la radiación no absorbida y su gama de longitudes de onda asociadas.

El color es a menudo, pero no siempre, asociado con el ion de un metal de transición. En la química molecular, el color puede surgir a partir de dos causas comunes posibles: las transiciones electrónicas d-d de los metales de transición que tienen lugar en muchos de sus compuestos, por ejemplo, los distintos tonos de azul y verde asociado a diferentes complejos de cobre (II). Los efectos de transferencia en los que se transfiere uno o más electrones entre un anión y un catión son a menudo responsables de colores intensos como en, por ejemplo, permanganato (púrpura) y cromatos (amarillo). En los sólidos, esto no es una fuente adicional en el color, sino que implica las transiciones electrónicas d-d [19].

El color puede medirse de forma cuantitativa mediante técnicas de espectroscopia en el que se registra la emisión o absorción de radiación de una muestra como una función de la frecuencia o longitud de onda. Estas técnicas también pueden detectar transiciones o efectos que se encuentran fuera de la región visible, ya sea en el infrarrojo o ultravioleta. Un espectro de absorción esquemático que cubre las regiones IR, visible y UV se muestra en la figura 1.7 a). Observamos la presencia de picos de absorción asociados con la división del nivel-d, iones de impureza, defectos en el cristal, etc., son posibles. Muchos de estos se producen en la región visible y son sensibles para el color [19].

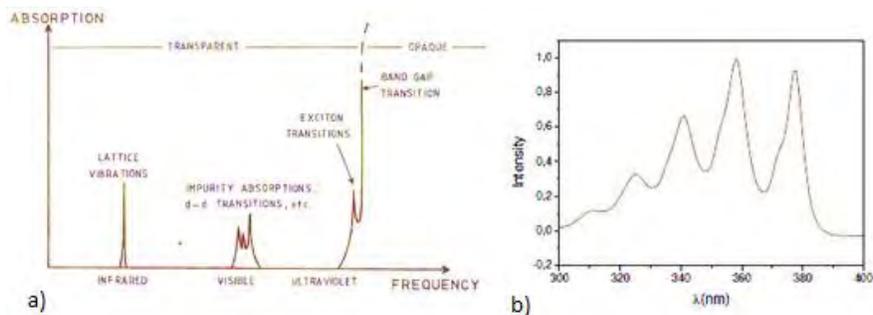


Fig. 1.7. Espectro de absorción esquemático de un sólido no-metálico a) y espectro de absorción b).

La determinación de la transición de banda prohibida es importante. Obviamente influye en la conductividad de un sólido, puede afectar el color y proporciona un límite de frecuencia más allá en la que el sólido ya no es de radiación transparente.

La determinación experimental de transiciones electrónicas se lleva a cabo utilizando espectros tales como la figura 1.7 b). Pueden surgir dificultades, especialmente con sólidos, que presentan transiciones de excitación a frecuencias menores que en el intervalo de banda de transición. Estos implican transiciones a niveles discretos de energía que se encuentran algo por debajo de la parte inferior de la banda de conducción y la distinción entre excitación y transición de banda puede no ser clara [19].

1.2. Teoría del campo cristalino

La teoría del campo cristalino es un modelo teórico que describe la estructura electrónica de aquellos compuestos de los metales de transición que pueden ser considerados compuestos de coordinación. La teoría del campo cristalino explica exitosamente algunas de las propiedades magnéticas, entalpías de hidratación, colores y estructuras de los complejos de metales de transición. Ésta teoría fue desarrollada por los físicos Hans Bethe y John Hasbrouck van Vleck hacia la década de 1930.

Los metales de transición o elementos de transición son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central del sistema periódico, en el bloque d, cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica de orbitales d, parcialmente llenos de electrones [9].

1.2.1. Tipos de transiciones

En la figura 1.8 se esquematiza un diagrama típico de orbitales moleculares de un complejo de un metal de transición.

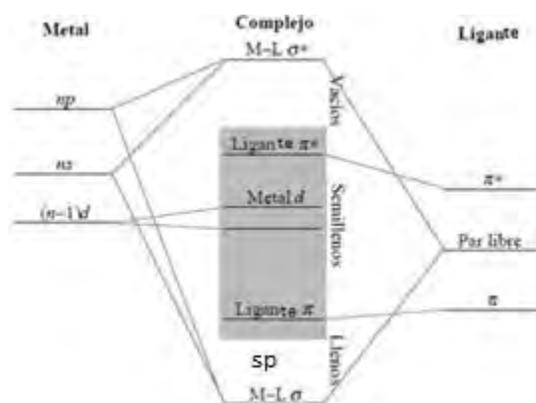
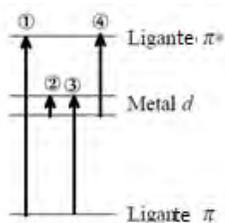


Figura 1.8. Diagrama de orbitales moleculares típico de un complejo con un metal de transición. En el cuadro gris está la zona en la que la diferencia de energía entre orbitales llenos y vacíos.

- Transiciones ligante-ligante: Algunos ligantes poseen orbitales adecuados como para dar su propio espectro UV-Vis característico. Normalmente son ligantes orgánicos. En

algunos casos estos orbitales son poco afectados por la coordinación del ligante al metal y las bandas aparecen en sus complejos a frecuencias similares que el ligante libre, sirviendo para la identificación del ligante. En otros casos sus energías serán afectadas por la coordinación al centro metálico generalmente provocando un desplazamiento a energías mayores respecto del ligante libre.

- Transiciones metal-metal: son generalmente transiciones entre orbitales d del metal (transiciones d-d), estas transiciones son de baja energía y aparecen habitualmente en la zona visible del espectro, lo que explica que los complejos de metales de transición sean generalmente coloreados.
- Transiciones de transferencia de carga: bajo este nombre se agrupan dos tipos de transiciones:
 - Transiciones ligante-metal o reductoras: cuando el electrón pasa de un orbital en el ligante a otro en el metal. Se llaman reductoras porque el metal formalmente se reduce al recibir la transferencia de un electrón desde el ligante (el cual se oxida). Estas transiciones serán de menor energía y aparecerán más probablemente en la región UV-Vis.
 - Transiciones metal-ligante u oxidantes: cuando el electrón pasa de un orbital en el metal a otro en el ligante. Se llaman oxidantes porque el metal formalmente se oxida [17].



- ① Transición ligante- ligante
- ② Transición metal-metal
- ③ Transición de transferencia de carga ligante- metal
- ④ Transición de transferencia de carga metal-ligante

Figura 1.9. Tipos de transiciones observables en UV-Vis.

1.2.2. Complejos d^1 octaédricos.

En un complejo octaédrico, los orbitales d se desdoblan en dos grupos de simetría t_{2g} y e_g , por este orden de energía. La diferencia de energía entre estos orbitales se conoce como energía de desdoblamiento del campo cristalino [9].

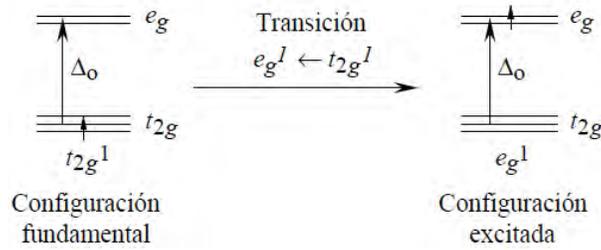


Figura 1.10. Configuraciones fundamental y excitada de un ion en un complejo octaédrico.

1.3 Materiales Multiferroicos

En la constante búsqueda del hombre por mejorar su calidad de vida, la investigación en materiales ha producido grandes innovaciones tecnológicas, que en los últimos años, han alcanzado logros insospechados entre los cuales destacan los nanomateriales. Entre estos nuevos materiales, están los materiales multiferroicos en estos coexiste la ferroelectricidad y el ferromagnetismo; los cuales presentan varias aplicaciones tecnológicas, una de estas se muestra en la figura 1.11.

La coexistencia de ferroelectricidad y ferromagnetismo y su acoplamiento con la elasticidad de proporcionar un grado adicional de libertad en el diseño de nuevos sensores y dispositivos funcionales en varios estados. Debido a la propiedad multiferroica, un campo eléctrico puede inducir cambios en la magnetización y un campo magnético externo puede inducir polarización eléctrica. Este fenómeno se conoce como el efecto magneto eléctrico (ME), los materiales que exhiben este efecto se llaman magneto eléctrico o imanes seignetto. Una prueba adicional de que sea ferromagnético es que produce un ciclo de histéresis durante la caracterización ferroeléctrico. La capacidad ya sea eléctrico o polarización magnética permite un grado adicional de libertad en el diseño del dispositivo [26].



Figura 1.11. Chip de micro turbina empleando materiales multiferroicos.

La historia del efecto magnetoeléctrico (ME) se remonta a 1894 cuando Curie indicó que es posible polarizar un cuerpo asimétrico molecular bajo la influencia de un campo magnético. Más tarde, Landau y Lifshitz mostraron que la magneto-electricidad requiere de la media de tiempo asimétrico. Dzyaloshinskii predijo la existencia del efecto ME en Cr_2O_3 (antiferromagnético). Esto fue confirmado por Astrov mediante la medición de la magnetización de campo eléctrico inducido y más tarde por Rado y Folen por la detección del campo magnético inducido por la polarización. A pesar de que la investigación sobre los

materiales magnetoeléctricos en las dos décadas (1980-2000) se redujo, recientemente, los materiales multiferroicos y magnetoeléctricos han atraído considerable atención debido a la evolución en el campo de la investigación de materiales [1].

Hay muchas aplicaciones prácticas de materiales ferromagnéticos, tales como los electroimanes. Los ferroimanes tienden a permanecer magnetizados en cierta medida después de ser sometido a un campo magnético externo. Esta tendencia a "recordar su comportamiento magnético" se llama histéresis. La fracción de la magnetización de saturación que es retenida cuando se elimina el campo de generación, se llama remanencia del material, y es un factor importante en los imanes permanentes. Todos los ferroimanes tienen una temperatura máxima, donde desaparecen las propiedades ferromagnéticas como resultado de la agitación térmica. Esta temperatura se llama temperatura de Curie.

Los materiales multiferroicos, son una clase de materiales que producen efectos simultáneos de ferroelectricidad, ferromagnetismo y antiferromagnetismo en el mismo material. Estos materiales se han definido formalmente como materiales que exhiben más de un parámetro de orden ferroico simultáneamente en una sola fase. El magnetismo y la ferroelectricidad están involucrados con giros locales y las distorsiones fuera del centro estructural, respectivamente. Estos dos fenómenos aparentemente no relacionados, pueden coexistir en ciertos materiales inusuales, llamados multiferroicos. También se les llama magneto-eléctricos, poseen dos o más estados intercambiables tales como la polarización, la magnetización o la tensión. Estos compuestos presentan aplicaciones en el almacenamiento de la información, el emergente campo de la espintrónica, y los sensores. Aunque hay un gran número de materiales que poseen tanto ferroelectricidad y magnetismo, puede ser sorprendente que no debe ser necesariamente un acoplamiento grande entre ellos [23].



Figura 1.12. La aleación $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ es compuesto multiferroico puede ser altamente magnético o carente de magnetismo, según su temperatura.

Los multiferroicos de tipo perovskita, pertenecen al grupo de los óxidos metálicos de transición, e incluyen las tierras raras, las ferritas y manganitas (por ejemplo TbMnO_3 , HoMn_2O_5 , LuFe_2O_4). Otros ejemplos son las aleaciones de bismuto: BiFeO_3 , BiMnO_3 ; y los no óxidos tales como BaNiF_4 , los de tipo espinela y los calcogenuros. También se encuentran otro tipo de aleaciones como se muestra en la figura 1.12 [8].

A pesar de la posible coexistencia de ferroelectricidad y el magnetismo, una interacción pronunciada entre estas dos propiedades se ha observado raramente. Esto ha impedido la realización de los dispositivos multiferroicos que ofrecen esa funcionalidad.

Los orígenes microscópicos que llevan a ferromagnetismo y ferroelectricidad son completamente distintos. Magnetismo requiere electrones localizados, principalmente en el llenado parcial de los orbitales d o f de los iones de metales de transición o tierras raras que interactúan a través de un proceso de mecánica cuántica conocido como el intercambio de acoplamiento. En contraste, los materiales típicos ferroeléctricos (como BaTiO_3 y KNbO_3) requieren que el ion de metal de transición tenga un orbital exterior vacío de electrones. Este cambio fundamental es la razón principal por la que pocos materiales son ferromagnéticos y ferroeléctricos. El trabajo de investigación en Nanociencia y Nanotecnología se basa en encontrar propiedades electrónicas nuevas que permitan desarrollar mejores aplicaciones en los diferentes dispositivos en que se usen, es en este sentido que se eligieron los sistemas nanoestructurados basados en óxidos de bismuto [10].

1.4 Métodos de Síntesis

A partir de una revisión de diversas estrategias que son factibles de adoptar y de adaptar para sintetizar óxidos metálicos de naturaleza cerámica, es posible configurar el esquema planteado en la figura 1.13, la cual, constituye una guía en la preparación de sólidos inorgánicos.

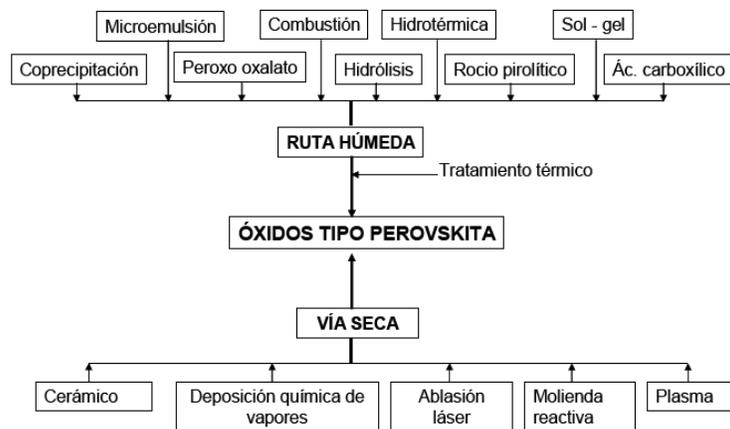


Figura 1.13. Métodos tradicionales y avanzados para la síntesis de óxidos metálicos con estructura tipo perovskita.

La técnica es adoptada en cierta medida, dependiendo de la forma del producto deseado. Así, los sólidos cristalinos pueden tomar la forma de:

- Un solo cristal que es tan puro y tan libre de defectos como sea posible.
- Un solo cristal cuya estructura ha sido modificada por la creación de defectos, por lo general como una consecuencia de la introducción de impurezas específicas,
- Un polvo, es decir, un gran número de pequeños cristales,

- d) Un sólido policristalino pieza, por ejemplo, una pastilla o un tubo de cerámica, en el que un gran número de cristales están presentes, en diversas orientaciones,
- e) Una película delgada.

Además, una clase importante de materiales sólidos es no cristalino, amorfo o vítreo. Los sólidos no cristalinos también se pueden preparar de diversas formas, por ejemplo como tubos, bolitas o películas delgadas [13].

Las clases anteriores de sólidos cada uno tienen sus propios métodos especiales de preparación, muchos de los cuales no se encuentran en los laboratorios químicos "de vía húmeda".

Las técnicas empleadas en este trabajo se mencionan a continuación:

1.4.1 Método de reacción en estado sólido o método cerámico

Probablemente, el método más utilizado para la preparación de sólidos policristalinos (en forma de polvo) es la reacción directa, en el estado sólido, a partir de una mezcla de materiales sólidos de partida. Los sólidos no suelen reaccionar juntos en escalas de tiempo normales y es necesario calentarlos a temperaturas mucho más altas, a menudo desde los 500 hasta los 1500 ° C, en cierto orden para que la reacción se produzca a una velocidad apreciable. Esto demuestra que tanto los factores termodinámicos como cinéticos son importantes en las reacciones de estado sólido: las consideraciones termodinámicas muestran sí o no las reacciones particulares deben realizarse teniendo en cuenta los cambios en la energía libre que están involucrados en la reacción, los factores cinéticos determinan la velocidad a la que se produce la reacción [30].

Un procedimiento típico se describe continuación:

Reactivos: materiales finos de grano se deben utilizar si es posible con el fin de maximizar el área de superficie. Sin embargo, la composición de dichos materiales (por ejemplo, su contenido de agua) debe ser conocida con precisión al momento de realizar el trabajo cuantitativo.

Mezcla: Después de que los reactivos se han pesado en las cantidades requeridas, los cuales se mezclan entre sí. Para la mezcla manual de pequeñas cantidades (≤ 20 g en total), esto puede hacerse con un mortero de ágata. El ágata es preferible ya que es difícil y poco probable que contamine la mezcla y es fácil de limpiar después, debido a que no es poroso. Para cantidades mucho más grandes a 20 g, la mezcla manual es muy tediosa ya que el tamaño normal morteros no puede hacer frente a las grandes cantidades de materiales; la mezcla entonces se debe hacer en lotes. En tales casos, la mezcla mecánica puede ser mejor, utilizando un molino de bolas, y puede durar varias horas.

Material de envase: Para la reacción subsiguiente a temperaturas elevadas, es necesario escoger un material de recipiente adecuado que sea químicamente inerte a los

reactivos bajo las condiciones de calentamiento usados. Los metales nobles, oro y platino, son generalmente adecuados, aunque caros. De los dos, el platino es generalmente mejor, ya que tiene un punto de fusión más alto, $\approx 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, que el oro, $1063\text{ }^{\circ}\text{C}$; también se utilizan aleaciones tales como Au-Pd a veces en lugar de oro puro. Para las reacciones de baja temperatura otros metales pueden ser utilizados, por ejemplo níquel $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$.

Tratamiento térmico: el programador de calefacción a utilizar depende en gran medida de la forma y la reactividad de los reactivos. La atención también puede ser necesaria, en el control de la temperatura o la atmósfera, si los componentes tienen estados de oxidación variables y un cierto estado de oxidación que se desea en la fase de producto.

Análisis: los productos de las reacciones de estado sólido son generalmente en forma de un polvo o una pieza sinterizada, policristalino. Los grandes cristales individuales no se obtienen normalmente mediante este método, aunque cristales hasta $\approx 0,1\text{ mm}$ de tamaño a veces se pueden obtener. La principal técnica para analizar el producto es generalmente difracción de rayos X ya que esta técnica nos dice que fases cristalinas están presentes [4].

1.4.2. 2 Co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico

En reacciones normales de estado sólido, los reactivos se mezclan entre sí de forma manual o mecánica y la velocidad de reacción subsiguiente depende en gran medida del tamaño de partícula de los reactivos, el grado de homogeneización alcanzado en la mezcla y el contacto entre los granos, así como el efecto obvio de la temperatura. Mediante el uso de procedimientos de co-precipitación, a veces es posible lograr un alto grado de homogeneización junto con pequeño tamaño de partícula y de ese modo acelerar la velocidad de reacción. El método no funciona bien en los casos en que:

- a) los dos reactantes presentan una gran solubilidad en agua,
- b) los reactivos no precipitan a la misma velocidad o
- c) soluciones sobresaturadas se producen frecuentemente.

Es a menudo no adecuada para la preparación de alta pureza, con precisión para las fases estequiométricas [6].

1.5 Técnicas de caracterización

Los principales métodos que son utilizados en la caracterización de sólidos inorgánicos se dividen en dos grandes categorías, dependiendo si la sustancia es molecular o no molecular. Si la sustancia es molecular, si esta es sólida, líquida o gaseosa, la identificación usualmente se realiza por la combinación de métodos espectroscópicos y análisis químicos. Si la sustancia es no molecular el método de identificación es la difracción de rayos-X de polvos complementada, cuando es necesario, por análisis químico. Cada sólido cristalino tiene un patrón característico de difracción de rayos-X, la cual puede ser usada como una huella digital para su identificación [15].

1.5.1 Difracción de rayos X

Sin lugar a dudas la técnica más importante y útil en química del estado sólido, es la difracción de rayos-X de polvos, ha estado en uso para la caracterización de huellas dactilares de los materiales cristalinos y para la determinación de las estructuras cristalinas [19].

1.5.1.1. Generación de Rayos-X

El descubrimiento de los rayos-X fue hecho por físico alemán, Wilhelm Röntgen, en 1895 por lo cual fue premiado con el primer premio Nobel en física en 1901. Los beneficios de este descubrimiento en términos de diagnóstico y tratamiento médico, y en investigación molecular y estructura atómica son incalculables. Röntgen fue un hombre con tal integridad que el negó hacer ninguna ganancia financiera de su descubrimiento, creyendo que la investigación científica puede estar a la disposición gratuitamente [14].

Un filamento calentado eléctricamente, usualmente de tungsteno, emite electrones, los cuales son acelerados por una diferencia de potencial alta (20—50kV) y permite el golpe con una tarjeta de metal o ánodo el cual es enfriado con agua (figura 1.14, a). El ánodo emite un espectro continuo “blanco” de radiación-X pero superpuesto estos son cerrados, la intensidad de los picos K_{α} y K_{β} de los rayos-X son representados en la figura 1.14 (b). Las frecuencias de las líneas K_{α} y K_{β} son características del ánodo de metal; las tarjetas de metal más comúnmente usadas en los estudios de cristalografía de rayos-X son el cobre y el molibdeno, los cuales tiene líneas K_{α} de 154.18 y 71.07 pm, respectivamente. Estas líneas ocurren porque el bombardeo de electrones golpea fuera los electrones del orbital K más interno ($n=1$) y produce la creación de vacantes estos son llenados por electrones que descienden de un orbital más arriba. La disminución en energía parece como radiación, los electrones descendiendo al orbital L ($n=2$) da las líneas K_{α} y los electrones del orbital M ($n=3$) dan las líneas K_{β} . Como el número atómico, Z , del ánodo de metal aumenta, las líneas cambian a una longitud de onda corta.

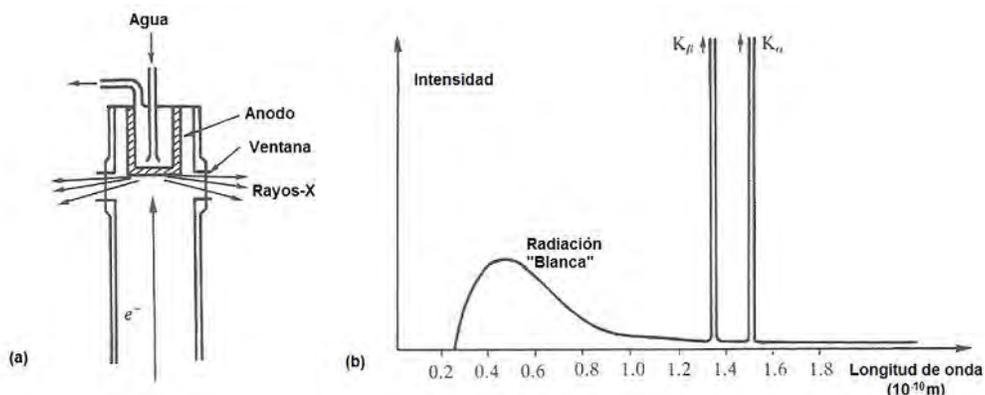


Figura 1.14. a) sección transversal de un tubo de rayos-X, (b) espectro de emisión de los rayos-X.

Normalmente para la difracción de rayos-X, se requiere de una radiación monocromática (una sola longitud de onda o un intervalo muy estrecho de longitud de onda).

Usualmente la línea K_{α} es seleccionada y la línea K_{β} es filtrada fuera por el uso de una lámina de metal delgada de un elemento (Z-1) adyacente en la tabla periódica; así, los filtros de níquel son efectivos para las líneas K_{β} del cobre, y el niobio es utilizado para el molibdeno. Un haz monocromático de rayos-X puede también ser seleccionado por la difracción del haz de un plano de un monocristal, normalmente grafito [5].

1.5.1.2. La ley de Bragg

Por 1912, la naturaleza de los rayos-X como partículas u ondas estuvo sin resolver; una demostración de los efectos de la difracción de rayos-X fue necesaria para demostrar su naturaleza de onda. Este fue eventualmente archivado por Max Von Laue usando un cristal de sulfato de cobre como difracción de rejilla, trabajo por el cual ganó el premio Nobel de física en 1914.

Este descubrimiento fue inmediatamente notado por W. L. y W. L. Bragg (padre e hijo), y ellos comenzaron a experimentar con el uso de difracción de rayos-X en cristales como una forma para determinar su estructura. En 1913 ellos determinaron primero la estructura del cristal de NaCl, y ellos fueron determinando muchas estructuras entre estas la de KCl, ZnS, CaF_2 , CaCO_3 , y la del diamante. W. L. (Lawrence) Bragg noto que la difracción de rayos-X se comportaba como una reflexión de los planos de átomos dentro del cristal y esto solo en una orientación específica del cristal con respecto a la fuente y al detector los rayos-X que son difractados por los planos. Esto no es como la reflexión de la luz en un espejo este requiere que el ángulo incidente sea igual ángulo de reflexión, y esto es posible para todos los ángulos. Con la difracción de rayos-X la reflexión solo ocurre cuando las condiciones para las interferencias constructivas son cumplidas [19].

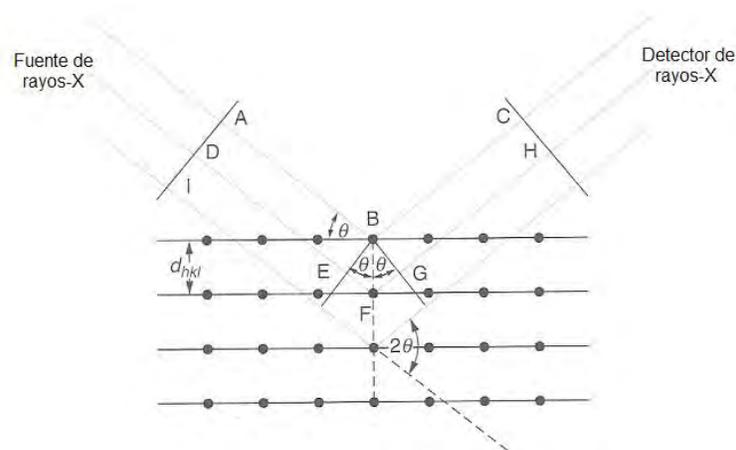


Figura 1.15. Reflexión de Bragg para el plano del set de un cristal con un espaciamiento d_{hkl} .

La figura 1.15 ilustra las condiciones de Bragg para la reflexión de rayos X para un cristal. El arreglo de puntos negros en el diagrama representa una sección dentro de un cristal y las líneas juntan los puntos marcan un set de planos paralelos los cuales Miller nombro hkl y el espaciamiento interplanar d_{hkl} . Un haz paralelo de rayos X monocromático

ADI es incidente por el plano en un ángulo θ_{hkl} . El rayo A es dispersado por un átomo en B y el rayo en D es dispersado por el átomo en F. Para los haces reflejados emerger como un solo haz de una intensidad razonable, ello debe de reforzar, o llegar en fase unos a otros. Esto se conoce como interferencia constructiva, y para que ésta tenga lugar, las longitudes de trayectoria de los haces que interfieren deberá diferir en un número entero de longitudes de onda. Si BE y BG son trazados en ángulo recto respecto al haz, la diferencia en la longitud de trayectoria entre los dos haces está dado por:

$$\text{diferencia en la longitud de trayectoria} = EF + EG$$

Pero

$$EF = FG = d_{hkl} \text{ sen}\theta_{hkl}$$

$$\text{diferencia en la longitud de trayectoria} = d_{hkl} \text{ sen}\theta_{hkl}$$

Esto debe de ser igual para un número integral, n, de longitudes de onda. Si la longitud de onda de los rayos X es λ , entonces

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen}\theta_{hkl}$$

Esta es conocida como la ecuación de Bragg, y es relativo al espaciamiento entre los planos del cristal, d_{hkl} , contra el particular ángulo de Bragg, θ_{hkl} en que la reflexiones del plano son observados (el subíndice hkl es suprimido para el ángulo de Bragg θ sin ninguna ambigüedad como el ángulo es único para cada set de planos).

Cuando $n=1$, la reflexión es llamada de primer orden, y cuando $n=2$ las reflexiones son de segundo orden y así sucesivamente. No obstante, para la ecuación de Bragg del segundo orden de reflexión de un set de planos hkl es:

$$2\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen}\theta_{hkl}$$

Que puede ser reescrito como

$$\lambda = 2 \frac{d_{hkl}}{2} \text{ sen}\theta_{hkl}$$

La ecuación anterior representa una reflexión de primer orden para un set de planos con un espaciamiento interplanar $\frac{d_{hkl}}{2}$, el set de planos con un espaciamiento interplanar $\frac{d_{hkl}}{2}$ como Miller indica $2h \ 2k \ 2l$. Por lo tanto, la reflexión de segundo orden para hkl es indistinguible para la de primer orden $2h \ 2k \ 2l$, y la ecuación de Bragg puede ser escrita de forma más simple como [5]:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen}\theta_{hkl}$$

1.5.1.3. Difracción de rayos-X experimental

Cuando reducimos los principios básicos, la difracción de rayos X experimental, requiere de una fuente de rayos X, la muestra bajo investigación y un detector recoge los rayos X difractados. Dentro de este amplio marco son tres variables que rigen las diferentes técnicas de rayos X (figura 1.16):

- Radiación: monocromático o de λ variable;
- Muestra: monocristal, polvos o una pieza sólida,
- Detector: contador de radiación o película fotográfica.

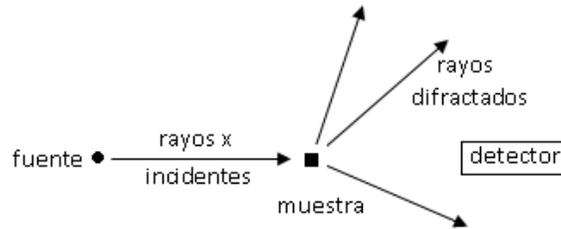


Figura 1.16. La difracción de rayos X experimental.

Longitud de onda	Muestra	Detector	Método
Fija	Polvos	Contador	Difractómetro
		Película	
Variable	Mono cristal	Película	
		Contador	Difractómetro automático
Variable	Pieza solida	Película	Laue

Figura 1.17. Las diferentes técnicas de difracción de rayos-X.

Resumiendo las técnicas más importantes se muestran en la figura 1. 17. Con la excepción del método de Laue, el cual es usado exclusivamente por metalúrgicos y no es discutido aquí, la radiación monocromática es casi siempre usada [4].

La intensidad de la difracción depende de los detalles de la estructura cristalina y de las identidades de los átomos. Hay dos técnicas de rayos X principales: el método de polvos, en el cual los materiales bajo estudio se encuentran en forma policristalina, consistente en miles de cristales cuya dimensión es de unos cuantos micrómetros o menos, y la difracción de un monocristal en la que el compuesto está disponible como un solo cristal cuyas dimensiones corresponden a varias decenas de micrómetros o más [18].

1.5.1.4. Difracción de Polvos (Patrón de difracción de polvos)

Un grupo de polvo de cristales finos contiene un número muy grande de pequeños cristales, los cuales están orientados aleatoriamente uno con otro. Si dicha muestra se coloca en el camino de un haz monocromático de rayos X, la difracción se producirá a partir de los planos en los cristales que resultan estar orientados en el ángulo correcto que cumple la condición de Bragg. Los haces difractados hacen un ángulo de 2θ con el haz incidente. Porque los cristales pueden encontrarse en todas las direcciones mientras todavía mantiene la condición de Bragg. Las reflexiones encontradas en la superficie de conos cuyos semiángulos de vértice son iguales al ángulo de deflexión 2θ , figura 1.18 (a).

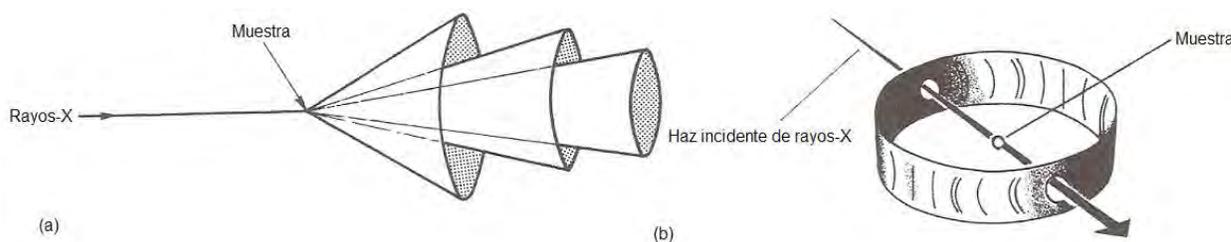


Figura 1.18. (a) Conos producidos por la difracción de polvos experimental, (b) arreglo experimental para una fotografía de Debye-Scherrer.

En el método fotográfico de Debye-Scherrer, una faja de película es envuelta alrededor dentro de la cámara de rayos X, figura 1.18 (b), con un agujero para permitir que el haz incidente colimado y un tope de haz para adsorber el haz no difractado. La muestra es rotada para producir tantos planos sean posibles en la condición de difracción, y los conos son grabados como arcos sobre la película. Usando los radios de la cámara y las distancias a lo largo de la película desde el centro, al ángulo de Bragg 2θ , y en consecuencia el espaciamiento d_{hkl} para cada reflexión puede ser calculada [19].

La colección de patrones de difracción ahora casi siempre se realiza por difractómetros automáticos, figura 1.19 (a). Usando un centelleo o un detector CCD para grabar el ángulo e intensidades de los haces difractados, los cuales son trazados como intensidad contra 2θ , figura 1.19 (b). La resolución obtenida usando un difractómetro es mejor que una fotografía como la muestra actúa como un espejo ayudando al reenfoque del haz de rayos X. Los datos, ambos posición e intensidad, son medidos con facilidad y son almacenados en una computadora para su análisis.

La dificultad en el método de polvos se encuentra en decidir cuál plano es responsable por cada reflexión; esto es conocido como “índice de reflexión” (por ejemplo asignar el índice correcto hkl para cada reflexión). Aunque esto es a veces posible para un compuesto simple en sistemas de simetría alta [5].

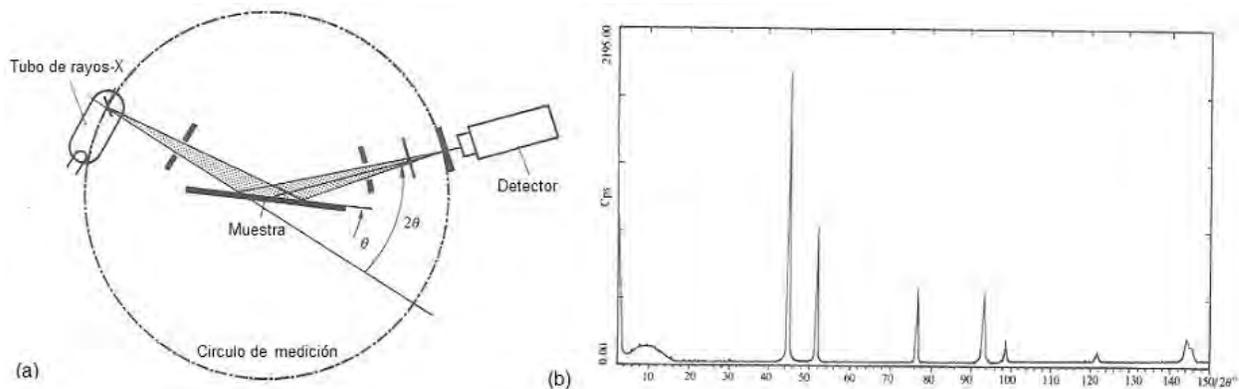


Figura 1.19. (a) Diagrama de un difractor de polvos, (b) patrón de difracción de polvos de Ni.

1.5.1.6. Tamaño de Partícula

Conforme el tamaño de los cristales disminuye, el ancho de los picos de difracción aumenta. A ambos lados del ángulo de Bragg, el haz difractado interfiere destructivamente y esperamos observar un pico estrecho. Sin embargo, las interferencias destructivas es el resultado de la sumatoria de todos los haces difractados, y cercanamente al ángulo de Bragg toma la difracción de demasiados planos para producir una interferencia destructiva completa. En los cristales pequeños los planos existentes no son suficientes para producir una interferencia destructiva completa y por eso se observa un pico amplio.

La fórmula de Debye-Scherrer permite calcular el tamaño del cristal a partir del ancho del pico:

$$T = \frac{C\lambda}{B \cos\theta}$$

Donde T es el tamaño de partícula, λ es la longitud de onda de los rayos X (T y λ tienen las mismas unidades), θ es el ángulo de Bragg, y B es el ancho completo de la mitad del máximo (FWHM por sus siglas en inglés full-width at half-maximum) corregido por la ampliación instrumental. Una muy buena muestra con un pico difracción en una posición similar para la muestra es escogida y esta tiene una medición de la ampliación de dos efectos instrumentales.

Este método es particularmente útil para cristales como la plata con un plano distintivo (111) la medición del ancho de los planos en esta reflexión dan el espesor de los cristales perpendiculares en estos planos.

Esta es una característica común para la reacción en estado sólido las mezclas de reacción se convierten en más cristales mediante el calor y estas son evidenciadas en la difracción de rayos X [19].

1.5.2 Espectroscopia de absorción

Los métodos espectroscópicos de absorción de radiación electromagnética que exhibe una molécula o material a una frecuencia característica a la energía de transición existente entre diferentes niveles de energía vibracional o electrónica. La intensidad está relacionada con la probabilidad de que la transición ocurra, lo cual a su vez está determinado por las reglas de simetría. La figura 1.20 muestra una relación entre la región del espectro electromagnético y las técnicas espectroscópicas asociadas a cada región [4].

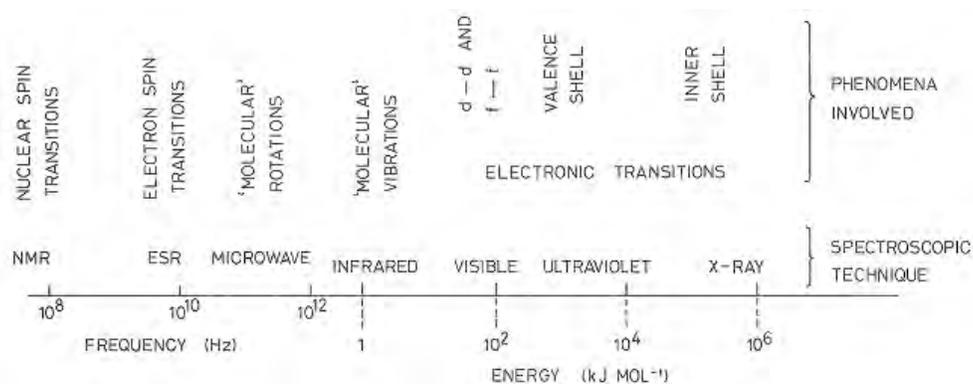


Figura 1.20. Principales regiones del espectro electromagnético y técnicas espectroscópicas asociadas.

1.5.2.1. Espectroscopia de ultravioleta-visible

La espectroscopia de ultravioleta-visible (espectroscopia de UV-visible) consiste en la observación de la absorción de radiación electromagnética en las regiones del visible y ultravioleta (UV) del espectro. En ocasiones se le conoce como espectroscopia electrónica para que la energía se utilice para excitar especies a niveles de energía más altos. La espectroscopia de UV-visible se encuentra entre las técnicas más utilizadas para estudiar compuestos inorgánicos y sus reacciones [17].

La radiación electromagnética se puede ordenar en un espectro que se extiende desde ondas de frecuencias muy elevadas (longitudes de onda pequeñas; rayos gamma) hasta frecuencias muy bajas (longitudes de onda altas; ondas de radio). La luz UV-visible es sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, visible (780-380nm); UV (380-200nm).

Esta radiación puede ser emitida por sustancias bajo condiciones de gran excitación, como por ejemplo, altas temperaturas o descargas eléctricas. La radiación electromagnética al incidir sobre la materia puede sufrir los siguientes procesos (figura 1.21):

- I. Absorción
- II. Transmisión
- III. Reflexión
- IV. Refracción
- V. Dispersión

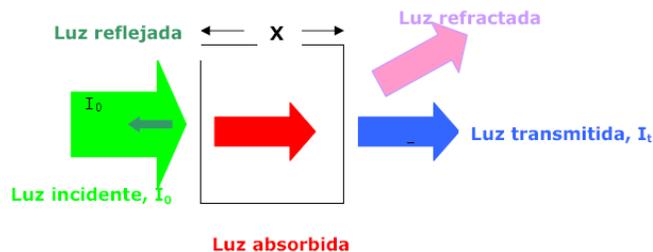


Figura 1.21. Proceso de la absorción UV-Vis.

Para que la radiación electromagnética incidente, interactúe con la materia tiene que tener una λ del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región del ultravioleta ($\approx 1-400\text{nm}$) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas. La figura 1.22 muestra el espectro electromagnético [11].

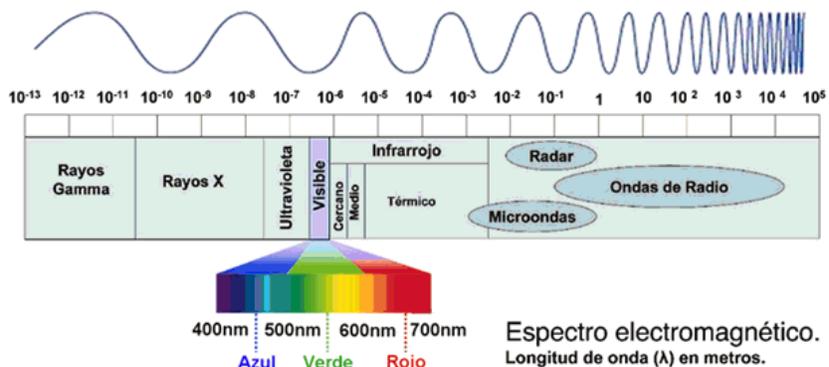


Figura 1.22. Espectro electromagnético.

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion, pasando esta al estado excitado, el resto de radiación es transmitida [19].

1.5.2.2. Ley de Lambert-Beer

Es el resumen de dos leyes que permiten relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el espesor del medio. Se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación.

Si existe un haz de luz monocromática, " I_0 ", que pasa a través de un material de espesor, ' l ', la disminución de la intensidad de luz transmitida, " I_t ", será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, " c ".

$$I = I_0 e^{-\epsilon I c}$$

El factor de proporcionalidad, “ ϵ ”, se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

Tomando logaritmos y reorganizando la ecuación se tiene:

$$\log I_0 / I = \epsilon I c$$

Donde $\log I_0 / I$ se denomina absorbancia (A).

Si se tiene una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía como se muestra en la figura 1.23 [11].

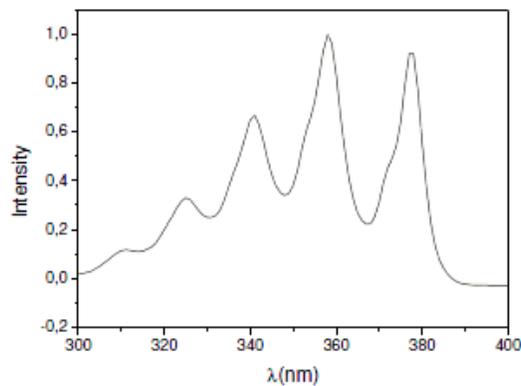


Figura 1.23. Espectro de absorbancia.

1.5.3 Magnetometría

La técnica de magnetometría aprovecha la propiedad que poseen algunos materiales de adquirir un momento magnético neto. La capacidad de adquirir esta magnetización depende del tipo de material.

- Diamagnético.
- Paramagnético.
- Ferromagnético.

La técnica de magnetometría permite conocer las propiedades magnéticas de un material. Entre ellas tenemos:

- Magnetización de saturación (M_s)
- Magnetización de remanencia (M_r)
- Susceptibilidad magnética para campos bajos ($\chi_l f$)
- Susceptibilidad magnética para campos altos ($\chi_h f$)
- Cohercividad (H_c).

Estas propiedades son calculadas estadísticamente mediante el análisis de los datos que proporciona el magnetómetro de muestra vibrante VSM (Vibrating Sample Magnetometer) [19].

1.5.3.1. Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)

Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (M vs. H). El instrumento de medición más comúnmente usado para la determinación de curvas M vs. H (lazo de histéresis) es el Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer) que desde su invención en 1956, se ha convertido en una las técnicas más usadas tanto en laboratorios de investigación básica como en ambientes de producción, dada su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales como función del campo magnético externo, la temperatura y el tiempo.

Las técnicas de caracterización magnética se puede dividir principalmente en dos tipos: medición de la fuerza sobre un material en un campo magnético y medición de inducción magnética en la vecindad de la muestra. Aunque por muchos años se han usado las técnicas de fuerza en los laboratorios, siendo la balanza de Faraday la más representativa; dichas técnicas dificultan la observación de la magnetización en un campo verdaderamente uniforme debido a que el gradiente del campo es esencial para la producción de la fuerza. Además dichas técnicas no son fácilmente adaptables a rutinas de medición de magnetización versus campo aplicado. Todas las técnicas de inducción involucran la medición de un voltaje inducido en una bobina por un cambio de flujo ocasionado por la variación del campo magnético aplicado, la posición de la bobina, o la posición de la muestra. El VSM es la técnica de inducción que por su fácil implementación en laboratorios, su gran adaptabilidad a rutinas de automatización, y su alta sensibilidad, ha sido catalogado como “el más popular de los equipos de caracterización magnética en las últimas décadas” [26].

Un magnetómetro de muestra vibrante mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. Éste sobresale por su versatilidad, sencillez, permitiendo la obtención de resultados precisos y confiables, además es de bajo costo. Su operación se basa en la ley de inducción de Lenz. El movimiento de la muestra se puede realizar a través de un transductor Mössbauer que permite el control de las vibraciones mecánicas de la muestra, de su amplitud y de su frecuencia por retroalimentación a un controlador PID. La sensibilidad del magnetómetro es suficiente para detectar una variación mínima en el momento magnético de 5×10^{-4} emu. La figura 1.24 muestra un gráfico típico de una medición magnética en un VSM.

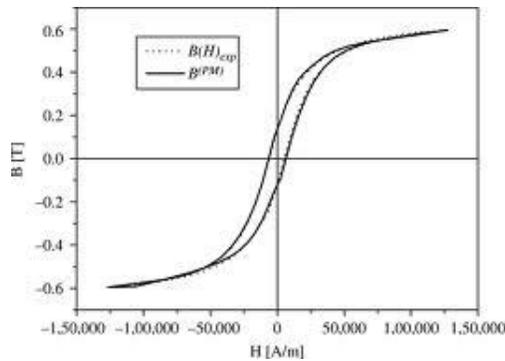


Figura 1.24. Representación grafica de una medición magnética.

El principio de funcionamiento del VSM es la Ley Inducción de Faraday, la cual nos dice que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y por ende nos brinda información acerca del campo magnético. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán [30].

1.5.4. Microscopia Electrónica

La microscopia electrónica es ampliamente usada en la caracterización de sólidos para el estudio de estructura, morfología, y tamaño de partícula, para examinar defectos y determinar la distribución de los elementos. El principio de la microscopia electrónica es similar al de la microscopia óptica. El haz de electrones es producido por el calentamiento de un filamento de tungsteno, y enfocado por un campo magnético en un alto vacío (el vacío previene la interacción del haz con alguna partícula extraña en la atmosfera). Es muy corta la longitud de onda de los electrones que permiten la resolución por debajo de 0.1nm [4].

1.5.4.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En esta técnica, los electrones desde un haz enfocado son rastreados a través de la superficie de la muestra. Los electrones reflejados por la superficie de la muestra y los electrones secundarios emitidos son detectados para dar un mapa topográfico de la superficie de las muestras tales como catalizadores, minerales, y polímeros. Este es útil para observar el tamaño de partícula, morfología del cristal, dominios magnéticos, y defectos de la superficie figura 1.25. Un amplio campo de magnificación puede ser usado, el mejor conseguido se encuentra alrededor de 2nm. Las muestras pueden necesitar estar cubiertas con oro o grafito para detener la carga constructiva en la superficie [19].



Figura 1.25. SEM mostrando un cristal de VSbO.

1.5.4.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la TEM (por su siglas en inglés Transmission Electronic Microscopy) una muestra fina (200 nm) es usada y sometida a una alta energía, una alta intensidad de haz de electrones; el cual pasa a través de la muestra estos son detectados formando una proyección de dos dimensiones de la muestra figura 1.26 (a). Los electrones pueden ser elásticamente o inelásticamente dispersados. El instrumento puede ser operado para seleccionar uno u otro el haz directo (imagen de campo claro) o el haz difractado (imagen de campo oscuro). En instrumentos de alta resolución algunas veces llamado microscopia electrónica de alta resolución HREM (High Resolution Electron Microscopy) un campo con un potencial muy alto (arriba de 10^6V) acelera los electrones, incrementando con ello el momentum para dar una longitud de onda muy corta. Porque los electrones pasan a través de la muestra, el volumen de la estructura es mostrado en la imágenes TEM/HREM, y esto puede detectar los defectos del cristal tales como límites de fase, corte de plano, y demás, figura 1.26 (b). Dependiendo del instrumento, una resolución de 0.5nm puede ser lograda [4].



(a)



(b)

Figura 1.26. (a) TEM mostrando catalizador bimetalico Pt/Cr (b) HREM mostrando el tamaño de los atomos de cristales de Si.

Capítulo II. Trabajo Experimental

En este capítulo se presentan los detalles empleados en la síntesis de los compuestos de BiFeO_3 , BiCrO_3 , BiCoO_3 y BiMnO_3 , los cuales se obtuvieron usando el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico y, en algunos casos se utilizó también el método de reacción en estado sólido, conocido también como método cerámico. Los reactivos utilizados en todas las síntesis, fueron de marca Sigma-Aldrich de alta pureza.

Los siguientes diagramas (figura 2.1.) resumen la parte experimental tanto en la síntesis de los compuestos, así como como las técnicas de caracterización empleadas y para que se realizaron.

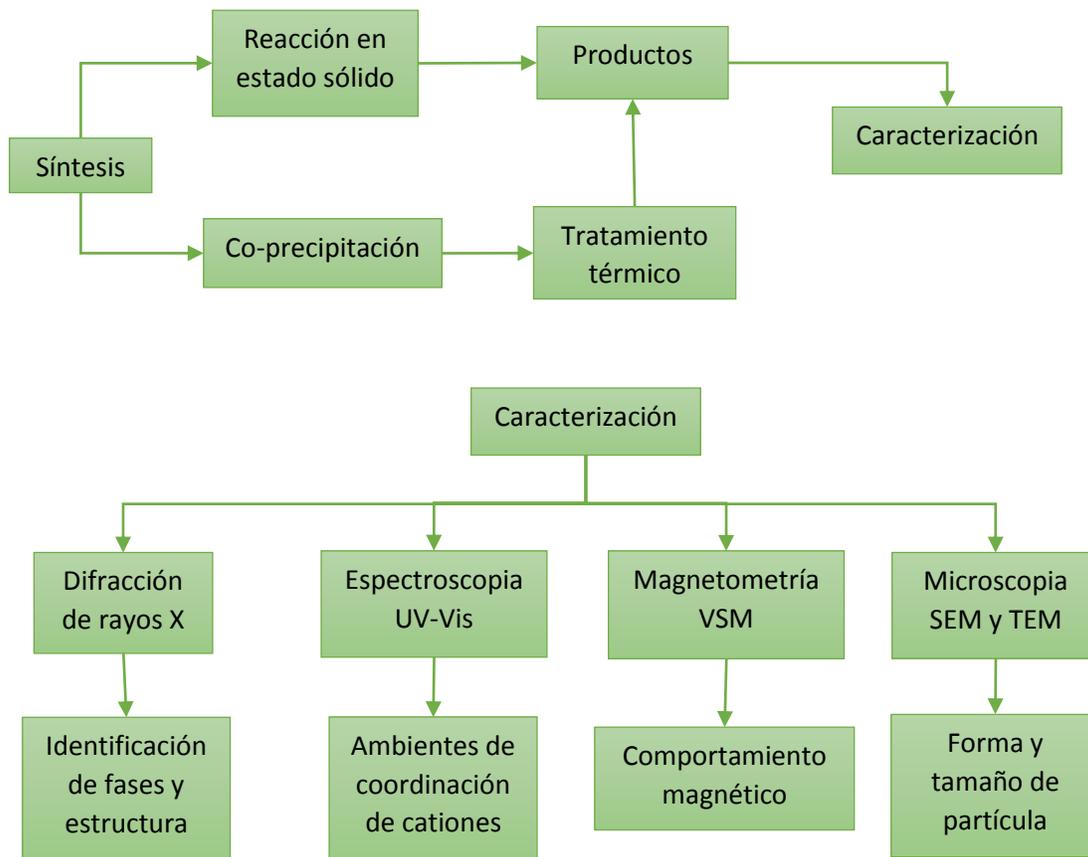


Figura 2.1. En la parte superior se observa los pasos seguidos durante la síntesis y en la parte inferior las técnicas de caracterización empleadas.

A manera de ejemplo se propone el diagrama de bloques para la síntesis de BiCrO_3 , en la Figura 2.2.

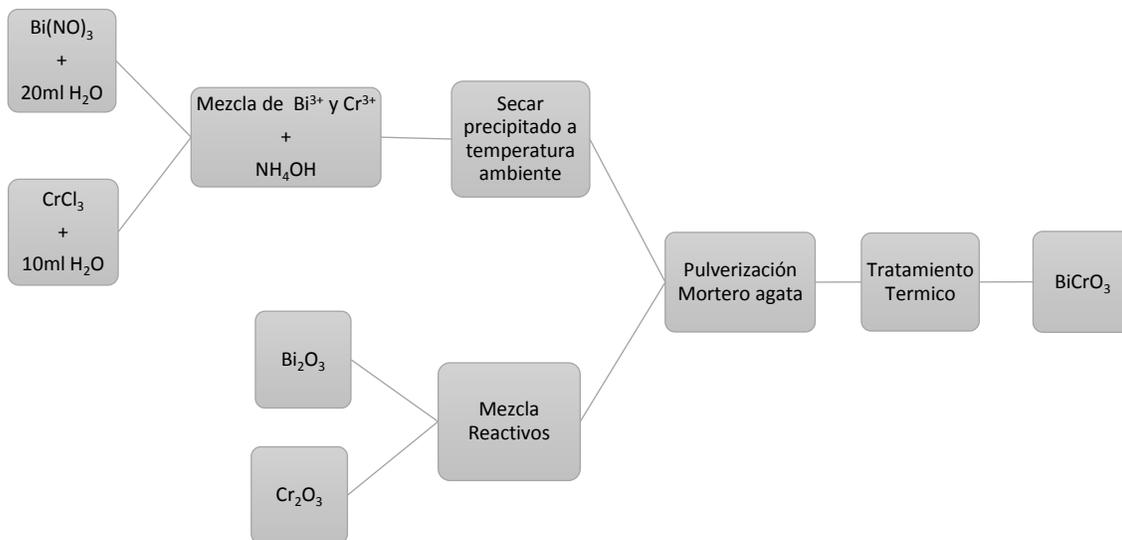
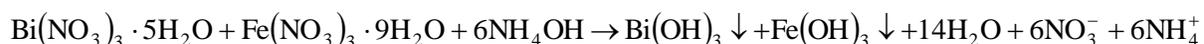


Figura 2.2. Diagrama de bloques para la síntesis de BiCrO₃ por el método de síntesis de co-precipitación (parte superior) y el método cerámico (parte inferior).

2.1. Síntesis del óxido de bismuto-hierro (BiFeO₃)

Para la obtención de este óxido cerámico, se partió de la siguiente reacción química, agregando hidróxido de amonio, NH₄OH 1M como agente precipitante.



Se prepararon cantidades estequiométricas para obtener 2 g de producto, en todos los casos, todos los cálculos estequiométricos aparecen en el Apéndice 2.

Se disolvieron 3.1446 g de Bi (NO₃)₃·5H₂O y 2.6226g de Fe (NO₃)₃·9H₂O en 30 ml de agua destilada en un vaso de precipitados; se agregó NH₄OH 1M hasta observar la formación de un precipitado de color rojizo a un pH= 8 (imagen izquierda figura2.2). Una vez formado el precipitado se lavó dos veces con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente por 10 días.

Ya seco el polvo se pulverizó en un mortero de ágata y se colocó dentro de un crisol y se llevó a temperaturas de 400, 600, 700 y 800°C (imagen derecha figura 2.3) por dos horas en cada temperatura; con la finalidad de determinar la temperatura de síntesis. La reacción química se llevó a cabo a una temperatura de 600°C por 2 horas y es la siguiente:

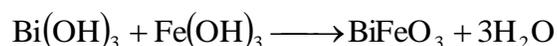
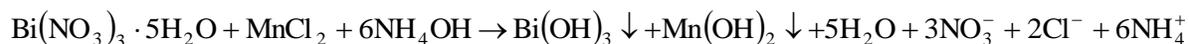


Figura 2.3. Precipitado después de agregar NH_4OH (izquierda), precipitado después de el tratamiento térmico a 600°C (derecha).

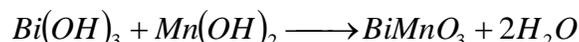
2.2. Síntesis del óxido de bismuto y manganeso (BiMnO_3)

Para la obtención del óxido de bismuto y manganeso, el procedimiento es igual que en el caso anterior, las reacciones químicas propuestas son:



Se pesaron 1.5688g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0.4139g de MnCl_2 los cuales fueron disueltos en 30ml de agua destilada; se adiciono NH_4OH 1M hasta observar la formación de un precipitado y un pH= 9. Y se dejó secar por una semana en un vidrio de reloj.

El precipitado ya seco se llevó a temperaturas de 400, 600, 700, 800 y 900°C dentro de la mufla (figura 2.4); con la finalidad de determinar la temperatura de síntesis. El tiempo del tratamiento térmico fue de dos horas. La reacción química propuesta es:



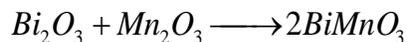
El Mn^{2+} pasa a Mn^{3+} a temperaturas arriba de 500°C en presencia de O_2 .



Figura 2.4. Precipitado después del tratamiento térmico a 900°C .

2.3. Síntesis del óxido de bismuto y manganeso (BiMnO_3) por el método cerámico

Para la obtención del óxido de bismuto y manganeso se partió de la siguiente reacción química:



Se pesaron 1.5764g de Bi_2O_3 y 0.5623g de Mn_2O_3 los reactivos son mezclados y pulverizados por aproximadamente 20 minutos dentro de un mortero de ágata (imagen izquierda figura 2.5). Posteriormente fue colocado dentro de un crisol y se le aplicaron temperaturas de 400, 600, 800 y 900°C por dos horas a cada temperatura (imagen derecha figura 2.4).



Figura 2.5. Pulverización de reactivos en el mortero (izquierda), y posterior tratamiento térmico a 900°C (derecha).

2.4. Síntesis del óxido de bismuto y cromo (BiCrO_3)

Para la obtención del óxido de bismuto cromo se partió de la siguiente reacción química:



Se pesaron 3.1787g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 1.7711g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y fueron colocados dentro de un vaso de precipitados, donde fueron disueltos con 30ml de agua destilada. Se agregó NH_4OH 1M hasta observar la formación de precipitado a un valor de $\text{pH}=8$ (imagen izquierda figura 2.5), se lavó dos veces con agua destilada y se secó a temperatura ambiente por 6 días en un vidrio de reloj. Ya seco el precipitado es removido del vidrio de reloj y colocado en el mortero de ágata para pulverizarlo.

Posteriormente la muestra se coloca dentro un crisol y se lleva una temperatura de 400, 500, 700, 800, 850 y 900°C dentro de la mufla (imagen derecha figura 2.6) por un tiempo de dos horas. La reacción química propuesta es:

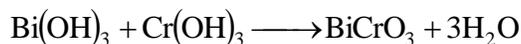
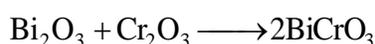




Figura 2.6. Precipitado al agregar NH_4OH (izquierda) y precipitado después del tratamiento térmico a 900°C (derecha).

2.5. Síntesis del óxido de bismuto (BiCrO_3) por el método cerámico

Para la obtención del óxido de bismuto cromo por el método cerámico se partió de la siguiente reacción química:



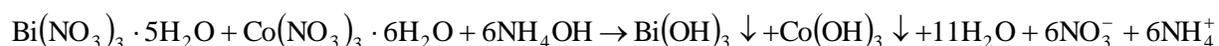
Se pesaron 1.5764g de Bi_2O_3 y 0.5623g de Cr_2O_3 , los cuales fueron colocados dentro del mortero de ágata en donde fueron mezclados y pulverizado por aproximadamente 20 minutos. Posteriormente fue colocado dentro de un crisol y se llevó a una temperatura de 400, 600, 700, 800 y 900°C dentro de la mufla por dos horas (figura 2.7).



Figura 2.7. Óxidos de Bi (III) y Cr (III) después del tratamiento térmico a 900°C .

2.6 Síntesis del óxido de bismuto y cobalto (BiCoO_3)

Para la obtención del óxido de bismuto cobalto se realizó por el método de co-precipitación. La reacción planteada para esta síntesis es la siguiente:



Para esta síntesis se pesaron 3.0584g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 1.8902g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ los cuales se colocaron en un vaso de precipitados y fueron disueltos en 30ml de agua destilada. Después de esto a la mezcla se le adiciona NH_4OH 1M hasta observar la formación de precipitados que fue a un $\text{pH}=8$ (imagen izquierda figura 2.8). Colocando posteriormente el precipitado en un vidrio dejándolo secar por 7 días a temperatura ambiente.

Ya seco el precipitado se colca dentro de un crisol y es llevado a la mufla en donde se elevó la temperatura a 400, 500, 600, 700 y 800°C por dos horas aproximadamente (imagen derecha figura 2.7). La reacción propuesta es la siguiente:

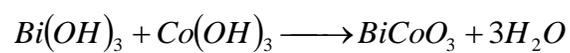


Figura 2.8. Precipitado al agregar NH_4OH (izquierda) y precipitado posterior al tratamiento térmico a 600°C (derecha).

Capítulo III. Resultados y discusión

En este capítulo se encuentran los resultados de las técnicas de caracterización (difracción de rayos-X de polvos, espectroscopia de absorción UV-Visible, curva de histéresis de comportamiento magnético, TEM y SEM) y que fueron empleados en compuestos obtenidos los cuales son: BiFeO_3 , BiCrO_3 , $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ y $\text{Bi}_{25}\text{CoO}_{75}$). Así como también la discusión sobre la interpretación de dichos resultados obtenidos.

Los resultados se obtuvieron de las siguientes formas: para identificación de fases se realizó en un difracto-metro de marca Siemens modelo D5000 operado a 30V y 20mA, con longitud de onda K_α de Cu de 1.5406\AA , para los espectros de absorción se obtuvieron un espectrofotómetro UV-Visible de marca Ocean Optics. Así como también las mediciones magnéticas se llevaron a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante MPMS Quantum Design Magnetometer. Por ultimo para obtener las imágenes de microscopia electrónica de transmisión y de barrido se obtuvieron de un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL Modelo 2010 FasTEM y un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM5900 LV respectivamente.

3.1 Identificación de fases cristalinas

En la figura 3.1 se muestra el patrón de difracción de la muestra BiFeO_3 obtenido por el método de co-precipitación y tratamiento térmico a 600°C por dos horas.

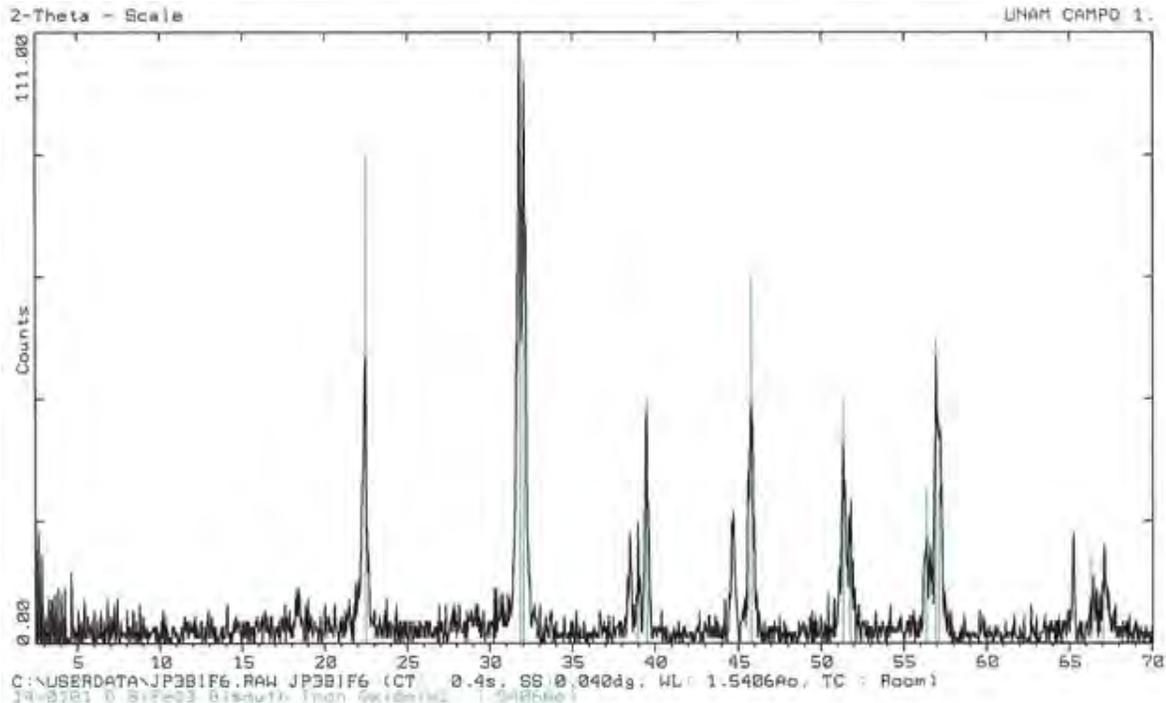


Figura 3.1 Patrón de difracción de BiFeO_3 a 600°C .

En el patrón de difracción de la figura 3.1 se identifica una sola fase cristalina de BiFeO_3 con el número de tarjeta 14-0101 del JCPDS-ICDF que corresponde a una estructura

crystalina romboédrica, con grupo espacial R3c y con parámetros de red de $a = b = c = 3.958$ Å. Sin embargo aparecen dos reflexiones de mínima intensidad ubicadas en 44° y 66° a las cuales no fue posible asignarles una fase cristalina.

De acuerdo a la tabla de radios iónicos de Shannon – Prewitt y al factor de tolerancia de Goldschmidt de esta estructura es de 0.8225 (ver cálculos en Anexo 1). Para estructura cúbica este valor debe ser aproximadamente de 1.0, como es de 0.8225 se justifica la estructura romboédrica que corresponde a una estructura cúbica distorsionada. La figura 3.2 muestra la celda unitaria del BiFeO_3 .

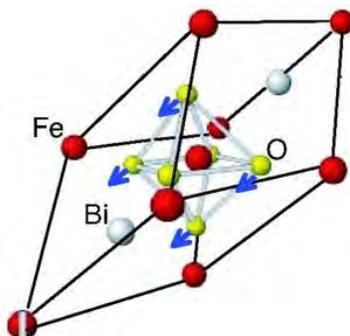


Figura 3.2. Estructura cristalina del BiFeO_3 .

El tamaño de partícula de este óxido resultó ser de 36.25 nm de acuerdo a la ecuación de Scherrer. Los cálculos aparecen en el Apéndice 3.

La figura 3.3 muestra el patrón de difracción de la muestra BiMnO_3 sintetizada por el mismo método con un tratamiento térmico de 900°C por dos horas.

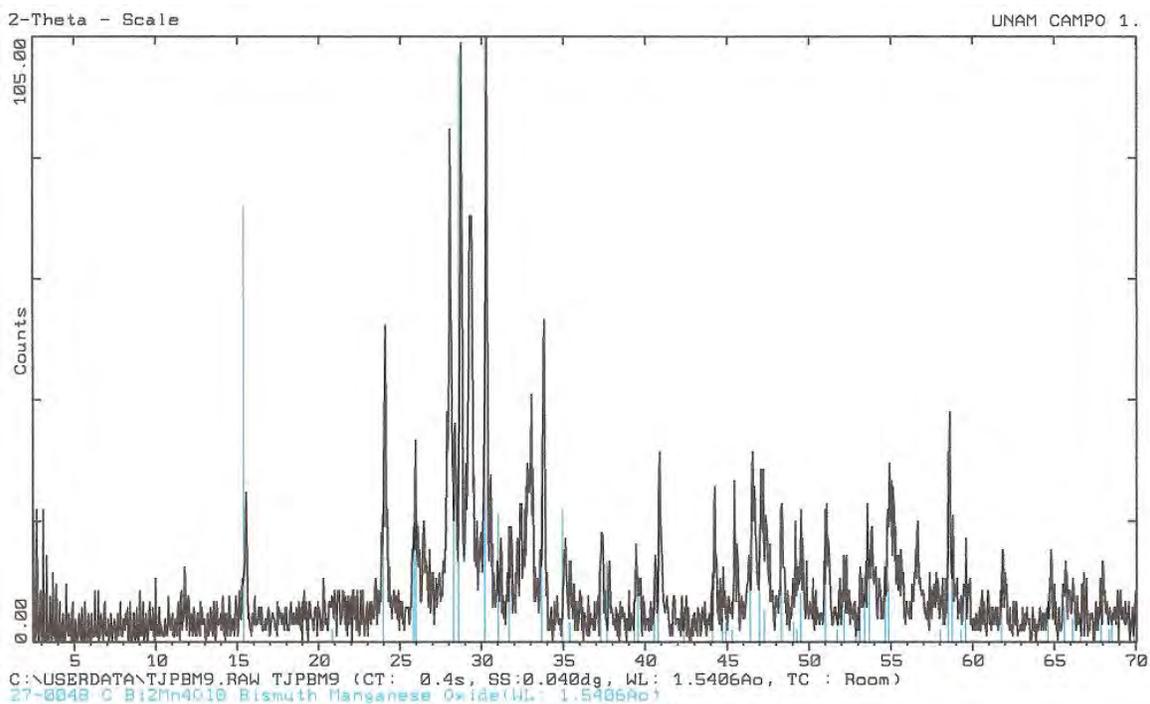


Figura 3.3. Patrón de difracción de BiMnO_3 por el método de co-precipitación a 900°C .

En el patrón de difracción (figura 3.3) obtenido se observa una fase cristalina pero no de BiMnO_3 , esta fase corresponde a otro óxido de bismuto y manganeso $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, que es identificado con el número de tarjeta 27-0048 del JCPDS-ICDD que corresponde a una estructura cristalina ortorrómbica, con parámetros de red $a=7.540$, $b=8.534$ y $c=5.766$.

El ion Mn^{3+} a 900°C empieza a oxidarse a Mn^{4+} , en el compuesto obtenido aparecen estos dos estados de oxidación.

La figura 3.4 muestra el patrón de difracción de la muestra BiMnO_3 sintetizada por el método cerámico con un tratamiento térmico de 900°C por dos horas.

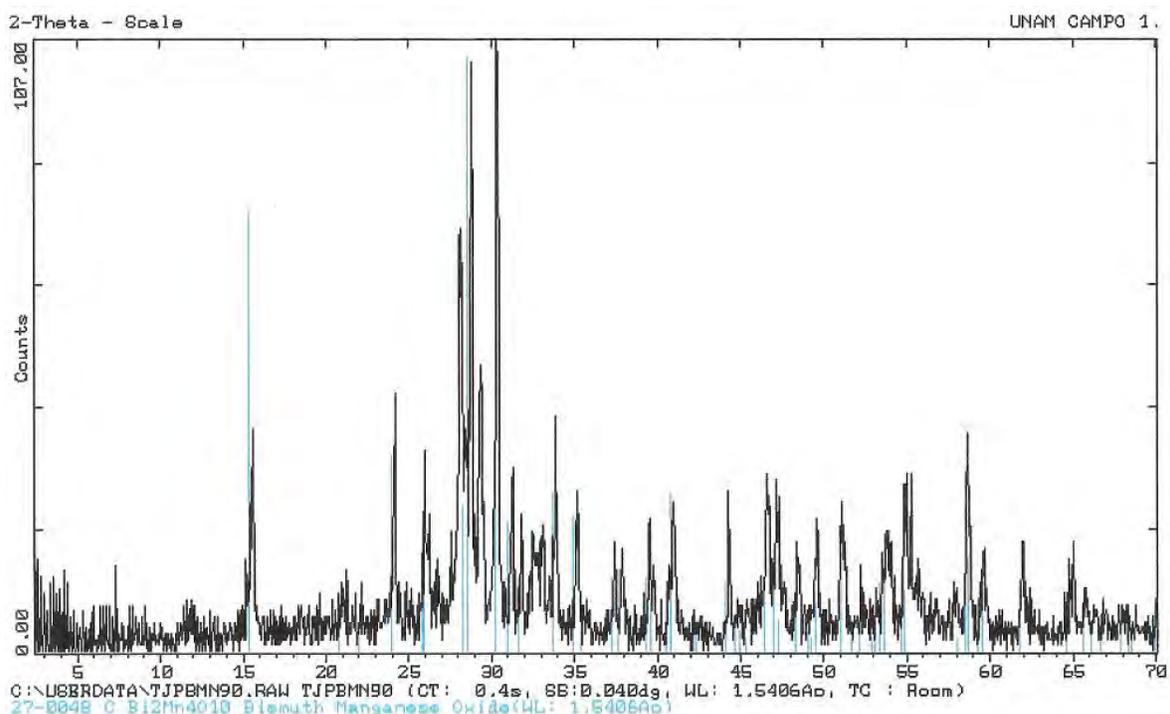


Figura 3.4. Patrón de difracción de BiMnO_3 por el método cerámico a 900°C .

En el patrón de difracción (figura 3.4) obtenido se observa una fase cristalina que no corresponde al BiMnO_3 , esta fase corresponde a otro óxido de bismuto y manganeso, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, que es identificado con el número de tarjeta 27-0048 del JCPDS-ICDD que corresponde a una estructura cristalina ortorrómbica, con parámetros de red $a=7.540$, $b=8.534$ y $c=5.766$, el cual corresponde a la misma fase observada en el proceso anterior.

El sistema BiMnO_3 no fue posible obtenerlo con ninguno de los métodos de síntesis empleados.

De acuerdo a la tabla de radios iónicos de Shannon – Prewitt y al factor de tolerancia de Goldschmidt de esta estructura es de 0.8142. Para estructura cúbica como se menciona anteriormente, el parámetro de tolerancia debe estar entre 0.9-1.0, como es de 0.8225 se justifica la estructura ortorrómbica del compuesto obtenido que para ambos rutas de síntesis es el mismo.

El tamaño de partícula de este óxido resultó ser de 61.934nmde acuerdo a la ecuación de Scherrer.

La figura 3.5 muestra el patrón de difracción de la muestra BiCrO_3 sintetizada por el mismo método y tratamiento térmico de 900°C por 2 horas.

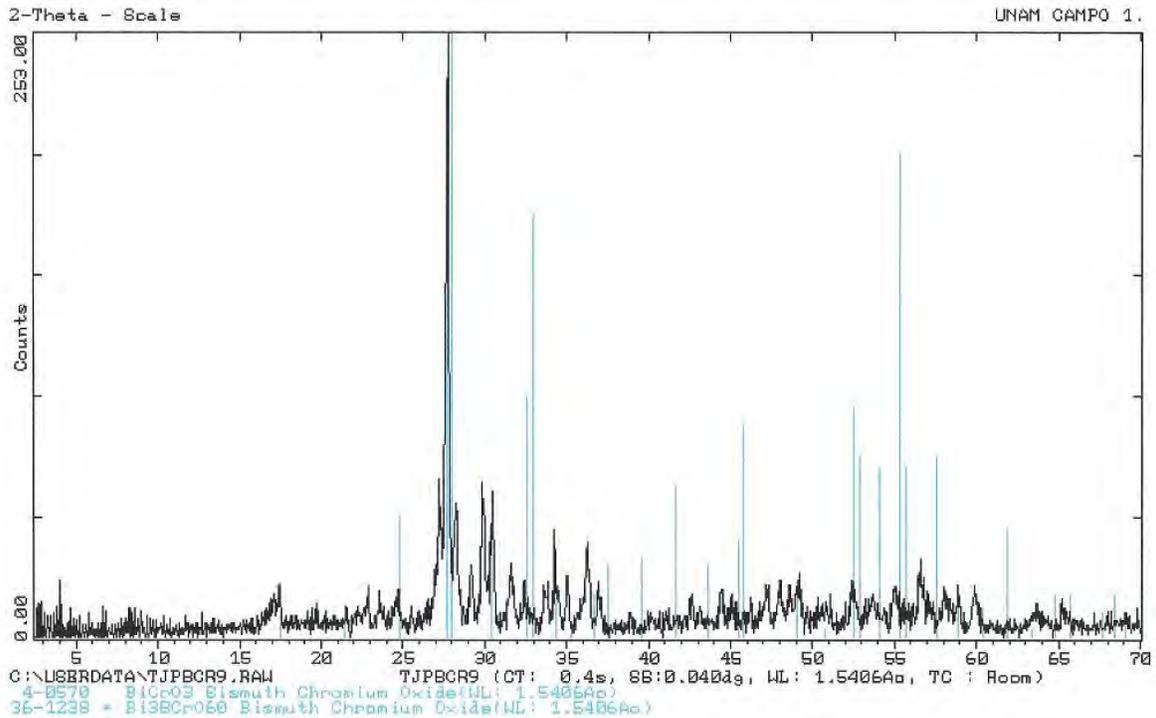


Figura 3.5. Patrón de difracción de BiCrO_3 a 900°C por el método de co-precipitación.

En el patrón de difracción figura 3.4 se identifica una sola fase cristalina de BiCrO_3 con el número de tarjeta 4-0570 del JCPDS-ICDD que corresponde a una estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial $I4_1/am$ y con parámetros de red de $a=7.77$, $b = c=8.08$. Se observa otra fase identificada con el número de tarjeta 36-1238 que corresponde a $\text{Bi}_3\text{CrO}_{60}$.

La figura 3.6 muestra el patrón de difracción de la muestra BiCrO_3 sintetizada por el método cerámico con un tratamiento térmico a 900°C durante 2 horas.

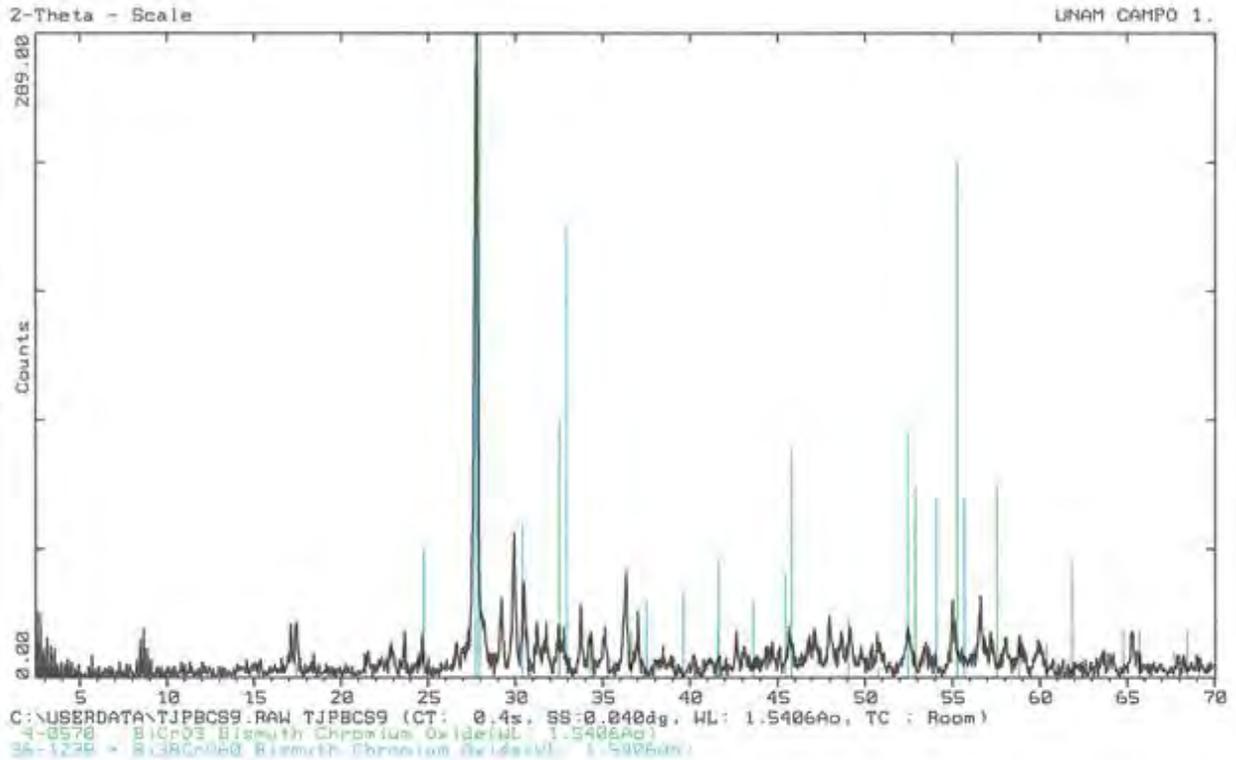


Figura 3.6. Patrón de difracción del BiCrO_3 a 900°C por el método cerámico.

En el patrón de difracción figura 3.6 se identifica una fase cristalina de BiCrO_3 con el número de tarjeta 4-0570 del JCPDS-ICDD que corresponde a una estructura cristalina tetragonal (figura 3.7), con parámetros de red de $a=7.77$, $b=c=8.08$.

Al igual que en la reacción anterior por el método cerámico se observa la otra fase identificada como $\text{Bi}_{33}\text{CrO}_{60}$. Y compuesto BiCrO_3 para ambos casos tanto por el método cerámico como por el de co-precipitación no se obtuvo en una fase única.

El factor de tolerancia de Goldschmidt para el BiCrO_3 es de 0.9738 y como el valor de este factor para una estructura cubica debe de ser 1.0 y, este corresponde a una estructura de tipo *perovskita distorsionada*, lo cual justifica la estructura tetragonal del compuesto obtenido.

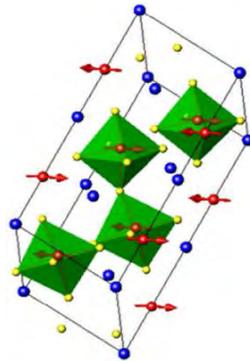


Figura 3.7. Estructura cristalina de BiCrO_3 .

El tamaño de partícula de este óxido resultó ser de 45.117 nm de acuerdo a la ecuación de Scherrer.

La figura 3.8 muestra el patrón de difracción de la muestra BiCoO_3 sintetizada por el mismo método y tratamiento térmico de 600°C durante dos horas.

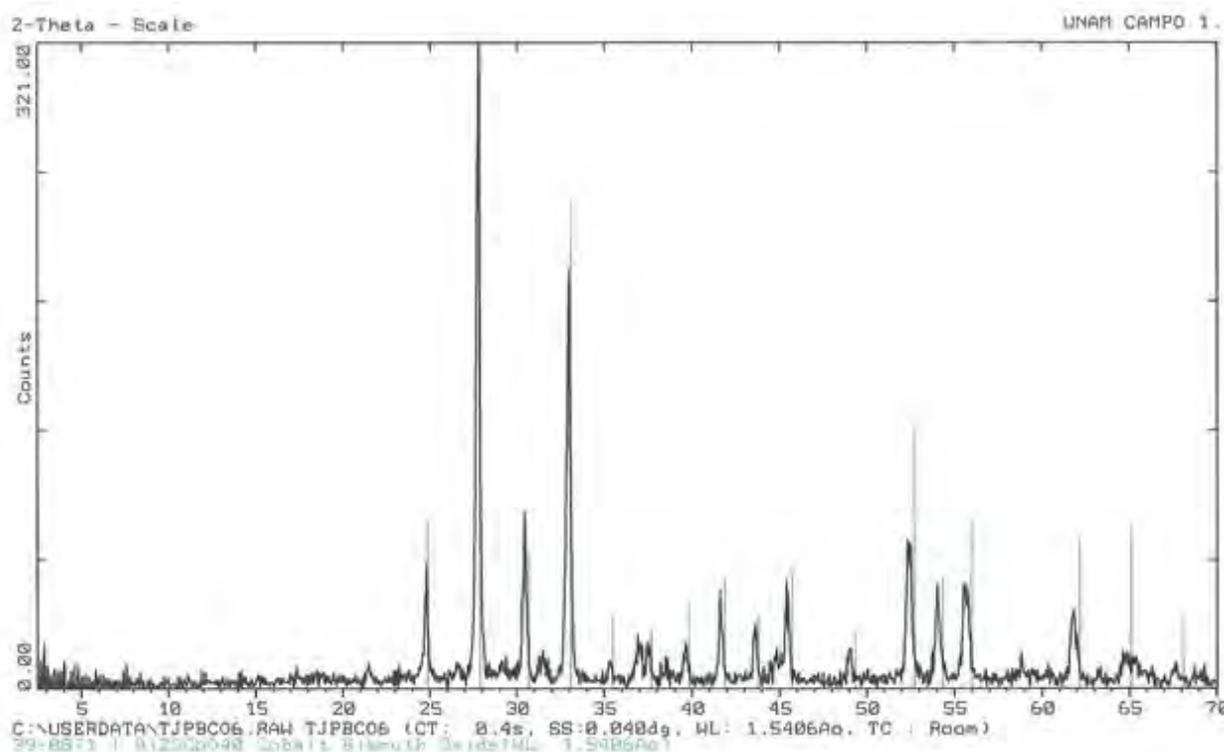


Figura 3.8. Patrón de difracción de BiCoO_3 a 600°C por el método cerámico.

Se identifica una fase cristalina única, de $\text{Bi}_{25}\text{Co}_{40}$ en donde aparece Co^{2+} y Co^{3+} , el número de tarjeta es el 39-0871 que corresponde a una estructura cristalina cúbica con parámetros de red $a = b = c = 10.118 \text{ \AA}$.

No fue posible obtener el compuesto BiCoO_3 , cuyo factor de tolerancia es de 0.8267 y debido a que este es el valor y no de 1.0 que corresponde a una estructura tipo perovskita, pero el compuesto obtenido tiene a una estructura cubica, que no es de tipo perovskita.

El tamaño de partícula de este óxido resultó ser de 56.68 nm de acuerdo a la ecuación de Scherrer.

3.2 Espectroscopia de Absorción UV-visible

La figura 3.9 Muestra el espectro de absorción UV-visible de la muestra BiFeO_3 , a 600°C :

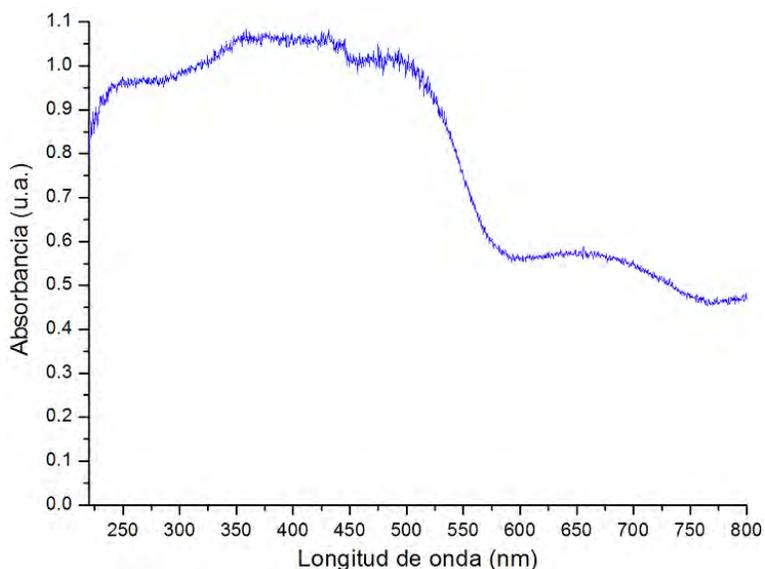
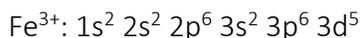


Figura 3.9. Espectro de absorción de BiFeO3

En el espectro figura 3.9 se observan dos bandas de absorción en la región visible del espectro, centradas en 400 nm y otra en 470 nm que corresponden a las transiciones ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ y ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ características de Fe^{3+} en coordinación octaédrica. La configuración electrónica del Fe^{3+} es:



La figura 3.10 muestra el espectro de absorción UV-visible de la muestra de $Bi_2Mn_4O_{10}$ que se obtuvo a $900^\circ C$:

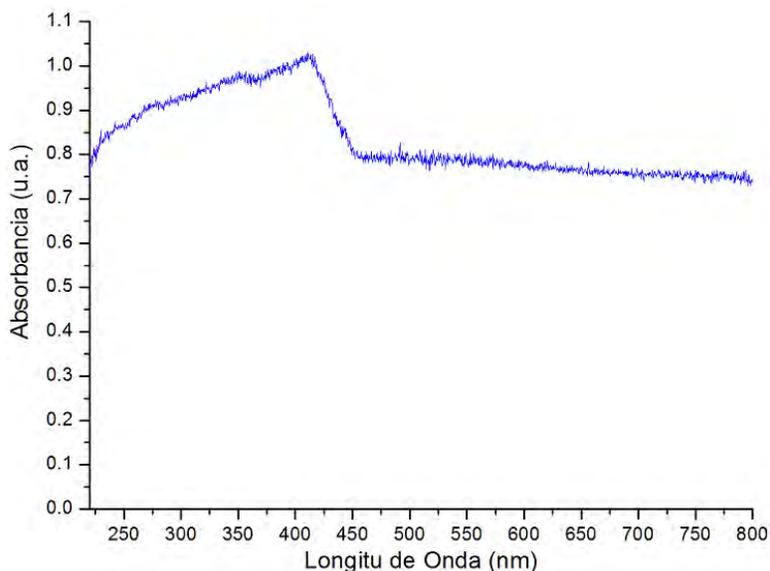
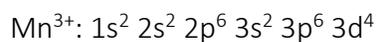


Figura 3.10. Espectro de absorción de $Bi_2Mn_4O_{10}$.

En el espectro de absorción figura 3.10 se observa solo una banda de absorción en la región visible del espectro ubicado en 420 nm la cual se puede asignar a la transición ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_2$ característica de Mn^{3+} en coordinación octaédrica. La configuración electrónica de Mn^{3+} es:



La figura 3.11 muestra el espectro de absorción UV-visible de la muestra BiCrO_3 , a 900°C :

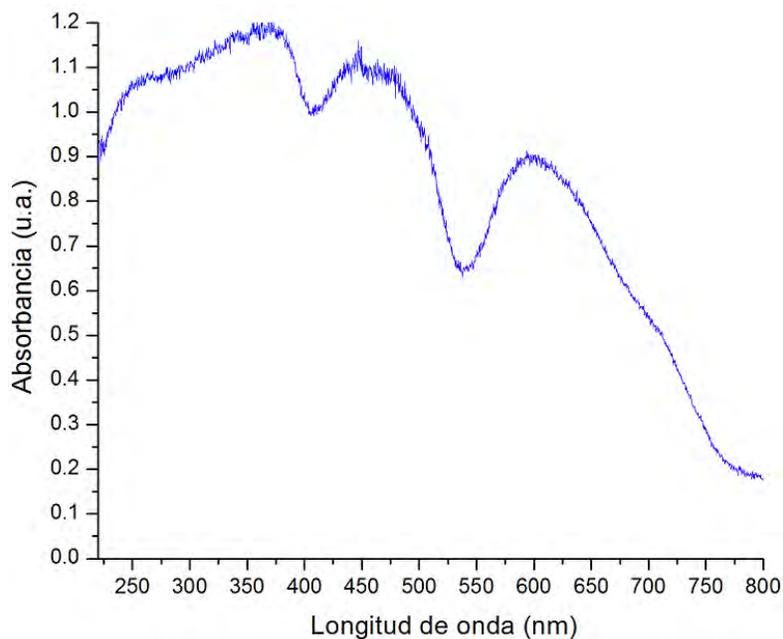
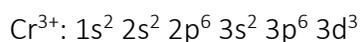


Figura 3.11. Espectro de absorción de BiCrO_3 .

En el espectro de absorción figura 3.11 se observan dos bandas de absorción centradas en 450 y 600 nm que se asignan a transiciones electrónicas de Cr^{3+} en coordinación octaédrica, son: ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, con una configuración electrónica:



La figura 3.12 muestra el espectro de absorción UV-visible de la muestra de $\text{Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$, a 600°C :

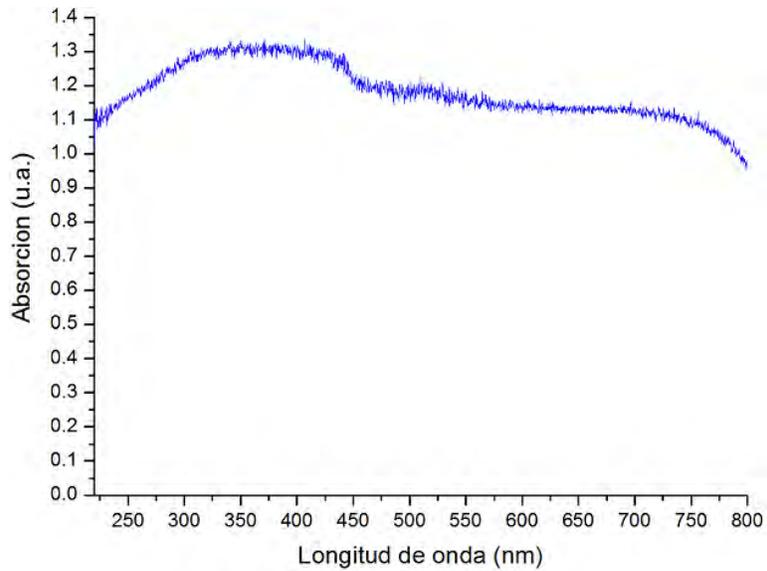
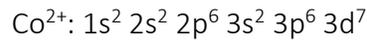


Figura 3.12. Espectro de absorción de $\text{Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$.

En el espectro anterior figura 3.12 se observa una banda de absorción en la región UV del espectro la cual está centrada en 380, que corresponden a transiciones electrónicas en Co^{2+} que es ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, el cual muestra configuración electrónica:



3.3 Mediciones magnéticas

La Figura 3.13 muestra la curva de histéresis, magnetización vs campo magnético (H), M-H a temperatura ambiente de la muestra BiFeO_3 :

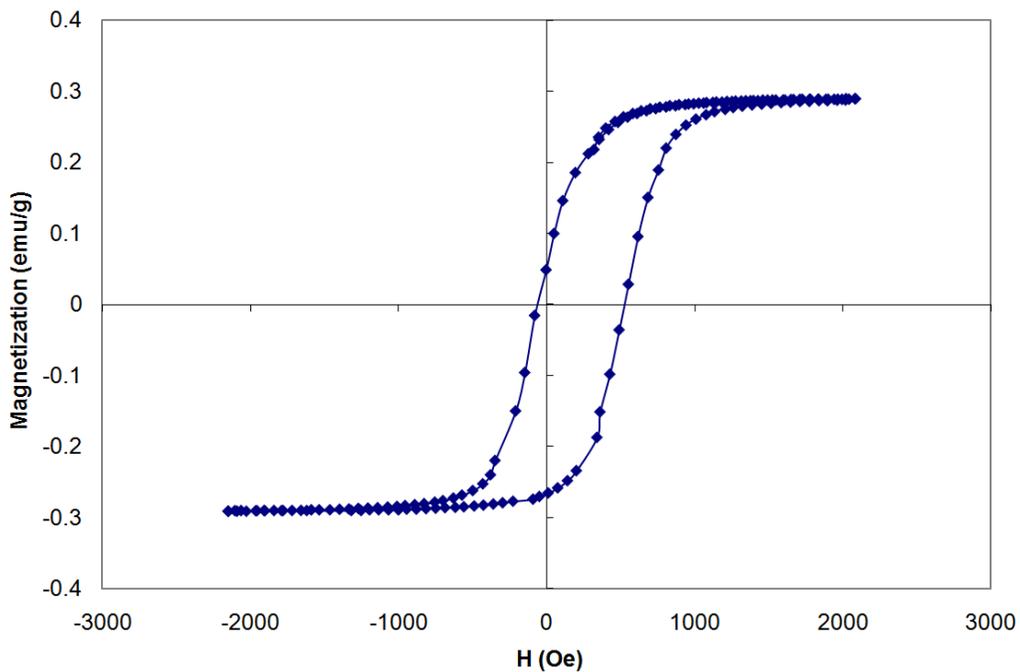


Figura 3.13. Curva de histéresis del BiFeO_3 .

Se observa un comportamiento ferromagnético, con un valor de campo coercitivo, $H_c = 600$ y Magnetización de saturación, $M_s = 0.27$.

3.4 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión

La Figura 3.14 muestra el TEM de la muestra de BiFeO_3

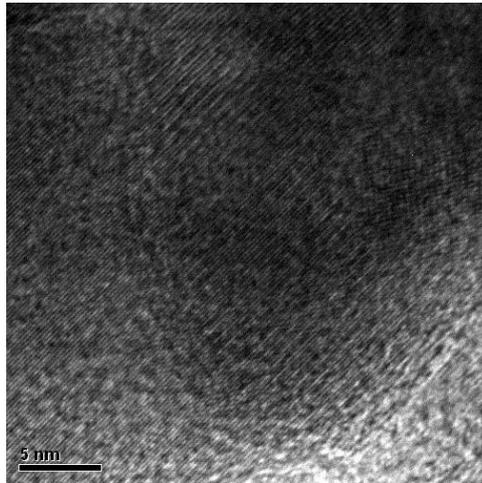


Figura 3.14. TEM de BiFeO_3 .

En donde se observa una esfera de tamaño aproximado de 35nm lo cual no es muy lejano al calculado con la ecuación de Scherrer, mediante los datos de la difracción de rayos-X, que fue de 36.25nm.

La figura 3.15 muestra el SEM de la muestra de BiFeO_3 :

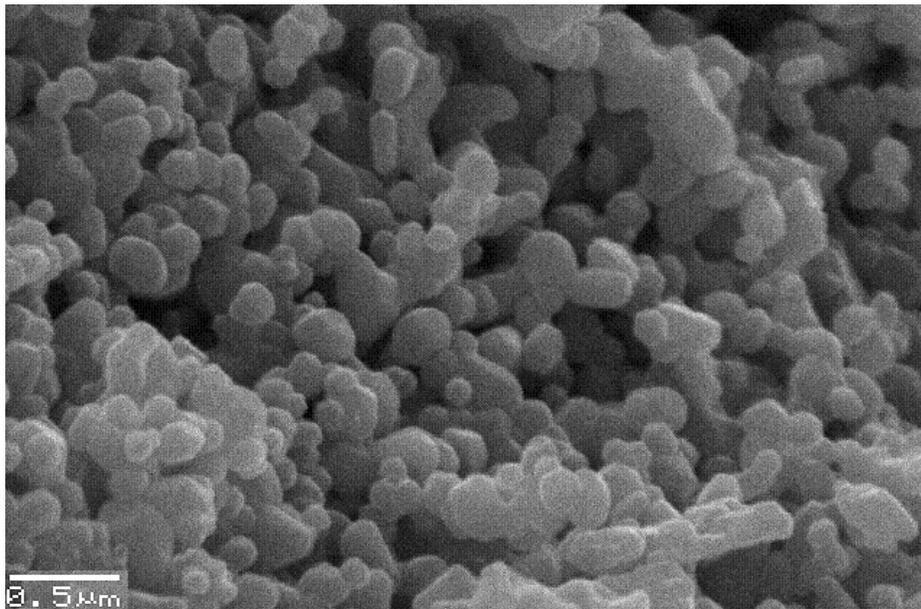
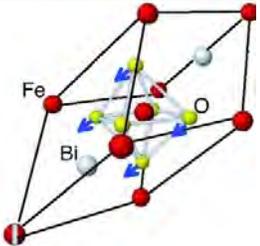
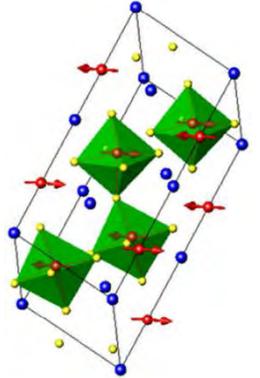


Figura 3.15. SEM de BiFeO_3 .

En donde se observan partículas ligeramente aglomeradas de formas esféricas y alargadas.

La Tabla 3.1 muestra los resultados finales obtenidos en este trabajo.

Tabla 3.1. Tabla de resultados

Compuesto	Factor de tolerancia de Goldschmidt	Tamaño partícula (nm)	Grupo espacial	Estructura
BiFeO₃	0.8225	36.25	R3c	Romboédrica (hexagonal) 
Bi₂Mn₄O₁₀	0.8142	61.93	Pbam	Ortorrónica
BiCrO₃	0.9738	45.11		Tetragonal 
Bi₂₅CoO₄₀	0.8267	56.68	I	Cubica

Conclusiones

- Se puede concluir que el método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico es un buen método de síntesis de BiFeO_3 ya que se obtiene en fase única, y con una estructura tipo perovskita distorsionada
- El óxido de BiCrO_3 se logró obtener con una estructura tipo perovskita distorsionada, por ambos métodos de síntesis, sin embargo apareció otra fase cristalina identificada como $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{60}$.
- El sistema BiMnO_3 no fue posible obtenerlo con estos dos métodos de síntesis, debido a que el Mn^{3+} se oxida a Mn^{4+} a temperaturas superiores a 900°C ; se obtuvo otro óxido de bismuto y manganeso, el $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ en donde aparece Mn^{3+} y Mn^{4+} .
- El óxido BiCoO_3 no fue posible obtenerlo por el método de co-precipitación de soluciones acuosas, se obtuvo otra fase más estable identificada como $\text{Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$, la cual corresponde a una estructura cúbica en fase única.
- La técnica de difracción de Rayos X de polvos resultó ser una excelente técnica para identificar los productos de reacción y asignarles estructuras cristalinas.
- Espectroscopia de UV-Visible fue una técnica que nos permitió identificar ambientes de coordinación octaédricos de los cationes: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} y Co^{3+} .
- Las imágenes de microscopia electrónica de barrido y transmisión permitió estudiar las formas y tamaños de las nano estructuras de BiFeO_3 , las cuales se encontraban ligeramente aglomeradas y de formas esférica alargada con un tamaño de 35nm.
- La obtención de la curva de histéresis que presentó el BiFeO_3 permitió afirmar que el compuesto presenta comportamiento ferromagnético.

Referencias Bibliográficas

- [1] A. J. Moulson, J.M. Herbert. "Electroceramics". 2nd ed. John Wiley & Sons. England, 2003.
- [2] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Louttis I. "*Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃*". Journal of Applied Physics. 97, 093903, 1967.
- [3] A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A. R. Raju, Y. S. Zhao, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao. "*Evidence for the likely occurrence of magnetoferroelectricity in the simple perovskite, BiMnO₃*". Science Direct, Solid state Communications 122, 49-52, 2002.
- [4] A. R. West. "*Solid state chemistry and its applications*". Editorial John Wiley & Sons. Great Britain. 1992.
- [5] B. D. Cullity "*Elements of X-ray diffraction*". 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company. USA. 1978.
- [6] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, Z. Meng. "*Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites*". Journal of Crystal Growth. 291, 135–139, 2006.
- [7] C. Darie, C. goujon M. Bacia, H. Klein, P. Toulemonde, P. Bordet, E. Suard. "*Magnetic and cristal structures of BiCrO₃*", Solid State Science. 12, 660-664, 2010.
- [8] C. M. Cho, J.H. Noh, I.-S. Cho, J.-S. An, K.S. Hong, J.Y. Kim. "*Low temperature hydrothermal synthesis of pure BiFeO₃ nanopowders using triethanolamine and their applications as visible-light photocatalysts*". Journal of the American Ceramic Society. 91, 3753–3755, 2008.
- [9] Charles Kittel. "*Introducción a la física del estado sólido*". 3rd ed. Reverté. España.1995.
- [10] De-Chang Jia, Jia-Huan Xu, Hua Ke, Wen Wang, Yu Zhou. "*Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders*". Science Direct, Journal of the European Ceramic Society. 29, 3099-3103, 2009.
- [11] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. "Principios de Análisis Instrumental". 5^o ed. McGraw-Hill. 2001.
- [12] G. D. Achenbach, W.J. James, R. Gerson, "*Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO₃*". Journal of the American Ceramic Society. 50, 1151-2916. 1967.
- [13] Huan Ke, Wen Wang, Yuanbin Wang, Jianhuan Xu, Dechang Jia, Zhe Lu, Yu Zhou. "*Factors controlling pure-phase multiferroic BiFeO₃ powders synthesized by chemical co-precipitation*". Journal of Alloys and Compounds 509, 2192-2197, 2011.

- [14] I. G. Ismailzade. "X-ray diffractometric determination of the Curie temperature and temperature dependence of spontaneous polarization of hexagonal (rhombohedral) ferroelectrics". *Physics Status Solid*. 46, 39-41, 1971.
- [15] I. Szafraniak, M. Polomska, B. Hilczer, A. Pietraszko, L. Kepinski. "Characterization of BiFeO_3 nanopowder obtained by mechanochemical synthesis". *Journal of the European Ceramic Society* 27, 4399-4402, 2007.
- [16] J. T. Han, Y.H. Huang, X.J. Wu, C.L. Wu, W. Wei, B. Peng, W. Huang, J.B. Goodenough. "Synthesis of bismuth ferrites with various morphologies". *Advanced Materials*. 18, 2145-2148, 2006.
- [17] J. E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter. "Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad". 4ª ed. Alfaomega.
- [18] Jitendra Kumar Kar, Ron Stevens, Christopher R. Bowen. "Processing and characterization of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic coloring application". *Journal of Alloys Compounds* 122, 49-52, 2007.
- [19] Lesley E. Smart, Elaine E. Moore. "Solid state chemistry an introduction". 3rd ed. Taylor & Francis Group. USA. 2005.
- [20] M. M. Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana. "Structure property relations in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ solid solutions". *Journal of Applied Physics*. 87, 855-861, 2000.
- [21] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti. "Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route". *Journal of the American Ceramic Society* 88. 1349-1352. 2005
- [22] S. H. Han, K.S. Kim, H.G. Kim, H.-G. Lee, H.-W. Kang, J.S. Kim, C.I. Cheon. "Synthesis and characterization of multiferroic BiFeO_3 powders fabricated by hydrothermal method". *Ceramics International* 36, 1365-1372, 2010.
- [23] T. J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong. "Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles". *Nano Letters*. 7, 766-772, 2007.
- [24] T. Xian, H. Yang, J. F. Dai, Z. Q. Wei, J. Y. Ma, W.J. Feng. "Photocatalytic properties of BiFeO_3 nanoparticles with different sizes". *Material Letters*. 65, 1573-1575, 2011.
- [25] V. Samuel, S. C. Navale, A. D. Jadhav, A. B. Gaikwad, V. Ravi. "Synthesis of ultrafine BiMnO_3 particles at 100°C ". *Materials Letters*. 61, 1050-151, 2007.
- [26] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials". *Nature*. 442, 759-765, 2006.

- [27] Y. H. Liu, J. B. Li, J. K. Liang, J. Luo, L. N. Ji, J. Y. Zhang, G. H. Rao. "Phase diagram of the $\text{Bi}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ system". Materials Chemistry and Physics. 112, 239-243, 2008.
- [28] Y. K. Jun, W.T. Moon, C.M. Chang, H.S. Kim, H.S. Ryu, J.W. Kim, K.H. Kim, S.H. Hong. "Effects of Nb-doping on electrical and magnetic properties in multiferroic BeFeO_3 ceramics". Solid State Communications. 135, 133-137, 2005.
- [29] Y. P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu. "Room temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering". Applied Physics Letters 84, 1731-1733, 2004.
- [30] Z. Brankovic, Z. Marinkovic Stanojevic, L. Mancic, V. Vukotic, S. Bernik, G. Brankovic. "Multiferroic bismuth manganite prepared by mechanochemical synthesis". Science Direct, Journal of the European Ceramic Society 30, 277-281, 2010.

Anexo 1. Cálculos del factor de tolerancia de Goldschmidt

Para calcular el factor de tolerancia de Goldschmidt, se emplearon los radios iónicos de los cationes que están involucrados en cada uno de las síntesis realizadas, los cuales son los siguientes:

$$\text{Bi}^{3+} = 0.96$$

$$\text{Fe}^{3+} = 0.64$$

$$\text{O}^{2-} = 1.32$$

$$\text{Co}^{3+} = 0.63$$

$$\text{Cr}^{3+} = 1.85$$

$$\text{Mn}^{3+} = 0.66$$

Partiendo de la ecuación:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Para el BiFeO_3 es:

$$\tau = \frac{0.96 + 1.32}{\sqrt{2}(0.64 + 1.32)} = 0.8225$$

Para el BiMnO_3 es:

$$\tau = \frac{0.96 + 1.32}{\sqrt{2}(0.66 + 1.32)} = 0.8142$$

Para el BiCrO_3 es:

$$\tau = \frac{0.96 + 1.32}{\sqrt{2}(1.85 + 1.32)} = 0.9738$$

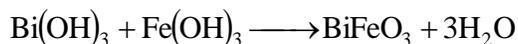
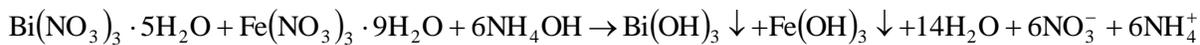
Y para el BiCoO_3 es:

$$\tau = \frac{0.96 + 1.32}{\sqrt{2}(0.63 + 1.32)} = 0.8267$$

Nota: Los valores de los radios iónicos corresponde a los de Shannon-Prewitt.

Anexo 2. Cálculos para la síntesis

Para la obtención del óxido de bismuto y hierro se partió de la siguiente reacción de síntesis:



Con base a la nueva reacción planteada se obtuvieron las masas moleculares cada uno de los reactivos involucrados en la reacción, los cuales son de alta pureza; para así obtener la cantidad de reactivo que se debe de pesar si se quiere obtener 2 gramos del óxido de bismuto y hierro; realizando los siguientes cálculos:



Para el nitrato de bismuto:

$$485.07\text{g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 312.84\text{g BiFeO}_3$$

$$X \text{ ----- } 2\text{g BiFeO}_3$$

$$X = 3.1011\text{g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

Para el nitrato de hierro:

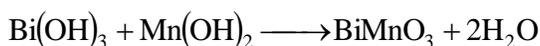
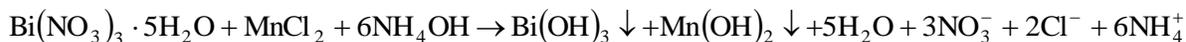
$$404.0\text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 312.84\text{g BiFeO}_3$$

$$Y \text{ ----- } 2\text{g BiFeO}_3$$

$$Y = 2.5827\text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

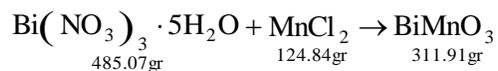
Para esta síntesis por el método de co-precipitación se pesó 3.1446g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 2.6226 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Para la obtención del óxido de bismuto y manganeso por el mismo método se partió de la siguiente reacción estequiométrica:



A partir de esta reacción se obtienen los pesos moleculares para saber cuál es la cantidad que se necesita emplear de cada uno de los reactivos involucrados en la reacción

que en este caso son nitrato de bismuto y cloruro de cromo III, para obtener 1 gramos de óxido de bismuto y manganeso, los resultados son los siguientes:



Para el nitrato de bismuto:

$$485.07\text{g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 311.91\text{g BiCrO}_3$$

$$X \text{ ----- } 1\text{g BiCrO}_3$$

$$X = 1.5551\text{g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

Para el cloruro de manganeso III:

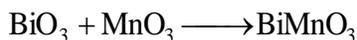
$$125.84\text{g MnCl}_2 \text{ ----- } 311.91\text{g BiCrO}_3$$

$$Y \text{ ----- } 1\text{g BiCrO}_3$$

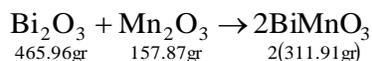
$$Y = 0.4035\text{g MnCl}_2$$

Para la preparación del óxido de bismuto cromo se pesaron 1.5688g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0.4189g de MnCl_2 .

Para la síntesis de este óxido de bismuto y manganeso esta vez por el método cerámico, la reacción estequiométrica es la siguiente:



A partir de la reacción anterior se obtienen los pesos moleculares de cada uno de los compuestos involucrados en la reacción, con el fin de conocer la cantidad de que se necesita pesar de cada uno de los reactivos si se necesita obtener 2 gr del óxido de bismuto y manganeso. Quedando de la siguiente forma:



Para el óxido de bismuto

$$465.96\text{g } 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \text{ ----- } 2(311.91\text{g}) \text{ BiMnO}_3$$

$$X \text{ ----- } 2\text{g BiMnO}_3$$

$$X = 1.4938\text{g BiO}_3$$

Para el óxido de manganeso:

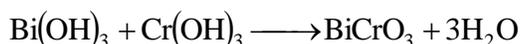
$$157.87\text{g MnO}_3 \text{ ----- } 2(311.91\text{g}) \text{ BiMnO}_3$$

$$Y \text{ ----- } 2\text{g BiMnO}_3$$

$$Y = 0.5061 \text{ g MnO}_3$$

Para la obtención del óxido de bismuto manganeso se pesaron 1.4939g de BiO_3 y 0.5061g de MnO_3 .

Para la obtención del óxido de bismuto y cromo se partió de la siguiente reacción estequiométrica:



A partir de esta reacción se obtienen los pesos moleculares para saber cuál es la cantidad que se necesita emplear de cada uno de los reactivos involucrados en la reacción que en este caso son nitrato de bismuto y cloruro de cromo III, para obtener 2 gramos de óxido de bismuto y cromo, los resultados son los siguientes:



Para el nitrato de bismuto:

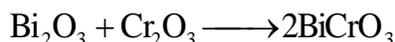
$$\begin{aligned} 485.07\text{g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & \text{-----} 308.97\text{g BiCrO}_3 \\ X & \text{-----} 2\text{g BiCrO}_3 \\ X = 3.1399\text{g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Para el cloruro crómico:

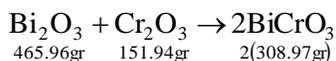
$$\begin{aligned} 266.45\text{g CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \text{-----} 308.97\text{g BiCrO}_3 \\ Y & \text{-----} 2\text{g BiCrO}_3 \\ Y = 1.7247\text{g CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Para la preparación del óxido de bismuto cromo se pesaron 3.1787g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 1.7711g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Para la obtención del óxido de bismuto y cromo mediante el método de reacción en estado sólido, se partió de la siguiente reacción:



De igual forma que en la síntesis anterior se obtuvieron los pesos de los reactivos y reactivos para poder saber la cantidad necesaria de reactivos a emplear si se necesita obtener 2 gr del producto, quedando de la siguiente forma:



Para el óxido de bismuto:

$$465.96\text{g Bi}_2\text{O}_3 \text{ ----- } 2(308.97\text{g BiCrO}_3$$

$$X \text{ ----- } 2\text{g BiCrO}_3$$

$$X=1.5081\text{g Bi}_2\text{O}_3$$

Para el óxido de cromo III:

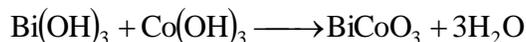
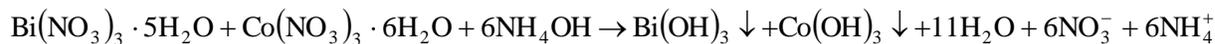
$$151.94\text{g Cr}_2\text{O}_3 \text{ ----- } 2(308.97\text{g BiCrO}_3$$

$$Y \text{ ----- } 2\text{g BiCrO}_3$$

$$Y=0.4919\text{g Cr}_2\text{O}_3$$

Para esta síntesis se pesaron 1.5764g de Bi_2O_3 y 0.5623g Cr_2O_3 .

Para la obtención del óxido de bismuto y cobalto se realizó con el método de co-precipitación. La reacción planteada para esta síntesis es la siguiente:



Con la reacción anterior se obtienen los pesos moleculares tanto de reactivos como productos para así, saber la cantidad necesaria de reactivos para la preparación de gramos de óxido de bismuto manganeso. Quedando de la siguiente forma:



$$485.07\text{g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 315.91\text{g BiCoO}_3$$

$$X \text{ ----- } 2\text{g BiCoO}_3$$

$$X= 3.0709\text{g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$291.052\text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 315.91\text{g BiCoO}_3$$

$$Y \text{ ----- } 2\text{g BiCoO}_3$$

$$Y= 1.8426\text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Para esta síntesis se pesaron 3.0584g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 1.8902g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Anexo 3. Cálculo de tamaño de partícula

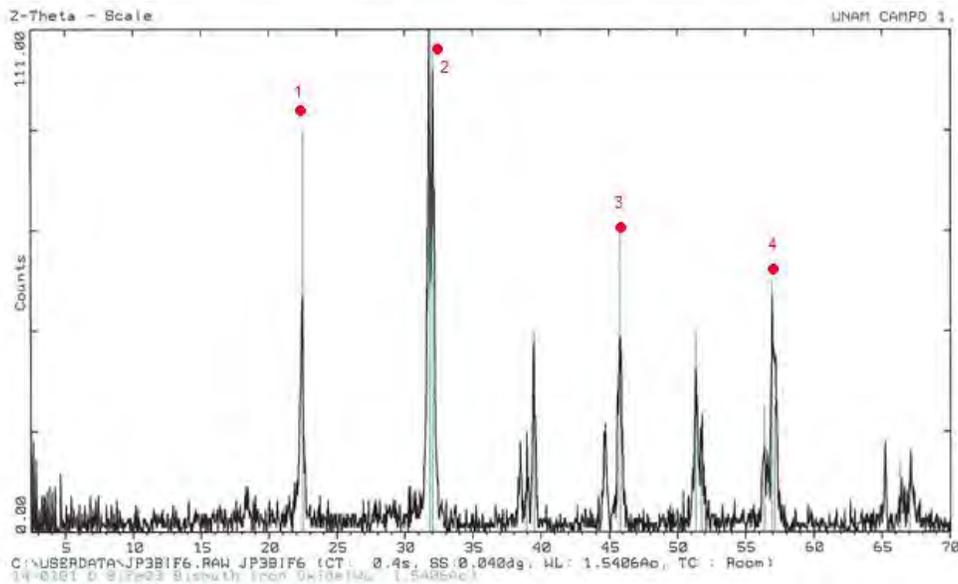
Para este cálculo se tomaron los datos directamente del patrón de difracción de cada muestra en donde se eligieron cierto número de reflexiones, y posteriormente se empleó la fórmula de Debye-Scherrer que permite calcular el tamaño del cristal; la cual es:

$$T = \frac{C\lambda}{B\cos\theta}$$

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1) \rightarrow \text{Donde los valores de B son radianes}$$

Dónde: $C=0.9$; $\lambda=1.5406\text{\AA}$

Para el cálculo del tamaño de partícula de BiFeO_3 se eligieron cuatro picos los cuales se muestran en la siguiente figura:



Para el pico 1 los ángulos son:

$$\theta=11.24^\circ; 2\theta_1=22.32^\circ \text{ y } 2\theta_2=22.64^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(22.64 - 22.32) = 0.16^\circ = 0.00279 \text{ rad}$$

$$T_1 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00279)\cos(11.24)} = 506.69\text{\AA} = 50.669\text{nm}$$

Para el pico 2 son:

$$\theta=15.98^\circ; 2\theta_1=31.64^\circ \text{ y } 2\theta_2=32.32^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(32.22 - 31.64) = 0.34^\circ = 0.00593 \text{ rad}$$

$$T_2 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00593)\cos(15.98)} = 243.23\text{Å} = 24.323\text{nm}$$

Para el pico 3:

$$\theta=22.9^\circ; 2\theta_1=45.48^\circ \text{ y } 2\theta_2=46^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(46 - 45.48) = 0.26^\circ = 0.00453 \text{ rad}$$

$$T_3 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00453)\cos(22.9)} = 332.29\text{Å} = 33.229\text{nm}$$

Para el pico 4:

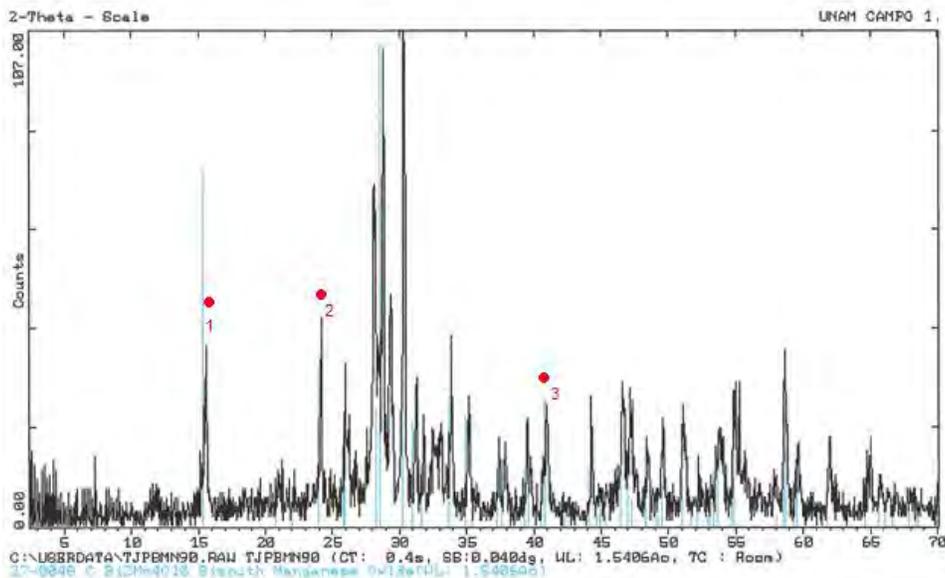
$$\theta=25.66^\circ; 2\theta_1=51.16^\circ \text{ y } 2\theta_2=51.64^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(51.64 - 51.16) = 0.24^\circ = 0.00418 \text{ rad}$$

$$T_4 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00418)\cos(25.66)} = 368.03\text{Å} = 36.803\text{nm}$$

Una vez obtenidos los valores se hace una sumatoria y se obtiene un promedio y este es el valor aproximado del tamaño de la partícula: $\sum T_i = 145.024 \rightarrow T=36.256\text{nm}$

Para el cálculo del tamaño de partícula de $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ se eligieron cuatro picos los cuales de muestran en la siguiente figura:



Para el pico 1 los ángulos son:

$$\theta=7.74^\circ; 2\theta_1=15.32^\circ \text{ y } 2\theta_2=15.64^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(15.64 - 15.32) = 0.16^\circ = 0.00279 \text{ rad}$$

$$T_1 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00279)\cos(7.74)} = 501.53\text{\AA} = 50.153\text{nm}$$

Para el pico 2 son:

$$\theta=12.08^\circ; 2\theta_1=24^\circ \text{ y } 2\theta_2=24.32^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(24.32 - 24) = 0.16^\circ = 0.00279 \text{ rad}$$

$$T_2 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00279)\cos(12.08)} = 508.22\text{\AA} = 50.822\text{nm}$$

Para el pico 3:

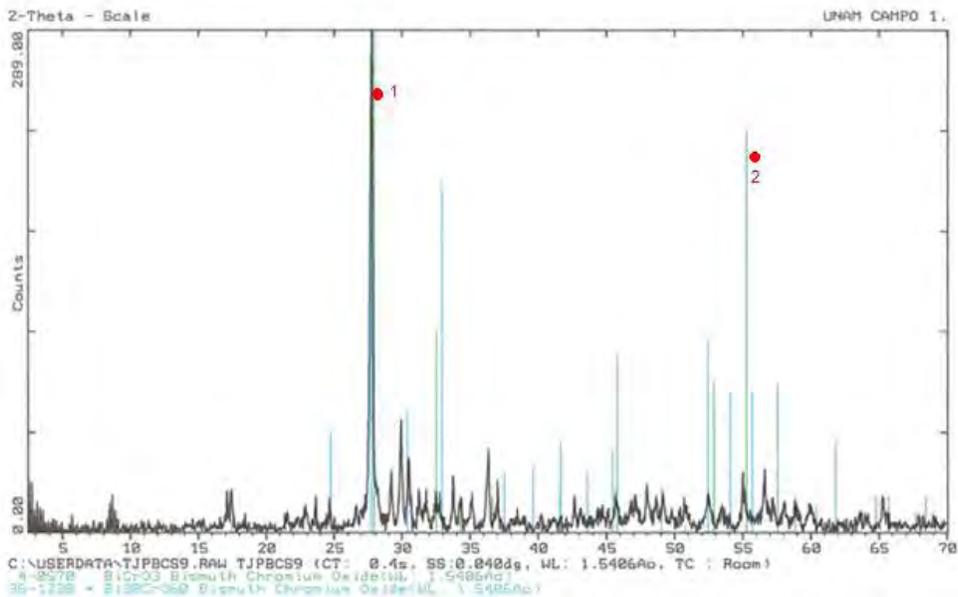
$$\theta=20.5^\circ; 2\theta_1=40.96^\circ \text{ y } 2\theta_2=41.16^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(41.16 - 40.96) = 0.1^\circ = 0.00174\text{rad}$$

$$T_3 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00174)\cos(20.5)} = 848.27\text{\AA} = 84.827\text{nm}$$

Una vez obtenidos los valores se hace una sumatoria y se obtiene un promedio y este es el valor aproximado del tamaño de la partícula: $\sum T_i = 185.802 \rightarrow T=61.934\text{nm}$

Para el cálculo del tamaño de partícula de BiCrO_3 se eligieron dos picos los cuales de muestran en la siguiente figura:



Para el pico 1 los ángulos son:

$$\theta=13.86^\circ; 2\theta_1=27.48^\circ \text{ y } 2\theta_2=27.96^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(27.96 - 27.48) = 0.24^\circ = 0.00418 \text{ rad}$$

$$T_1 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00418)\cos(13.86)} = 341.65\text{Å} = 34.165\text{nm}$$

Para el pico 2 son:

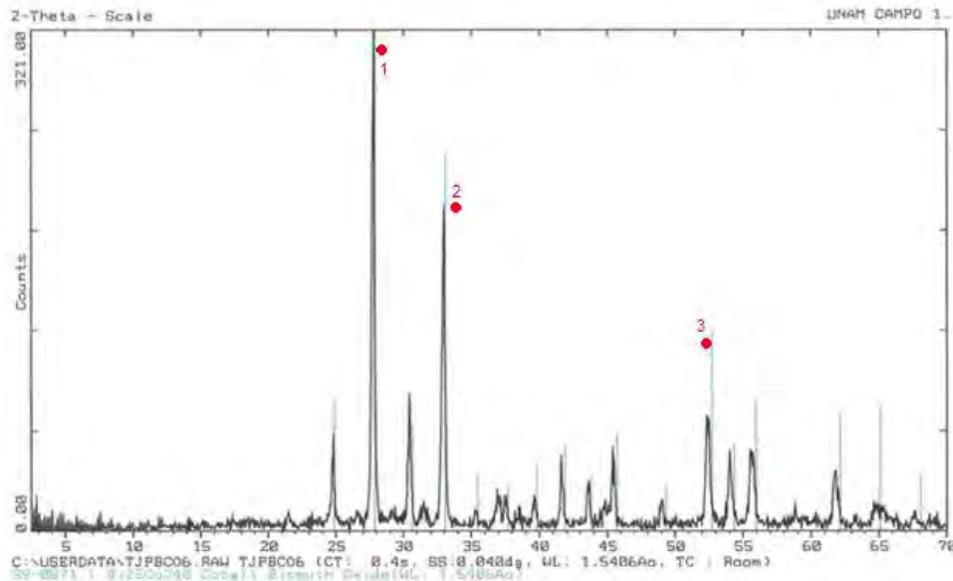
$$\theta=27.58^\circ; 2\theta_1=55^\circ \text{ y } 2\theta_2=55.32^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(55.32 - 55) = 0.16^\circ = 0.00279 \text{ rad}$$

$$T_2 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00279)\cos(27.58)} = 560.68\text{Å} = 112.58\text{nm}$$

Una vez obtenidos los valores se hace una sumatoria y se obtiene un promedio y este es el valor aproximado del tamaño de la partícula es: $\sum T_i = 90.233 \rightarrow T=45.117\text{nm}$

Para el cálculo del tamaño de partícula de $\text{Bi}_{25}\text{CoO}_{40}$ se eligieron tres picos los cuales de muestran en la siguiente figura:



Para el pico 1 los ángulos son:

$$\theta=13.87^\circ; 2\theta_1=27.48^\circ \text{ y } 2\theta_2=28^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(28 - 27.48) = 0.26^\circ = 0.00453 \text{ rad}$$

$$T_1 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00453)\cos(13.87)} = 315.27\text{\AA} = 31.527\text{nm}$$

Para el pico 2 son:

$$\theta=16.5^\circ; 2\theta_1=32.96^\circ \text{ y } 2\theta_2=33.16^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(33.16 - 32.96) = 0.1^\circ = 0.00174 \text{ rad}$$

$$T_2 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00174)\cos(16.5)} = 831.08\text{\AA} = 83.108\text{nm}$$

Para el pico 3:

$$\theta=26.24^\circ; 2\theta_1=52.32^\circ \text{ y } 2\theta_2=52.64^\circ$$

$$B = \frac{1}{2}(52.64 - 52.32) = 0.16^\circ = 0.00279 \text{ rad}$$

$$T_3 = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.00279)\cos(26.24)} = 55.406\text{\AA} = 5.5406\text{nm}$$

Una vez obtenidos los valores se hace una sumatoria y se obtiene un promedio y este es el valor aproximado del tamaño de la partícula: $\sum T_i = 170.041 \rightarrow T=56.68\text{nm}$