

**OBTENCION DE POLVOS CERAMICOS BASADOS EN BiFeO_3 POR EL METODO
PECHINI Y SU FUNCIONALIDAD COMO CERAMICO PIEZOELECTRICO Y COMO
MATERIAL FOTODEGRADANTE**



CRISTIAN EDUARDO CAMAYO CAMAYO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
POPAYÁN
2017**

**OBTENCION DE POLVOS CERAMICOS BASADOS EN BiFeO_3 POR EL METODO
PECHINI Y SU FUNCIONALIDAD COMO CERAMICO PIEZOELECTRICO Y COMO
MATERIAL FOTODEGRADANTE**

CRISTIAN EDUARDO CAMAYO CAMAYO

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Directora

Dra. CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRAN RAIGOZA

Grupo de Investigación en Ciencias y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC)

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
POPAYÁN
2017**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Directora _____

Dra. Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza

Jurado _____

Dr. Wilfrand Pérez Urbano

Jurado _____

Dr. Alfonso Enrique Ramírez S

Fecha de sustentación: Popayán, 8 de mayo de 2017

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento más sincero:

A la Universidad del Cauca y el departamento de Química por brindarme las herramientas necesarias para mi desarrollo personal y profesional.

A la Doctora Claudia Fernanda Villaquirán por el esfuerzo y la dedicación para transmitirme sus valiosos consejos. Por ser más que una directora de trabajo de grado, por ser una amiga, por sus consejos, voluntad y comprensión, por los conocimientos impartidos y por confiar en mi capacidad.

Al Doctor Jorge Enrique Rodríguez y a la Doctora Sonia Gaona por sus valiosos aportes, además de su contribución en mi formación científica, personal y profesional.

Al grupo de Ciencia Tecnología de Materiales Cerámicos del departamento de Física por el espacio y equipos necesarios para la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros de CYTEMAC, especialmente a Caterine, Norleth, Stephanie, Alejandra, Sebastián, Pablo y Marcela por haber compartido su valioso conocimiento y amistad durante el desarrollo de este estudio.

Especialmente a mi familia.

Gracias de corazón.

Tabla de contenido

Resumen	viii
Introducción.....	ix
Capítulo 1: Multiferroicidad	
1.1 Materiales magnetoelectrónicos	1
1.2 Estructura perovskita	2
1.3 Generalidades del BiFeO ₃	3
1.4 Síntesis de polvos cerámicos: Método Pechini.....	4
1.5 Procesamiento cerámico: slip casting	4
1.6 Caracterización de polvos y cerámicas	5
1.6.1 Espectroscopia infrarroja	5
1.6.1.1 Deconvolución.....	5
1.6.2 Espectroscopia Raman.....	6
1.6.3 Difracción de rayos-X.....	7
1.6.4 Microscopia electrónica de barrido	7
1.6.5 Propiedades magnéticas	8
1.6.6 Propiedades dieléctricas.....	9
Capítulo 2: Fotodegradación mediada por semiconductores	
2.1 Tratamiento de la contaminación del agua	11
2.2 Procesos avanzados de oxidación.....	12
2.3 Características de los fotocatalizadores	13
2.3.1 Conceptos básicos de la semiconducción	14
2.3.2 Óxidos metálicos como fotocatalizadores	15
2.4 La ferrita de bismuto como fotocatalizador	16
2.4.1 Factores que afectan a la actividad fotocatalítica de partículas BFO	16
2.4.2 Degradación de contaminantes orgánicos con partículas BFO	17
2.5 Caracterización utilizada en la determinación de la actividad fotocatalítica	17
2.5.1 Espectroscopia de reflectancia difusa	18
2.5.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	19
2.5.3 Espectrometría de fluorescencia	20
Capítulo 3: Metodología	
3.1 Síntesis de los polvos cerámicos.....	22
3.2 Procesamiento de los polvos cerámicos para su caracterización eléctrica	25
3.2.1 Proceso de prensado uniaxial.....	25
3.2.2 Tratamiento térmico de las piezas cerámicas obtenidas por prensado uniaxial	26
3.3 Caracterización de los polvos cerámicos y piezas cerámicos sinterizadas	26
3.3.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....	26
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	27
3.3.3 Difracción de rayos X de polvos	27

3.3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	28
3.3.6 Caracterización magnética	28
3.3.7 Caracterización eléctrica.....	28
3.4 Caracterización de las propiedades ópticas y superficiales	29
3.4.1 Espectroscopia de reflectancia difusa	29
3.4.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	29
3.5 Caracterización de la capacidad fotodegradante usando el colorante Rodamina B	30
3.5.1 Determinación de la longitud de onda de absorción del colorante	30
3.5.2 Determinación de la concentración del colorante y cantidad de muestra para los ensayos de degradación	31
3.5.3 Determinación del equilibrio de adsorción del colorante (ensayos de adsorción).....	31
3.5.4 Fotólisis del colorante	32
3.5.5 Degradación del colorante Rodamina B y su evaluación por espectroscopia de fluorescencia.....	32

Capítulo 4: Caracterización del BiFeO₃ y los sistemas dopados: Resultados y discusión

4.1 Estudio de la síntesis por el método Pechini de los sistemas Bi _{1-x} (La, Pr) _x FeO ₃ (x= 0.0,0.05, 0.10, 0.15 y 0.20)	34
4.2 Caracterización de los polvos cerámicos	36
4.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	36
4.2.1.1 BiFeO ₃ dopado con lantano y praseodimio	39
4.2.2 Espectroscopia Raman.....	42
4.2.3 Difracción de rayos X.....	46
4.2.3.1. Identificación de los compuestos sintetizados	46
4.2.3.2. Eliminación de las fases secundarias	49
4.2.3.3 Análisis de la estructura cristalina de las muestras obtenidas después del proceso de lavado.....	50
4.2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	58
4.2.5 Caracterización Magnética	60
4.2.6 Caracterización eléctrica.....	64

Capítulo 5: BiFeO₃ como material fotodegradante: Resultados y Discusión

5.1 Caracterización de las propiedades ópticas	66
5.1.1 Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa	66
5.1.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	71
5.2 Caracterización de la capacidad fotodegradante usando el colorante Rodamina B	72
5.2.1 Determinación de la longitud de onda de absorción del colorante	72
5.2.2 Determinación de la concentración de colorante y cantidad de muestra para los ensayos de degradación	72
5.2.3 Determinación del equilibrio de adsorción del colorante (ensayos de adsorción).....	73
5.2.4 Fotólisis del colorante	75

5.2.5 Degradación del colorante Rodamina B y su evaluación por espectroscopia de fluorescencia.....	76
5.2.5.1 Pruebas de degradación con luz visible	76
5.2.5.2 Caracterización de las muestras de trabajo después de los ensayos de degradación	79
Conclusiones	80
Bibliografía	82
Anexos	97

Resumen

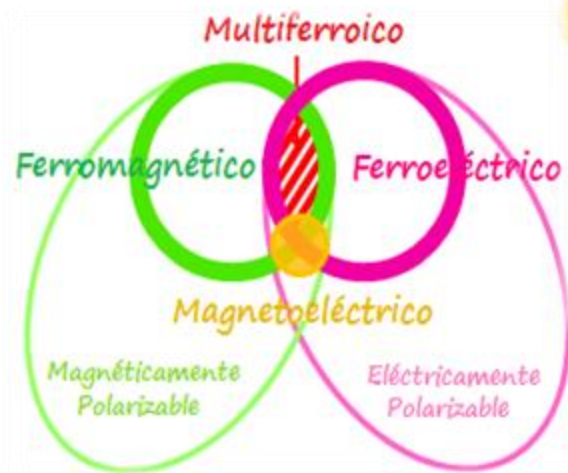
En esta investigación se estudiaron los polvos cerámicos de los sistemas multiferroicos BiFeO_3 , $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) y $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) sintetizados a través del método Pechini y caracterizados, para determinar sus propiedades estructurales, magnéticas, eléctricas y ópticas. A partir de los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X se comprobó que los iones de La y Pr se incorporaron a la estructura del BiFeO_3 modificando los parámetros de red y por consiguiente la estructura romboédrica que éste presenta, hasta el punto de generar una transición de fase (Romboédrica \rightarrow Ortorrónica); este comportamiento es más pronunciado para los sistemas dopados con Pr. Por su parte, los resultados de microscopia electrónica de barrido revelaron que las partículas de los diferentes sistemas tienen forma irregular, y que sus tamaños pueden variar de micras a nanómetros con el aumento del porcentaje de dopante. A partir de la caracterización magnética se observó que en los sistemas dopados mejora el débil comportamiento ferrimagnético del BiFeO_3 , sin embargo, en la caracterización eléctrica se determinó un comportamiento relaxor junto con elevadas corrientes de fuga, este último resultado limitando la aplicación de estos materiales como cerámicos piezoeléctricos. Por otra parte, con los resultados de reflectancia difusa se determinó que los sistemas dopados tienen una banda gap entre 2.11–2.14 eV, que favorece la absorción de energía de luz visible facilitando el uso de estos materiales fotodegradantes, como se observó en la fotodegradación del colorante Rodamina B llevada a cabo en un simulador solar; en esta aplicación la solución de trabajo fue decolorada totalmente en un tiempo de 90 minutos en presencia de los polvos cerámicos dopados al 10 %.

Introducción

El acoplamiento entre las características ferroeléctrica y ferromagnética en un mismo material puede dar lugar al efecto magnetoelectrico, en el cual la dirección de la magnetización puede ser cambiada por un campo eléctrico aplicado y viceversa [1]. Aunque materiales con estas características han sido estudiados en el pasado, para que las aplicaciones sean posibles, el acoplamiento debe manifestarse a temperatura ambiente y la magnitud de las propiedades debe ser suficientemente alta [2]. En particular, el enfoque principal es el de combinar las propiedades de ferroelectricidad y ferromagnetismo en un solo material y hay diferentes formas de abordar el problema. Una es partir de un material ferroeléctrico, adicionando un elemento con propiedades magnéticas para formar un nuevo compuesto con ambas propiedades. Otra es la de fabricar un composito resultante de una mezcla de un material ferroeléctrico con uno ferromagnético. Ambos enfoques tienen sus ventajas y desventajas. Cuando se agregan impurezas magnéticas a un ferroeléctrico, el resultado positivo es que aparecen las dos propiedades simultáneamente y, el negativo, es que la propiedad magnética es relativamente débil y que, en general, aparecen pérdidas por disipación relativamente grandes [3]. En el caso de los compositos, una ventaja es que, jugando con las abundancias relativas de los dos compuestos, se puede lograr que las dos propiedades tengan magnitudes más apropiadas para su detección y aplicación. Las desventajas son la mayor complejidad en su preparación y, también, la aparición de pérdidas por disipación [3].

El trabajo que se presenta en este documento está enfocado en producir un material con la interesante propiedad de la multiferroicidad, considerando dos posibles aplicaciones: piezoelectricidad y fotodegradación, para tal fin, se sintetizaron dos sistemas basados en BiFeO_3 , un sistema dopado con lantano y el otro dopado con praseodimio, ambos elementos ocupan los sitios A dentro de la estructura perovskita. La obtención del material se hizo a partir de nitratos en polvo disponibles comercialmente, siguiendo el método Pechini. Para cada dopaje, se estudiaron cuatro muestras con diferente cantidad del dopante, junto con la muestra sin dopar.

El documento se organizó de acuerdo con el progreso de la investigación, partiendo de las bases teóricas requeridas para su desarrollo, por tal razón en el **capítulo 1: Multiferroicidad**, se presenta una revisión conceptual sobre las distintas propiedades y características que presentan los materiales multiferroicos, el tipo de estructura del material en estudio y sus propiedades; también se describe el proceso de síntesis por el método Pechini y el procesamiento cerámico, además se presentan las distintas técnicas de caracterización usadas, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, espectroscopia Raman, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, así como la caracterización magnética y eléctrica. En el **capítulo 2: Fotodegradación mediada por semiconductores**, se presenta una revisión bibliográfica sobre la fotodegradación de contaminantes orgánicos (colorantes) en aguas, se describen los procesos avanzados de oxidación, las características de los fotocatalizadores semiconductores, las condiciones que pueden alterar el proceso de degradación. También se hace una reseña de las características del BiFeO_3 como material fotodegradante, junto con algunos resultados reportados y se describen las caracterizaciones por espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia de fotoluminiscencia; también se detalla el proceso de degradación del colorante Rodamina B y su evaluación. En el **capítulo 3: Metodología**, se explica el método de síntesis usado con las modificaciones hechas para la obtención de los polvos cerámicos basados en BiFeO_3 y los diferentes equipos utilizados para las caracterizaciones ya mencionadas. En el **capítulo 4: Caracterización del BiFeO_3 y los sistemas dopados - Resultados y discusión**, se realiza un análisis de los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones microestructural, estructural, eléctrica y magnética. En el **capítulo 5: BiFeO_3 como material fotodegradante - Resultados y discusión**, se analizan los resultados obtenidos de las caracterizaciones relacionadas con las propiedades ópticas, así como la funcionalidad fotodegradante del sistema en relación al colorante Rodamina B. Finalmente, se presentan las conclusiones, involucrando tanto las respuestas a las preguntas que motivaron el trabajo, como aquellas que fueron surgiendo en el transcurso de la investigación, las referencias bibliográficas tenidas en cuenta en el desarrollo de esta investigación, y los anexos.



Capítulo 1

Multiferroicidad

Los materiales multiferroicos son materiales que exhiben simultáneamente más de un tipo de ordenamiento ferroico (ordenamiento ferro(ferri)magnético, ferroeléctrico y/o ferroelástico). El ordenamiento magnético está relacionado con la interacción de intercambio entre dipolos magnéticos, originados por los orbitales atómicos semillenos. El eléctrico es el resultado del ordenamiento de los dipolos eléctricos y el elástico del ordenamiento de desplazamientos atómicos debido a la tensión aplicada al material. La existencia simultánea del ordenamiento magnético y eléctrico es particularmente interesante y podría ser utilizada para el almacenamiento de información, procesamiento y transmisión de datos. Sin embargo, esta propiedad es difícil de encontrar, ya que la existencia de orbitales atómicos *d* parcialmente llenos es prerequisite para la existencia de dipolos magnéticos, que se opone a la existencia de dipolos eléctricos locales, los cuales están típicamente asociados con la presencia de orbitales *d* vacíos y/o una configuración de par solitario. Lo anterior define los llamados materiales magnetoeleéctricos, que exhiben propiedades ferroeléctricas combinadas con propiedades ferro(ferri) o antiferromagnéticas [4].

1.1 Materiales magnetoeleéctricos

Después de su descubrimiento, han sido identificados varios compuestos magnetoeleéctricos [5]; sin embargo, el acople magnetoeleéctrico en los materiales monofásicos es demasiado débil para su uso en dispositivos y puede solamente ser observado a temperaturas muy bajas por causa de las bajas temperaturas de Néel (T_N) y de Curie (T_C) en las que se presenta este efecto; estos parámetros indican la temperatura por encima de la cual desaparece en los materiales el efecto antiferromagnético (T_N) y su comportamiento ferroeléctrico (T_C). El débil acople magnetoeleéctrico no es el único aspecto que limita el uso de estos materiales, a esto se suma el hecho de que los materiales multiferroicos magnetoeleéctricos monofásicos son escasos [6]. Los mecanismos convencionales a nivel atómico que gobiernan la ferroelectricidad requieren orbitales de metales de transición vacíos, mientras que el ferromagnetismo los requiere parcialmente llenos, ambos mecanismos son mutuamente excluyentes [7]; sin embargo, un mecanismo alternativo que podría potenciar el comportamiento magnetoeleéctrico en un material monofásico puede generarse al dopar con iones magnéticos sistemas que posean comportamiento ferroeléctrico [8]. El número de multiferroicos monofásicos que han sido identificados, pueden ser clasificados en: (i)

perovskitas como el BiFeO_3 , (ii) manganitas hexagonales (RMnO_3 , $R = \text{Y, Sc, In, Ho, Er, Dy, Tm, Yb, Lu}$), (iii) cupratos y (iv) otros compuestos tales como BaMnF_4 y $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$. Entre estos, el BiFeO_3 merece una especial atención por ser el único material magnetoelectrónico conocido que tiene ordenamiento eléctrico y magnético a una temperatura cercana a la temperatura ambiente ($T_c \sim 1100 \text{ K}$ y $T_N \sim 650 \text{ K}$) [7].

1.2 Estructura perovskita

La estructura perovskita ideal tiene una estequiometría ABX_3 , figura 1.1, en esta estructura los sitios catiónicos B están coordinados octaédricamente por aniones X. Los octaedros comparten las esquinas para formar una red tridimensional; por otra parte los sitios catiónicos A se encuentran en cavidades cubo-octaédricas con coordinación 12. Las perovskitas muestran un amplio rango de propiedades que incluyen superconductividad ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$), magnetorresistencia colosal ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$), ferromagnetismo de electrones itinerantes (SrRuO_3), comportamiento multiferroico (TbMnO_3), ferroelectricidad (BaTiO_3), piezoelectricidad ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) y conductividad iónica ($\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{-TiO}_3$, BaCeO_{3-x}), entre otras, sin duda las perovskitas representan la familia más importante de óxidos complejos [9].

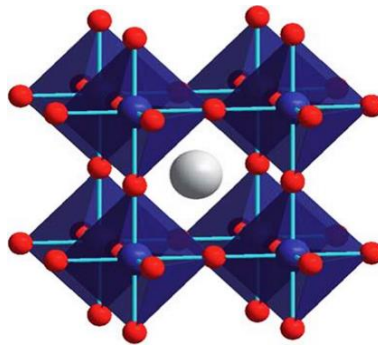


Figura 1.1. Estructura perovskita cubica ABX_3 . Las esferas grises representan los sitios catiónicos A, las esferas azules los sitios catiónicos B y las pequeñas esferas rojas son los aniones X [9]

La distorsión de la estructura ideal puede alterar significativamente las propiedades físicas; las distorsiones de inclinación octaédrica presente en un 80-90% en todas las perovskitas, ocurre cuando el sitio catiónico A es muy pequeño para la cavidad cubo-octaédrica y como consecuencia, se altera el ancho de la banda de conducción y la fuerza de las interacciones magnéticas de superintercambio, propiedades que aportan un mecanismo para ajustar las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Además de la flexibilidad estructural

mencionada, las perovskitas poseen una considerable flexibilidad composicional; las sustituciones químicas pueden realizarse en los tres sitios de la estructura ideal. Además, no solo existen óxidos con estructura perovskita, ya que el F, Cl y Br, pueden ocupar el sitio del oxígeno en esta estructura. La sustitución catiónica, puede adoptar disposiciones ordenadas o aleatorias y ha sido usada con éxito para ampliar la familia de perovskitas y la ingeniería de nuevos materiales [9].

1.3 Generalidades del BiFeO₃

El BiFeO₃ (BFO), es probablemente el material multiferroico más prometedor y la perovskita ferroeléctrica más investigada, su estudio como material multiferroico se inició en 1960 por Smolenskii y colaboradores [10]. En 1967, Achenbach y colaboradores tuvieron éxito en la preparación de BFO policristalino monofásico removiendo las fases no deseadas usando HNO₃ [11]. En 1990, Kubel y Schmid realizaron estudios de difracción de rayos X en monocristales. El descubrimiento, en 2003, de una gran polarización remanente, 15 veces mayor de la obtenida para el material en bloque, junto con un fuerte ferromagnetismo en películas delgadas, ha llevado a retomar la investigación y desde entonces muchos estudios han sido realizados en el material en bloque, películas delgadas y nanoestructuras [12]. A temperatura ambiente el BFO tiene una estructura perovskita distorsionada con simetría romboédrica y grupo espacial R3c, figura 1.2 [13], y presenta polarización espontánea a lo largo de uno de los ocho ejes [111] pseudo-cúbicos a una temperatura de Curie de ~1100 K.

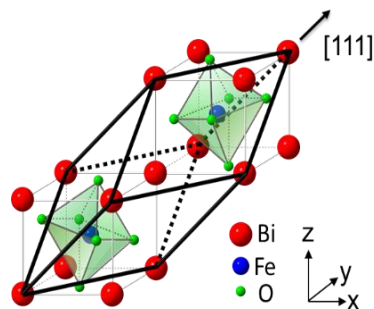


Figura 1.2. Estructura tipo perovskita del BiFeO₃ [14]

El BFO es un antiferromagnético tipo G ($T_N = 643$ K), es decir, cada ion de Fe³⁺ con espín-up es rodeado por seis iones de hierro con espín-down [15]. La estructura antiferromagnética

tipo G es modulada a una estructura espiral de espines que tiene una longitud $\lambda = 620\text{-}640 \text{ \AA}$ [16].

1.4 Síntesis de polvos cerámicos: Método Pechini

En 1967, Pechini desarrolló un proceso sol-gel para el uso de precursores metálicos que no son adecuados en las reacciones tradicionales, debido a su desfavorable equilibrio de hidrólisis. Aunque el método Pechini original, fue desarrollado específicamente para la preparación de películas delgadas, fue posteriormente adaptado a la síntesis de polvos. En este método un polialcohol como el etilenglicol es adicionado para establecer enlaces entre los quelatos por una reacción de poliesterificación, esto produce la gelación de la mezcla de reacción, después que la mezcla es secada, el gel obtenido es calentado para iniciar la pirólisis de las especies orgánicas, que resulta en aglomerados de partículas submicrométricas. La ventaja del método se encuentra en la eliminación del requisito de que los metales involucrados formen adecuados complejos hidróxidos. Los agentes quelantes son importantes porque tienden a formar complejos estables con una variedad de metales dentro de amplios rangos de pH, permitiendo una síntesis relativamente fácil de óxidos de considerable complejidad [17, 18]. Este método permite el control de tamaño de partícula, que depende de la variación de la temperatura de calcinación. Si se requiere un producto puro (libre de contaminantes orgánicos), es necesaria una temperatura de calcinación de $\sim 300^\circ\text{C}$, algunos agentes quelantes requieren temperaturas de descomposición mucho mayores.

1.5 Procesamiento cerámico: slip casting

El término “procesamiento de materiales cerámicos” define el conjunto de operaciones que se realizan para obtener una pieza con la forma y estructura deseadas (pieza en verde). El procesamiento cerámico parte de polvos, que normalmente necesitan una serie de tratamientos adecuados para su consolidación [19]. Uno de los métodos de conformado de uso común es conocido como prensado uniaxial, en este método el polvo es compactado en una matriz metálica mediante presión aplicada en una sola dirección, la pieza conformada toma la forma de la matriz y de las superficies a través de las cuales se aplica la presión, con este método las velocidades de producción son altas y el proceso es barato.

1.6 Caracterización de polvos y cerámicas

La caracterización física y química de los polvos cerámicos permite el control de procesos y el diseño de productos personalizados. Los polvos cerámicos son caracterizados por su forma y tamaño mediante técnicas de microscopía; por su estructura, cristalinidad y composición de fase a través de técnicas de difracción y por su estructura electrónica caracterizada mediante espectroscopia de absorción y emisión [20]. A continuación se describen las técnicas de caracterización utilizadas.

1.6.1 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR) es sin duda una de las técnicas analíticas más importantes a disposición de los científicos. Un espectro IR se obtiene mediante el paso de radiación IR a través de la muestra, al determinar que fracción de radiación incidente es absorbida; es decir la energía a la que aparece una banda en un espectro de absorción, se obtiene la frecuencia de vibración de una parte de la molécula [21]. Los avances más significativos en la espectroscopia IR, han surgido como resultado de la introducción de los espectrómetros con transformada de Fourier (IR-TF), este tipo de instrumentos usan un interferómetro que permite alcanzar el detector simultáneamente a todas las frecuencias y no una a la vez utilizando la transformación de Fourier [21]. Las interacciones de la radiación infrarroja con la materia, pueden ser entendidas en términos de los cambios en los dipolos moleculares asociados con las vibraciones y rotaciones. Con el fin de dar un modelo básico, una molécula puede ser considerada como un sistema de masas unidas mediante un resorte. Tomando como ejemplo el caso sencillo de una molécula diatómica, tales moléculas tienen tres grados de libertad, uno traslacional y dos rotacionales. Por otra parte, el movimiento de los átomos en las moléculas también puede darse con relación a otros átomos, es decir, las longitudes de enlace pueden variar o un átomo puede moverse fuera de su plano. Lo anterior es una descripción de los movimientos de tensión y flexión que son denominados conjuntamente como vibraciones.

1.6.1.1 Deconvolución

Hay una serie de técnicas disponibles que ayudan con la interpretación cualitativa y cuantitativa de los espectros, la deconvolución es una de ellas. La deconvolución es el

proceso de compensación del ancho de línea intrínseco de las bandas, con el fin de resolver el solapamiento de ellas. Esta técnica permite obtener espectros que tienen bandas muy cercanas entre sí, facilitando la distinción de sus características. La resolución del instrumento no se incrementa, pero la habilidad para diferenciar características espectrales puede mejorar significativamente. El procedimiento de deconvolución típicamente se repite iterativamente para mejorar los resultados. En la iteración, la forma de línea se ajusta en un solo intento para proporcionar bandas estrechas sin una distorsión excesiva [21].

1.6.2 Espectroscopia Raman

Esta técnica se ha convertido en una herramienta analítica popular en la caracterización de materiales; debido a que sus señales distintivas surgen del cambio de la energía vibracional de la molécula excitada lo que proporciona un medio factible para la identificación de la “huella dactilar” molecular [22]. A diferencia de la absorción en el infrarrojo que requiere un cambio en el momento dipolar o en la distribución de carga durante la vibración, para que la radiación de la misma frecuencia interactúe con la molécula y la impulse a un estado vibracional excitado; en la dispersión Raman se necesita una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En esta forma distorsionada, la molécula esta temporalmente polarizada, es decir, se produce de manera momentánea un dipolo inducido que desaparece cuando hay relajación y reemisión [23]. El momento dipolar inducido tiene la siguiente expresión:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] \quad (1.1)$$

Por lo tanto el momento dipolar inducido está en función de la frecuencia de vibración de la molécula (ν_v) y de radiación incidente (ν_{ex}); donde α_0 es la polarizabilidad del enlace a una distancia internuclear de equilibrio, E_0 es la amplitud del campo eléctrico y r_m representa la separación internuclear máxima en relación con la posición de equilibrio. El primer término de la ecuación (1.1) representa la dispersión Rayleigh, que tiene lugar en la frecuencia de excitación, ν_{ex} . El segundo y el tercer término corresponden, a la dispersión inelástica de la

luz: dispersión Raman. El segundo término corresponde a una energía más alta de la radiación dispersada, en comparación con el haz incidente (dispersión Anti-Stokes), mientras que el último término representa una disminución de la frecuencia (dispersión de Stokes). Normalmente, en un espectro Raman, la intensidad se representa como una función del número de onda de Raman, ω , expresado en cm^{-1} , que está relacionado con la diferencia de frecuencia entre la luz dispersada y la radiación electromagnética incidente [23].

1.6.3 Difracción de rayos-X

El método de difracción de rayos X se usa frecuentemente en la caracterización de polvos. La energía de las ondas electromagnéticas usadas es de varios miles de electronvoltios, en la mayoría de los casos la fuente de rayos X es la radiación $K\alpha$ característica, que se origina cuando los electrones de alta energía interactúan con un blanco de Cu (8.05 keV, 0.154 nm); por lo tanto, la radiación puede penetrar los sólidos e interactuar con su estructura interna. Como resultado, la dispersión esférica de los rayos X de cada uno de los átomos del sólido se combina, generando efectos de difracción. Si la muestra en polvo es de composición nanométrica, las partículas cristalinas se orientan aleatoriamente en un determinado plano cristalino que coincide con el haz incidente en un ángulo θ , generando interferencias constructivas; un conjunto de estos planos (0.1 a 10% de los cristalitos irradiados), genera una señal en el detector. El ángulo en el cual el detector recibe esta señal de interferencia es también θ , y da la correspondiente distancia interplanar, d , de la red mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta; n = 1, 2, \dots, \quad (1.2)$$

Donde n es un número entero llamado orden de reflectancia, λ es el número de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina, y θ es el ángulo entre el haz incidente y la normal al plano de reflexión. La distancia interplanar es característica de cada red, y por lo tanto, permite identificar la fase y estructura cristalina, así como la composición atómica [20].

1.6.4 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra. El haz genera la emisión de nuevos

electrones de la superficie de la muestra, que, de modo análogo a un tubo de rayos catódicos, genera una imagen que puede ser analizada, dando así, información morfológica y topográfica de la superficie del sólido [24]. En MEB se crean imágenes con una apariencia tridimensional por medio de los electrones secundarios emitidos desde la superficie de la muestra; estos electrones se emiten de átomos que interactúan con el haz electrónico principal enfocado sobre la muestra. Con el fin de incrementar la conductividad de la muestra y con ello evitar la carga de los polvos no conductores, estas son comúnmente cubiertas con una película de oro, tungsteno o platino de 2 a 5 nm de grosor [20]. El contraste de las micrografías resulta de varios mecanismos, pero principalmente de las variaciones en la topografía de la superficie. Por consiguiente, la micrografía de los electrones secundarios es virtualmente la imagen directa de la estructura real de la superficie. La resolución de la técnica es limitada por el tamaño mínimo que puede ser obtenido con el diámetro del haz de electrones incidente y, en última instancia, por la dispersión del haz, una vez que este interaccione con la muestra.

1.6.5 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas, son las determinadas respuestas de un material al campo magnético. En la figura 1.3 se presenta una respuesta de tipo magnético, conocida como curva de histéresis; cuando el campo externo es cero los dominios del material se encuentran desalineados (1), dando como resultado una magnetización nula. Al aumentar el campo los dipolos empiezan a orientarse en su dirección (2) y el material adquiere una magnetización neta, a un cierto valor del campo, conocido como campo de saturación, H_s todos los dominios se alinean (3), el material se satura y la magnetización llega a su valor máximo o de saturación, M_s . Hasta este punto el comportamiento es similar al de un material paramagnético. La diferencia entre ambos comportamientos se evidencia cuando el campo magnético es disminuido hasta cero. Si el material es paramagnético la curva de desmagnetización seguirá el mismo camino que la curva de magnetización, es decir, se recorrerá el camino inverso. Ahora, si el material es ferromagnético se evidenciará el comportamiento asociado a lo que se conoce como “memoria magnética” los dipolos conservarán una alineación haciendo que la disminución de la magnetización no acompañe la disminución del campo, hasta el punto que para un campo magnético externo igual a cero

el material mantendrá una cierta magnetización conocida como magnetización remanente, M_r (4).

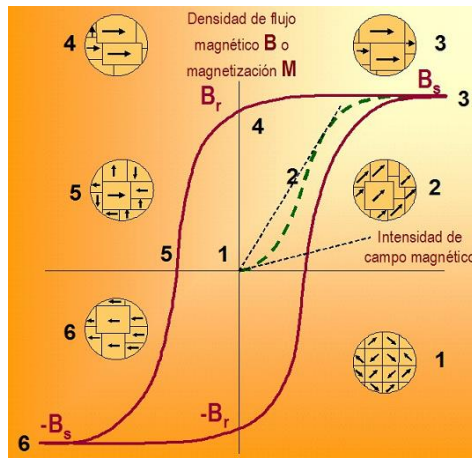


Figura 1.3. Ciclo de histéresis magnética del material en presencia de un campo magnético

Si se desea desmagnetizar totalmente el material será necesario aplicar un campo magnético “negativo” al que se le conoce como campo coercitivo, H_c , que desalineará totalmente los dominios (5). El ciclo se completará cuando este campo alcance su valor máximo, H_s , para saturar de nuevo el material.

1.6.6 Propiedades dieléctricas

En las aplicaciones electrónicas son convenientes altos valores de la constante dieléctrica relativa, mientras que en los problemas de aislamiento eléctrico se necesitan valores bajos de la constante dieléctrica relativa y del factor de pérdidas. La constante dieléctrica relativa de un material es la razón sin dimensiones entre la capacitancia de un condensador que tenga como dieléctrico el material y la capacitancia de un condensador, geoméricamente equivalente, que tenga como dieléctrico el aire. La capacitancia y la tangente del ángulo de pérdidas ($\tan \delta$) o factor de pérdidas, son cantidades medibles que reflejan los mecanismos de la polarización [25]. En la práctica, es usual utilizar la constante dieléctrica relativa al vacío:

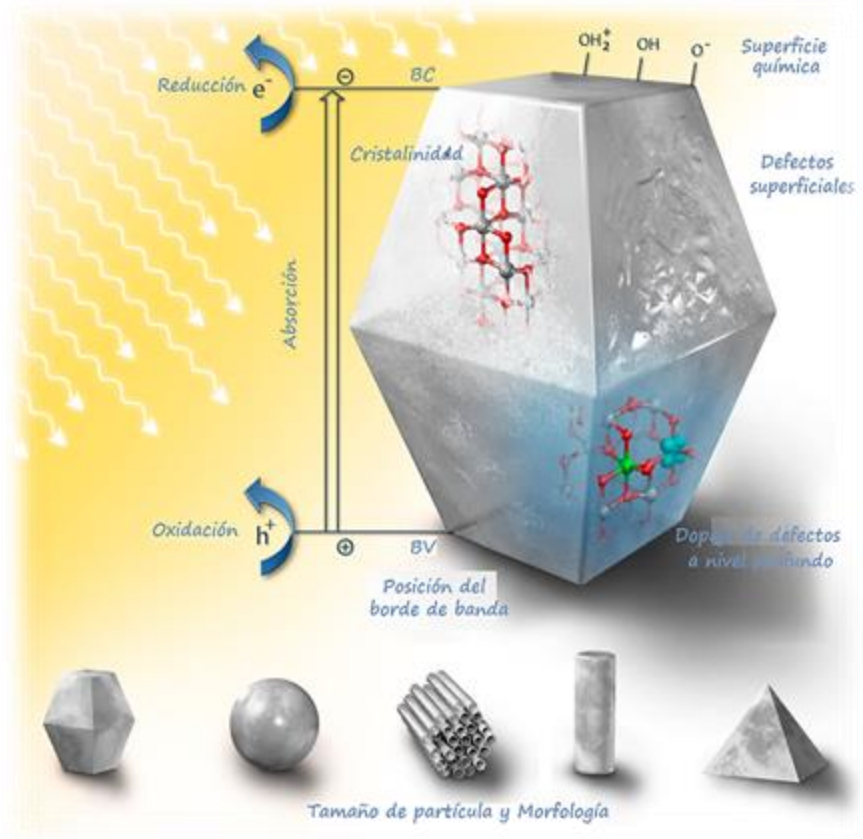
$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \chi + 1 \quad (1.3)$$

Donde ϵ se conoce con el nombre de permitividad dieléctrica o constante dieléctrica del medio, ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío y χ la susceptibilidad dieléctrica; la constante

dieléctrica del medio va a depender fuertemente de la frecuencia del campo aplicado debido a la diferencia en el tiempo de respuesta de los distintos mecanismos de polarización. En un medio dieléctrico si aplicamos un campo armónico en el tiempo, podemos definir la tangente de pérdidas como:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.4)$$

Donde ε' y ε'' corresponden a la componente real e imaginaria de la permitividad ε del dieléctrico; la tangente de pérdidas es una magnitud adimensional que refleja las pérdidas de energía en un dieléctrico.



Factores que impactan la actividad fotocatalítica de una partícula de semiconductor inorgánico [30]

Capítulo 2

Fotodegradación mediada por semiconductores

La fotocatalisis en superficies de semiconductores ha crecido enormemente en las tres últimas décadas [26, 27]; la razón de ello es su analogía con la fotosíntesis, el proceso químico natural más importante. Los pasos claves en ese admirable proceso fotocatalítico son la generación fotoquímica de cargas, la captura de carga, el intercambio interfacial de electrones y el acoplamiento C-C. Los primeros dos pasos pueden ser imitados en cierta medida por sistemas moleculares, pero no los dos últimos, que representan la parte de síntesis química. El uso de semiconductores ha permitido imitar estos últimos dos pasos, al hacer viables los acoplamientos sencillos C-C, H-H y C-N, tras la irradiación de una suspensión de un polvo semiconductor en presencia de sustratos donadores y aceptores de electrones. Las cargas generadas por la luz por estar atrapadas en la superficie, experimentan una reducción interfacial concertada y reacciones de oxidación con los sustratos. En la mayoría de los casos, los productos primarios son radicales de corta duración, que se convierten en productos finales por formación selectiva de enlaces químicos [28]. Características como las mencionadas anteriormente han expandido el uso de los semiconductores en áreas de estudio como la degradación aeróbica de los contaminantes orgánicos: purificación de aguas, tema de gran importancia en la actualidad.

2.1 Tratamiento de la contaminación del agua

La contaminación del agua no es reciente, en las últimas décadas ha alcanzado proporciones muy preocupantes, pues la cantidad que puede considerarse como pura y utilizable cada vez es menor. Actualmente la preocupación por la escasez de agua potable y las leyes en materia ambiental son más estrictas, por ello las empresas que tratan de obtener la certificación ISO 14001, norma ambiental internacional, va en aumento. Aún no se ha diseñado un sistema de tratamiento que descontamine el agua completamente, esto es motivo prioritario de investigación y práctica de alternativas que reduzcan el riesgo de la contaminación ambiental.

En la actualidad el sector textil es considerado una fuente de contaminación, debido a que la fabricación de los diferentes productos textiles llevada a cabo a partir de procesos como lavado, lanzado, estirado, acabado, teñido, entre otros, genera agua residual que contiene fenoles, sulfuros, cromo y colorantes. Estos últimos son uno de los contaminantes que llama

la atención, por el color y debido a que algunos son de difícil degradación [29, 30]. En Colombia este tipo de contaminación puede observarse en los dos polos de desarrollo textil: Medellín, donde se ubica las grandes industrias pertenecientes a sociedades anónimas, y Bogotá, D.C., donde se encuentran empresas en su mayoría sociedades limitadas, de carácter familiar e intensivo en el uso de fibras sintéticas y en tejido de punto [31].

El tratamiento de aguas residuales industriales, puede ser un problema complejo, debido a la gran variedad de compuestos y niveles de concentración posibles. Los avances en investigaciones acerca del efecto de ciertos contaminantes, normas ambientales más estrictas, y factores económicos, han generado nuevas tecnologías. Los métodos más deseables para tratar efluentes acuosos son aquellos capaces de mineralizar los contaminantes residuales o transformarlos en materiales inocuos al hombre y a la naturaleza a un bajo costo. El problema de la destrucción eficiente de contaminantes orgánicos ha llevado al desarrollo de los llamados procesos avanzados de oxidación. Estos permiten en ocasiones destruir completamente los contaminantes orgánicos, "mineralizándolos", al realizarse reacciones hasta convertirlos en CO_2 y H_2O . Otras veces producen compuestos "más deseables" que los compuestos originales (como ácidos minerales diluidos), dependiendo del tipo de molécula a tratar [32].

2.2 Procesos avanzados de oxidación

Las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs); se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El término y su contexto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores [33], quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias altamente oxidantes, como es el caso del radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), que pueden ser generadas por medios fotoquímicos (incluida la irradiación con luz solar) o por otras formas de energía, y que poseen una alta capacidad para oxidar materia orgánica [33, 34]. Algunos PAOs como: la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, se combinan con reductores químicos que propician transformaciones a contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. Se ha encontrado que las características de los PAOs

tienen su origen en su viabilidad termodinámica y que su capacidad oxidativa aumenta conforme se forman más radicales libres. La reacción global, que ilustra el proceso general, se indica en la ecuación (2.1). Igualmente, los radicales hidróxilo pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por el halógeno.



En definitiva, las ventajas de los PAOs, se pueden resumir en las siguientes:

- Propiciar la mineralización de los contaminantes orgánicos y su oxidación, llevando a la formación, al final del proceso, de dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc.
- Reducir la generación de desechos, como “barros”, que requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición posterior.
- Actuar sobre contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, por ejemplo, el biológico, y favorecer su transformación a productos tratables.
- Disminuir la concentración de compuestos que se forman por pre-tratamientos alternativos realizados, como la desinfección.
- Mejorar las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Requerir mucha menor energía, para su ejecución, que otros métodos.

2.3 Características de los fotocatalizadores

De entre todos los PAOs, aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés, ya que se eliminaría la desventaja que tienen estos procesos del consumo de energía mediante lámparas, ya que éstas son sustituidas por el sol. La descontaminación de aguas contaminadas mediante fotocatalisis solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar. Esto no es sólo debido a que es una excepcional demostración de la aplicación de la energía solar a la conservación medioambiental, sino que, al contrario de la mayoría de los procesos fotoquímicos, su versatilidad permite que sea empleada con mezclas complejas de contaminantes. Se define fotocatalisis solar como la aceleración de una fotorreacción química mediante la presencia de un catalizador. Tanto la

luz como el catalizador son elementos necesarios. El término fotocatalisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible, que en este caso se trata del catalizador. El concepto de fotocatalisis heterogénea es simple: el uso de un sólido semiconductor (ej: TiO_2 , ZnO , BiFeO_3 , etc.) que forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. En el caso de fotocatalisis homogénea el catalizador está disuelto en el agua que contiene los contaminantes a tratar, también disueltos, por lo que todos los elementos que intervienen en el proceso se encuentran en la misma fase. Por definición, en ambos casos, el catalizador debe de poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos.

2.3.1 Conceptos básicos de la semiconducción

Los semiconductores, presentan una conducción eléctrica por medio de electrones que están presentes sólo a causa del material cristalino que se considere, y no a causa de la presencia de elementos extraños o impurezas. A este tipo de conducción se le denomina conducción intrínseca. En algunos cristales, los átomos están unidos entre sí por enlaces covalentes; si se eleva la temperatura, la energía que se aporta es capaz de romper algún enlace haciendo que se pierda alguno de los electrones que lo formaban. Si la energía aportada ha sido lo suficientemente importante (igual o superior al "gap" o intervalo entre las bandas de conducción y valencia) el electrón habrá pasado de la banda de valencia a la banda de conducción, saltando la distancia energética que las separaba y que no es otra que la de la banda prohibida (E_g).

La diferencia más destacable entre un metal y un semiconductor es que la "vacante" dejada por el electrón liberado como consecuencia de la energía recibida, se comporta como si fuera una nueva partícula libre con una carga positiva y una masa comparable a la del electrón. Esta pseudo-partícula recibe el nombre de hueco. Como en los semiconductores puros existen siempre en cantidades iguales, electrones de conducción y huecos, dichos materiales no serán lo suficientemente útiles para la mayoría de las aplicaciones prácticas de los semiconductores. De hecho, el desarrollo de éstos no sería posible si no se tuviese la libertad

de agregar al material puro, cantidades pequeñas de sustancias que actúen como dopantes (impurezas) y que añaden niveles intermedios a la estructura electrónica. De esta forma es posible crear semiconductores que presenten conductividad extrínseca (la debida a la adición de otros átomos) para una gama de temperaturas bastante amplia. Dependiendo de la capacidad de ceder o aceptar electrones, que tenga el elemento que se agrega al material puro, pueden encontrarse semiconductores “tipo n” donde los electrones son los portadores mayoritarios de carga y semiconductores “tipo p” donde los huecos son los portadores mayoritarios de carga; lo anterior se esquematiza en la figura 2.1.

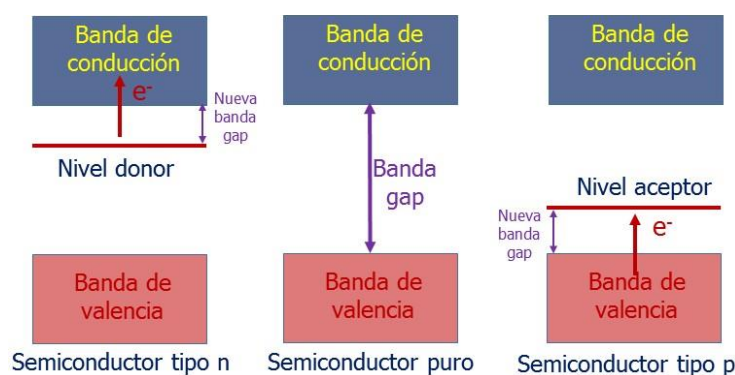


Figura 2.1. Esquema de las bandas de energía para un semiconductor puro y la generación de niveles cuando es dopado

2.3.2 Óxidos metálicos como fotocatalizadores

Las características importantes del sistema fotocatalítico son: una banda prohibida deseada, morfología adecuada, área superficial alta, estabilidad y capacidad de reutilización [35, 36]. Los óxidos metálicos tales como los óxidos de vanadio, cromo, titanio, zinc, estaño y cerio que tienen estas características; son utilizados en procesos fotocatalíticos en los que, la absorción de la luz, induce un proceso de separación de cargas con la formación de huecos positivos que son capaces de oxidar sustratos orgánicos [35, 36]. En este proceso, un óxido metálico se activa ya sea con luz UV, luz visible o una combinación de ambas, y los electrones foto-excitados se promueven desde la banda de valencia a la banda de conducción, formando un par electrón/hueco (e^-/h^+). El par fotogenerado (e^-/h^+) es capaz de reducir y/o oxidar un compuesto adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador. La actividad fotocatalítica del óxido metálico proviene de dos fuentes: (i) generación de radicales $\bullet\text{OH}$ por oxidación de aniones OH^- , (ii) generación de radicales O_2^- por reducción de O_2 . Tanto

los radicales como los aniones pueden reaccionar con los contaminantes para degradar o transformarlos a subproductos menos nocivos [36, 37].

Hay muchos catalizadores reportados en la literatura utilizados en este proceso; entre estos, óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO , SnO_2 y CeO_2) que son abundantes en la naturaleza, también han sido utilizados ampliamente como fotocatalizadores heterogéneos desde hace varias décadas [37, 38]. Esto es debido a su biocompatibilidad, estabilidad excepcional en una variedad de condiciones y la capacidad de generar portadores de carga cuando se estimula con la cantidad requerida de luz. La combinación favorable de estructura electrónica, propiedades de absorción de luz, características de transporte de carga y tiempos de vida en estados excitados, ha hecho posible su aplicación como fotocatalizadores [39]. La fotocatálisis heterogénea de óxidos metálicos tales como TiO_2 , ZnO , SnO_2 y CeO_2 ha demostrado su eficiencia en la degradación, de una amplia gama, de distintos contaminantes en compuestos biodegradables y eventualmente su posterior mineralización a dióxido de carbono y agua [40, 41]. La fotocatálisis heterogénea se está investigando activamente como un sistema prometedor de auto-limpieza, antibacterial y de desodorización [37, 35, 36]. Las aplicaciones de tales procesos fotocatalíticos son necesarios en la purificación de aguas residuales, mediante la eliminación de bacterias y otros contaminantes, ya que esto puede hacer que el agua sea reutilizable.

2.4 La ferrita de bismuto como fotocatalizador

Se han presentado algunos trabajos sobre la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos (colorantes), utilizando BiFeO_3 , en ellos se observa la relación entre las propiedades del material y su eficiencia en la fotodegradación.

2.4.1 Factores que afectan a la actividad fotocatalítica de partículas BFO

Desde que Ramesh y colaboradores [42] descubrieron el efecto fotovoltaico en el BFO, se han realizado muchos trabajos relacionados con sus aplicaciones utilizando este efecto [43, 44]. La relativamente estrecha banda prohibida (2.1-2.7 eV [45]) del BFO permite la absorción de la luz solar hasta ~ 750 nm; por lo tanto, las aplicaciones del BFO, ya sea en la

degradación de contaminantes o en la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de la disociación del agua con luz visible, han llamado mucho la atención [46]. Por ejemplo, el colorante RhB en aguas residuales industriales podría ser completamente degradado bajo irradiación directa de luz solar, durante 35 minutos, utilizando BiFeO_3 como fotocatalizador [47]. Algunos investigadores [46] también analizaron el uso de BFO para generar hidrogeno a través de la disociación del agua a partir de un proceso fotocatalítico o fotoelectroquímico (PEC), aunque el mecanismo todavía no se entiende bien. Se reconoce que muchos factores pueden tener influencia sobre la eficacia fotocatalítica de un material dado. Por ejemplo, el tamaño de partícula, la morfología, así como agentes de dopado pueden afectar significativamente la capacidad del desprendimiento de hidrógeno de un fotocatalizador durante el proceso fotocatalítico. Algunas modificaciones tales como el dopaje [48] y la manipulación de la microestructura [49] se utilizan para mejorar la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno.

2.4.2 Degradación de contaminantes orgánicos con partículas BFO

En años recientes, muchos experimentos han mostrado que la ferrita de bismuto puede degradar eficazmente los contaminantes orgánicos. Gao y colaboradores utilizaron nanopartículas de BFO de ~120 nm para degradar naranja de metilo bajo luz visible y casi todo el naranja de metilo se degradó después de 16 h [50]. En el reporte de Wang y colaboradores, nanopartículas de BiFeO_3 con tamaño medio de partícula de 35 nm degradaron con éxito la rodamina B en un lapso de 1 h [51]. El experimento de Jiang y colaboradores demostró que el BiFeO_3 fue efectivo en la degradación de azul de metileno bajo irradiación de luz visible [52]. Xu y colaboradores reportaron que el BiFeO_3 pudo degradar el rojo Congo con irradiación de luz visible, aunque el efecto de degradación no es tan bueno [53]. Estos resultados predicen que el BiFeO_3 puede tener aplicaciones prometedoras en el tratamiento del agua.

2.5 Caracterización utilizada en la determinación de la actividad fotocatalítica

En el capítulo 1 fueron descritas las técnicas utilizadas para caracterizar tanto los polvos cerámicos, como cerámicas obtenidas de los sistemas estudiados, tales como espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido

y transmisión, caracterización magnética y eléctrica. A continuación, se describirán las técnicas utilizadas para determinar su aplicación como fotocatalizador.

2.5.1 Espectroscopia de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa considera que una fracción de la luz monocromática que incide sobre la superficie del polvo puede experimentar una reflexión especular en la superficie; la otra fracción por su parte puede dispersarse y después de múltiples reflexiones volver a la superficie, esto se conoce como reflectancia difusa (figura 2.3) [54]. La reflexión de esta última fracción de luz, luz dispersada difusamente (donde una porción puede ser absorbida por la muestra), es entonces recogida y dirigida al detector óptico.

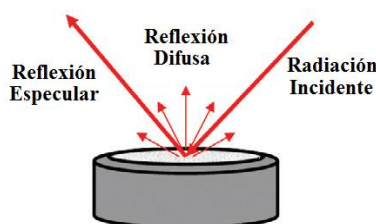


Figura 2.3. Representación esquemática de un experimento de reflectancia difusa. Adaptado de [55]

Las mediciones de reflectancia difusa se realizan usualmente utilizando un espectrofotómetro UV-visible equipado con un accesorio de reflectancia difusa (esfera integradora), capaz de recoger el flujo de luz reflejado. La ventaja de este método es que la preparación de la muestra es sencilla y simplemente requiere moler el material hasta el grado de finura deseado y tamizarlo para restringir el tamaño de partícula [56]. La espectroscopia de reflectancia difusa es una herramienta simple pero poderosa para estimar la banda gap de energía (E_g), de muestras en polvo. Para cada tipo/familia de óxidos semiconductores el valor de E_g está relacionado con significativas propiedades dimensionales, estructurales y/o funcionales, y por ello la adsorción óptica es una fuente relevante para conocer tales materiales [57]. Como la técnica no requiere que la muestra sea dispersada en un medio líquido, el material no es contaminado o consumido. El conocimiento exacto de E_g es fundamental en la fotocatalisis para prever la longitud de onda de la luz incidente que puede excitar al semiconductor [58].

2.5.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia

En el campo de la física de estado sólido, ha sido ampliamente usada para la determinación de la banda gap o de los niveles de impurezas de los materiales semiconductores, y también de sus defectos [59]. La fotoluminiscencia, es decir, el efecto de emisión espontánea en un sistema fotoexcitado, puede ser esquematizado en términos de un proceso de tres pasos (figura 2.4), el primer paso es la absorción de un fotón de energía $\hbar\omega$ con la consecuente creación de un par electrón-hueco; el segundo paso es la relajación del electrón libre y el hueco, hacia la parte inferior de la banda de conducción (BC) y la parte superior de la banda de valencia (BV), respectivamente (en muestras sin defectos), mediante la rápida dispersión con fonones acústicos y ópticos.

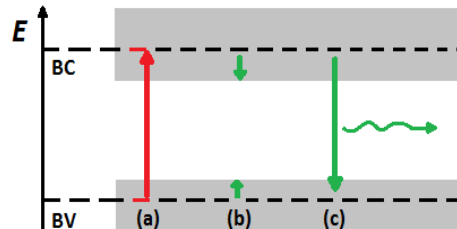


Figura 2.4. Esquema de los tres pasos del proceso de fotoluminiscencia: (a) absorción; (b) relajación y (c) recombinación radiactiva y emisión de fotones. Las áreas sombreadas indican la banda de conducción y la banda de valencia. Adaptado de la referencia [60]

Finalmente, el tercer paso es la recombinación radiactiva del electrón y el hueco, durante o al final del proceso de relajación, con un retorno del sistema a su estado fundamental por emisión de un fotón de menor energía que $\hbar\omega$ [60]. Los procesos de recombinación más frecuentemente observados en un espectro de fotoluminiscencia están relacionados con los estados excitados de menor energía, como se muestra en la figura 2.5. Esto se debe a que la escala temporal de los procesos de relajación ($\sim 10^{-12}$ s) es mucho más rápida con respecto a las recombinaciones radiactivas ($\sim 10^{-9}$ s), de modo que la emisión del fotón tiene lugar solamente después de que los portadores han alcanzado los estados excitados de mínima energía. Los espectros de fotoluminiscencia de semiconductores reales, se caracterizan por estar relacionados con la presencia de defectos e impurezas, cuya incorporación en la estructura cristalina se asocia a menudo con niveles de energía dentro del gap prohibido; es el caso de los tres primeros paneles en la figura 2.5. Dado que el proceso de relajación

favorece en gran medida los estados de baja energía, estos niveles de impureza normalmente dan lugar a una señal de fotoluminiscencia significativa.

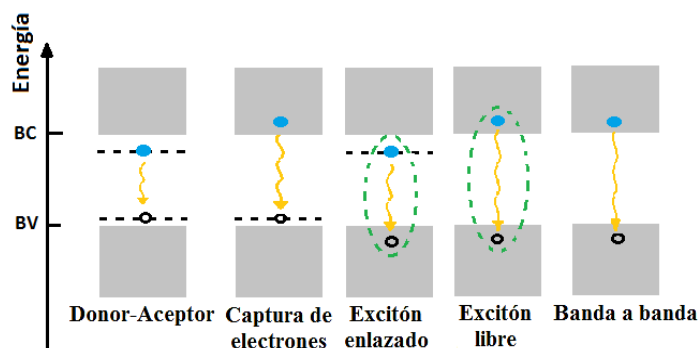


Figura 2.5. Principales procesos de recombinación observados en fotoluminiscencia. Las áreas sombreadas indican las BV y BC, mientras que las líneas horizontales punteadas marcan la posición energética de los estados de impureza. Los electrones (huecos) son indicados por puntos sombreados (huecos). Las flechas onduladas indican la recombinación radiactiva. Las curvas discontinuas destacan las interacciones de Coulomb. Adaptado de [60]

Por lo tanto, la espectroscopia de fotoluminiscencia es una potente herramienta para la investigación de las impurezas superficiales, frecuentemente caracterizadas por una baja densidad de volumen y por lo tanto difíciles de detectar mediante mediciones de absorción [60].

2.5.3 Espectrometría de fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia es un método rápido y sensible para la caracterización de ambientes y eventos moleculares, mediante el análisis de la fluorescencia de una muestra [61]. En este método, un haz con una longitud de onda que varía entre 180 y ~800 nm pasa a través de una solución contenida en una cubeta, la luz que es emitida por la muestra es medida desde un determinado ángulo. Los compuestos fluorescentes tienen dos espectros característicos: un espectro de excitación (luz que es absorbida por la muestra) y un espectro de emisión (luz emitida por la muestra), a menudo se hace referencia a estos espectros como la huella dactilar de fluorescencia de un compuesto. No hay dos compuestos que tengan la misma huella dactilar de fluorescencia. Este principio hace de la fluorimetría una técnica analítica muy específica [61]. Los espectros de excitación y emisión reflejan la estructura del nivel vibratorio en los estados electrónicos, fundamental (S_0) y excitado (S_1 o S_2), respectivamente, figura 2.6.

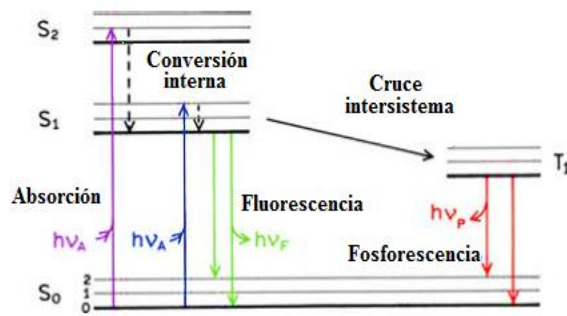


Figura 2.6. Transiciones que dan lugar a espectros de absorción y emisión de fluorescencia. Adaptado de [62]

Un fluoróforo se excita generalmente hasta un cierto nivel vibracional superior, S_1 o S_2 . Con pocas raras, excepciones, las moléculas en las fases condensadas rápidamente se relajan al nivel vibratorio más bajo de S_1 . Este proceso se llama conversión interna y generalmente ocurre dentro de 10^{-12} s o menos. Dado que los tiempos de vida de la fluorescencia están por lo general próximos a 10^{-8} s, la conversión interna está completa antes de la emisión. Por lo tanto, la emisión de fluorescencia resulta de un estado excitado térmicamente equilibrado, es decir, del estado vibratorio de energía más bajo de S_1 . El retorno al estado fundamental ocurre cuando un nivel de estado vibracional excitado superior, rápidamente alcanza el equilibrio térmico (10^{-12} s) (Figura 2.6). Una consecuencia interesante de la emisión desde estados fundamentales vibratorios superiores es que el espectro de emisión es típicamente una imagen especular del espectro de absorción de la transición $S_0 \rightarrow S_1$. Esta semejanza ocurre porque la excitación electrónica no altera en gran medida la geometría nuclear.



Capítulo 3

Metodología

3.1 Síntesis de los polvos cerámicos

La obtención del sistema BiFeO_3 , $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ (con $x= 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20), donde x representa la fracción molar; se llevó a cabo por el método Pechini empleando los precursores, el agente quelante y el polialcohol presentados en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Reactivos usados durante el proceso de síntesis

Reactivo	Fórmula química	Marca	Pureza
Oxido de lantano	La_2O_3	Sigma	99.9 %
Nitrato de bismuto III pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98.0%
Nitrato de hierro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99.9%
Acetato de praseodímio III hidratado	$\text{Pr}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99.9%
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	99.5%
Etilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Fisher scientific	99.9%

La cantidad de cada precursor metálico, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y La_2O_3 , se determinó por cálculos estequiométricos a partir de una 1 mol del sistema respectivo. La relación 4:1 (AC: precursores metálicos), se utilizó en los diferentes procesos de síntesis. El proceso inicia con la mezcla del ácido cítrico y etilenglicol en relación molar 1:4; para la preparación de 5 g de los sistemas de estudio, 26.2675 g de ácido cítrico y 31.0350 g de etilenglicol son mezclados. El calentamiento a 70°C de esta mezcla, facilita la formación de una red polimérica mediante la formación del enlace éster entre los grupos ácido y los grupos hidroxilo. Después de formada la red polimérica, la solución reposa hasta alcanzar la temperatura ambiente, el siguiente paso es la mezcla de los precursores (figura 3.1).



Figura 3.1. Precursores del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05 - 0.2$). De izquierda a derecha se encuentra el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y al La_2O_3

Los precursores utilizados previamente son solubilizados en HNO_3 2M (figuras 3.2 (a) y (b)), como ha sido reportado en literatura [63]. La cantidad de cada precursor está en función de la cantidad del sistema de estudio a preparar (5 g). Con los precursores disueltos se procede a adicionar cada uno de ellos a la solución de ácido cítrico y etilenglicol, el orden de adición: La ó Pr/Bi/Fe está en función de la solubilidad de los precursores.

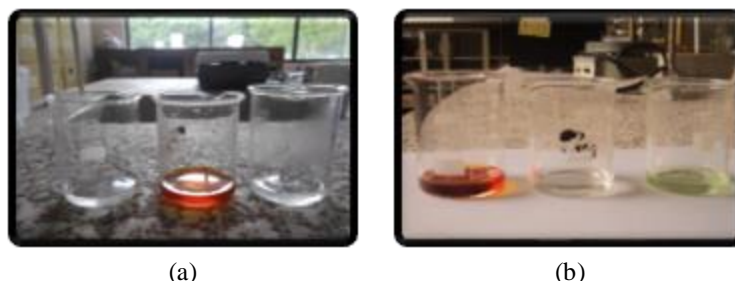


Figura 3.2. Solubilidad de los precursores del sistema (a) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05 - 0.2$) y (b) $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05 - 0.2$)

Al realizar este paso la solución cambia de color con la adición de cada precursor. La mezcla se realiza con agitación y en intervalos de tiempo que garantizan la mayor solubilidad (5–10 minutos (min)), la solución final es de aspecto café para los sistemas dopados con lantano y de igual forma con praseodimio (figura 3.3).

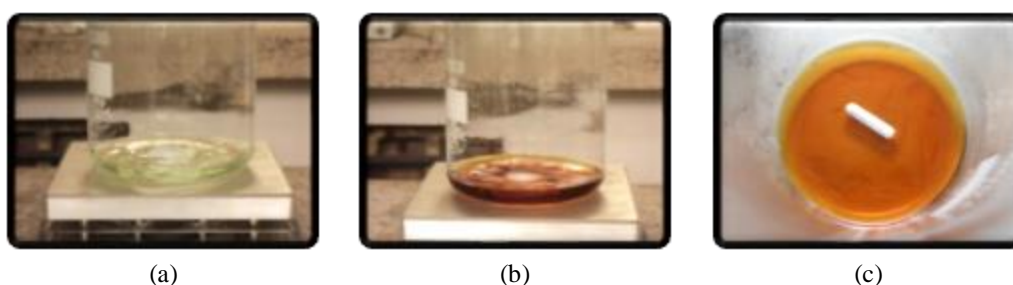


Figura 3.3. Mezcla de precursores y combustibles del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05; 0.2$): (a) Adición de Pr $(\text{O}_2\text{C}_2\text{CH}_3)_3\text{xH}_2\text{O}$, (b) adición de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y (c) solución final.

El siguiente paso en el proceso de síntesis consiste en controlar la acidez de la solución donde se disolvieron los precursores cuyo valor de $\text{pH} \sim 0.3$, esto se hace agregando volúmenes de 0.2 mL de NH_4OH a la solución que se encuentra en agitación y midiendo el pH después de cada adición, en el proceso se utiliza un dosificador (figura 3.4). En este paso se observa que al aumentar el valor de pH , la solución inicialmente de color café, se torna verde y finalmente

amarilla (figura 3.5), este último color indica que la solución se encuentra en el pH de saturación (pH 9.0).



Figura 3.4. Montaje utilizado para controlar la acidez de la solución por adición del NH_4OH , donde se observa un pH-metro (lado izquierdo), un agitador magnético (centro) y el dosificador (lado derecho)

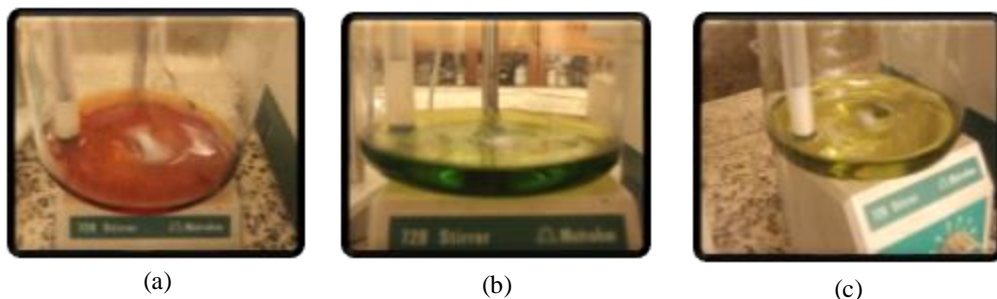


Figura 3.5. Cambios de color observados en la solución de trabajo al aumentar el pH por adición de NH_4OH , (a) pH ~ 0.3 , (b) pH ~ 1.5 y (c) pH ~ 9.0 (pH de saturación)

Para obtener la resina, la solución a pH de saturación se somete a una temperatura de 110°C . A los 3 min de iniciado el proceso, la solución adquiere una tonalidad oscura que se hace más evidente con la formación de una resina de alta viscosidad con un tiempo de calentamiento de 2 h; el proceso se realiza con agitación para disminuir el tiempo de evaporación de la solución, la figura 3.6 muestra el proceso de formación de la resina.

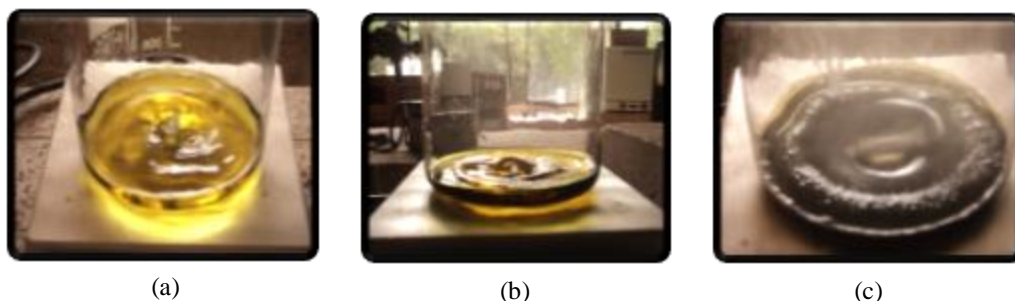


Figura 3.6. Cambios físicos observados en la solución a pH de saturación durante el calentamiento: (a) 0 min, (b) 3 min y (c) 2 h

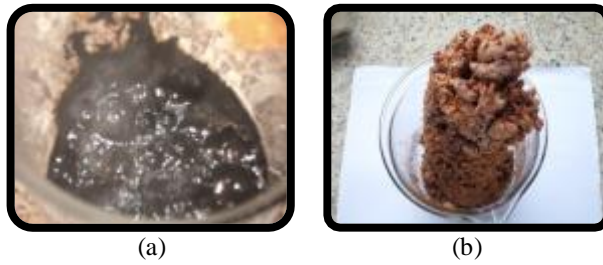


Figura 3.7. Aspecto físico de la solución de trabajo antes y después del tratamiento térmico a 300 °C por 2h:
(a) resina polimérica y (b) sólido amorfo

En el último paso del proceso, el sólido amorfo después de ser sometido a molienda se lleva a calcinación a una temperatura de 700°C, para eliminar restos de material orgánico, agua adsorbida en la resina y favorecer la formación del material deseado. La programación del tratamiento térmico se presenta en la figura 3.8.

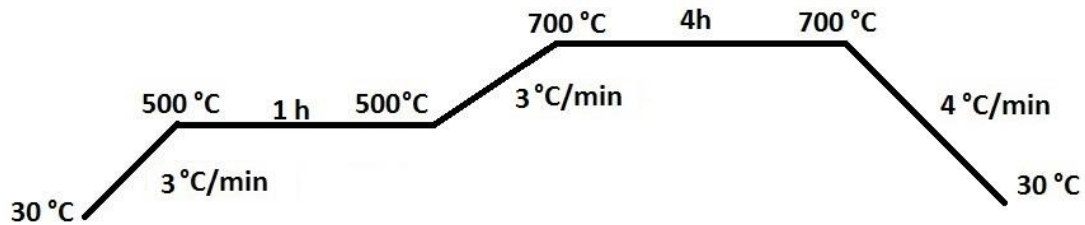


Figura 3.8. Programa de calentamiento

3.2 Procesamiento de los polvos cerámicos para su caracterización eléctrica

3.2.1 Proceso de prensado uniaxial

Parte de los polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini, fueron procesados por prensado uniaxial con el fin de obtener piezas cerámicas en verde con la suficiente resistencia mecánica que permita su posterior sinterización, lo anterior es un requisito necesario para la caracterización eléctrica del material. En este proceso, 0.3 gramos de muestra en polvo previamente macerada en un mortero de ágata, se coloca dentro de un troquel que tiene un diámetro de ~10 mm, donde se distribuye uniformemente antes de someter el sistema a presión. Las piezas cerámicas en verde con forma cilíndrica, son obtenidas al colocar la muestra bajo una presión de 1250 MPa por un tiempo de 3 min.

3.2.2 Tratamiento térmico de las piezas cerámicas obtenidas por prensado uniaxial

Las piezas cerámicas en verde de las muestras $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20), el tratamiento térmico al que fueron sometidas las muestras para su sinterización consta de tres parámetros diferentes así: (i) de temperatura ambiente se sube la temperatura hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y allí permanece 30 min, (ii) se incrementa de nuevo la temperatura a la misma velocidad de calentamiento hasta 600°C , donde permanece 30 min y (iii) finalmente y bajo las mismas condiciones se incrementa la temperatura hasta 775°C donde permanece 30 min.

3.3 Caracterización de los polvos cerámicos y piezas cerámicos sinterizadas

3.3.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo de transmitancia presentados en este trabajo se obtuvieron usando el espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR, perteneciente al Programa de Química de la Universidad del Cauca. La obtención del espectro de transmitancia de las muestras de los polvos cerámicos de los sistemas: $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20), por esta técnica requiere de la elaboración de delgadas pastillas de KBr. Para esto, una pequeña fracción del polvo cerámico se muele en un mortero de ágata junto con el KBr en polvo (compuesto ópticamente transparente); la mezcla molida finamente se distribuye en el interior de un troquel en forma uniforme y se prensa para obtener una delgada pastilla que se expone a la radiación infrarroja en el espectrómetro. El análisis cualitativo y semicuantitativo se lleva a cabo mediante los resultados del proceso de deconvolución, de las bandas obtenidas en el espectro de infrarrojo utilizando el software Fityk 0.9.8, un programa usado para el procesamiento de datos y mejoramiento de curvas no lineales [64]. El proceso se realizó tomando el espectro infrarrojo en modo de absorbancia y seleccionando la región de número de onda entre 400 y 1000 cm^{-1} . La función matemática, seleccionada para llevar a cabo la reconstrucción del espectro infrarrojo original fue la función Gaussiana. La estrecha relación entre los datos experimentales y el modelo bajo los parámetros elegidos se obtiene mediante el valor más bajo de la función de mérito: WSSR (suma ponderada de los residuos cuadrados o Chi cuadrado), que se pueda obtener.

3.3.2 Espectroscopia Raman

Los espectros de dispersión Raman de las muestras de estudio son obtenidos con un analizador Raman EZRaman-N (Enwave Optronics) acoplado a un microscopio Leica DM300, usando una fuente de excitación láser de longitud de onda de 532 nm, el tiempo de integración fue de 10 segundos para cada espectro a 32 % de potencia; este equipo pertenece al grupo de Nanoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México. En la medición, la muestra se coloca sobre un portaobjeto previamente cubierto con papel aluminio, y se presiona para obtener una superficie homogénea. Posteriormente, el portaobjeto con la muestra se coloca en el microscopio, donde la superficie de la muestra es observada con un lente de 40X, esta observación es realizada con una cámara de video acoplada en el microscopio y que está conectada a un computador. Observada la superficie de la muestra, el microscopio con la fuente de excitación laser se cubre para evitar la entrada de radiación, y se inicia la medida.

3.3.3 Difracción de rayos X de polvos

Las medidas de difracción de rayos X de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) sintetizadas por el método Pechini, se realizaron en el difractómetro Bruker D8 Advance, perteneciente al Instituto Interdisciplinario de la Ciencia, de la Universidad del Quindío. En esta técnica, la muestra es distribuida uniformemente sobre el portamuestra, que tiene una profundidad ~ 1 mm, donde es presionada suavemente para generar una superficie homogénea. El portamuestras luego es llevado al difractómetro y colocado sobre el tren que soporta las muestras; al iniciar la medición el equipo dispone la muestra a una leve inclinación y la hace rotar para minimizar los efectos de orientación preferente y favorecer la orientación de los cristales al azar. Las medidas fueron realizadas con una radiación $K\alpha$ de Cu en un rango 2θ : $20-60^\circ$, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 2 s. La identificación de los compuestos presentes en las muestras, mediante los difractogramas obtenidos, se realizó con el software Crystallographica Search Match versión 2.1.1.1, un programa de búsqueda-coincidencia diseñado para su uso con el archivo de difracción de polvos (PDF), que es una base de datos sobre las posiciones de pico y las intensidades de más de 148.000 patrones de difracción [65]. Con el fin de analizar las estructuras cristalinas de los compuestos identificados en el difractograma y hacer el ajuste necesario para conocer

sus características se utilizó el programa GSAS versión para Windows [66], un sistema integral para el refinamiento de modelos estructurales a partir de los datos de difracción de rayos X.

3.3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Los polvos cerámicos de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20), obtenidos por el método Pechini, fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (MEB) en un equipo Philips modelo XL30-FEG del programa en Ciencia e Engenharia de Materiais de la Universidad e Federal de Sao Carlos, Brasil. Para la caracterización, los polvos cerámicos se dispersaron en alcohol isopropílico de pureza analítica, con ayuda del ultrasonido. Las dispersiones fueron goteadas en la superficie de un porta-muestras metálico pulido y posteriormente recubiertas por una fina capa de oro (recubrimiento conductivo), para su observación en el microscopio.

3.3.6 Caracterización magnética

Las medidas de magnetización en función del campo magnético, de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20), se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante Versalab (VSM) marca QuantumDesign, perteneciente al grupo Física de Materiales la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, que consta de un motor transportador lineal para hacer vibrar la muestra a una frecuencia de 40Hz y una amplitud de 2mm; una bobina para la detección y la electrónica necesaria para manejar el motor, transportar y detectar la respuesta de la bobina de recolección. Además, de la interfaz gráfica que provee el software para la automatización y control del sistema. Respecto al montaje de la muestra, el polvo cerámico es encapsulado en un porta-muestras plástico que no ofrece ninguna respuesta magnética y éste a su vez se ajusta de tal forma que quede centrado en el interior de un soporte recubierto de latón. Hecho esto, se adhiere el soporte a una varilla plástica y se introduce la muestra al interior de la bobina del VSM.

3.3.7 Caracterización eléctrica

Esta caracterización fue realizada en un impedancímetro, perteneciente al laboratorio de Caracterización Eléctrica de Materiales y dispositivos (CEMAD), de la Universitat

Politécnica de Catalunya-Barcelona/España. La caracterización eléctrica de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20), densificadas con forma de pastilla y sinterizadas, requiere electrodar la pieza cerámica con el objetivo de formar una especie de capacitor de placas paralelas (electrodo-pastilla-electrodo). En esta técnica el oro es depositado sobre las caras de la pastilla mediante el método conocido como evaporación catódica o sputtering, generando un recubrimiento. Después de la adecuación de la muestra, esta se coloca en el impedancímetro.

3.4 Caracterización de las propiedades ópticas y superficiales

Entre las propiedades que determinan la capacidad fotodegradante de un semiconductor, las propiedades ópticas y superficiales son relevantes, dado que en algunos casos son las responsables del aumento o detrimento de la actividad fotocatalítica. En este estudio la obtención de la banda gap (E_g) y la absorción de luz visible por parte de la muestra, fueron estimadas por espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis y espectroscopia de fotoluminiscencia.

3.4.1 Espectroscopia de reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa, en el ultravioleta-visible, se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Ocean Optics CHEM-2000, equipado con una fibra óptica de doble vía acoplada a un computador. Este equipo pertenece al laboratorio de Nanoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México. Antes de llevar a cabo la medición el equipo es calibrado con Al_2O_3 . Para la medición de la muestra, una pequeña cantidad se coloca sobre un porta-objetos (previamente cubierto con papel aluminio), y se presiona suavemente para obtener una superficie uniforme sobre la cual incide radiación. Los espectros UV-Vis son registrados en el rango de 250-800 nm.

3.4.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos usando el espectrofluorímetro FluoroMax-4-Spectrofluorometer y filtros selectores de longitud de onda, del laboratorio de Nanoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México. Para realizar esta medida,

~2 g de muestra son colocados en el portamuestra donde se distribuye uniformemente y luego se compacta, para generar una superficie homogénea sobre la que incide la radiación. El portamuestra se dispone en forma vertical en el espectrofluorímetro. La longitud de onda de la radiación que incide sobre la muestra se fija con un filtro pasa banda o “bandpass” (filtro que deja pasar una banda determinada del espectro y bloquea el resto). En este caso las longitudes de onda empleadas fueron de 380 y 480 nm. En la medición también se utilizó otro filtro óptico antes de que la radiación proveniente de la muestra llegará al detector, el filtro óptico empleado esta vez fue un filtro pasa altos o “longpass” (filtro que deja pasar el espectro por encima de un valor determinado, y bloquea lo que está por debajo de ese valor), así solo se detecta la radiación proveniente de la muestra.

3.5 Caracterización de la capacidad fotodegradante usando el colorante Rodamina B

Antes de llevar a cabo la degradación del colorante Rodamina B y su evaluación, se establecieron los siguientes parámetros: longitud de onda de absorción del colorante, determinación de la concentración ideal del colorante, determinación de la cantidad ideal de muestra, también se determinó el tiempo de agitación donde la muestra alcanza el equilibrio de adsorción y la fotólisis directa del colorante. Los diferentes procesos se describen a continuación junto con el proceso de degradación del colorante y su evaluación por fluorimetría.

3.5.1 Determinación de la longitud de onda de absorción del colorante

Mediante el equipo UV-Vis Thermo Scientific Genesys 6, perteneciente al Programa de Química de la Universidad del Cauca, se obtuvieron valores de absorción entre 200 y 900 nm de una solución del colorante Rodamina B de 3 ppm (al realizar un barrido espectrofotométrico), en esta medida se empleó agua destilada como blanco. Con el espectro obtenido se determinó la longitud de onda donde se presenta el pico de mayor absorbancia del colorante y este valor fue utilizado en posteriores pruebas. Este ensayo se trabajó con una celda de cuarzo para evitar señales no deseadas en el rango UV. Antes y después de realizar el barrido espectrofotométrico la celda fue lavada con isopropanol.

3.5.2 Determinación de la concentración del colorante y cantidad de muestra para los ensayos de degradación

La concentración del colorante Rodamina B se determinó mediante una curva de calibración preparada a partir de una solución madre de 100 ppm; de la cual se tomaron los volúmenes correspondientes para preparar cinco soluciones de 10 mL con concentraciones de 0.5, 1, 2, 3, 4.5 ppm, posteriormente se determinó el valor de absorbancia por espectroscopia UV-Vis de cada solución a la longitud de onda determinada en el ensayo del apartado 3.5.1. En esta prueba se utilizaron celdas de plástico, que fueron lavadas con isopropanol durante el ensayo. La cantidad de muestra en polvo se determinó considerando la capacidad de adsorción del colorante, así como la facilidad de recuperación de la muestra al terminar el ensayo. Las primeras pruebas se realizaron con 10 mg de muestra, sin embargo la baja fracción de muestra recuperada hacía difícil su posterior caracterización, por lo anterior las pruebas fueron realizadas con 20 mg de muestra.

3.5.3 Determinación del equilibrio de adsorción del colorante (ensayos de adsorción)

La adsorción del colorante Rodamina B sobre la superficie de los polvos cerámicos se determinó con una solución madre de 3 ppm de colorante. En este ensayo una alícuota de 100 mL de solución madre se mezcla en ausencia de luz, con 10 mg de polvo cerámico en un vaso de precipitados de 250 mL. Con el objetivo de conocer la cantidad de colorante adsorbido sobre la muestra se mide el valor de absorbancia de la solución a partir de una alícuota de 5 mL; la interacción entre el colorante y el polvo cerámico es favorecida por la agitación constante del sistema. Antes de realizar la medida de absorbancia en el espectrómetro UV-Vis Thermo Scientific Genesys 6, la solución es filtrada a gravedad para evitar que partículas del material cerámico interfieran en el valor de absorbancia del colorante, este paso también permite recuperar el material cerámico para su posterior caracterización por espectroscopia infrarroja. El progreso de la adsorción del colorante con respecto al tiempo se obtiene determinando cada 5 min el valor de absorbancia hasta un tiempo de 40 min, para cada periodo de tiempo se utilizó una nueva alícuota de 100 mL de solución madre. Las celdas plásticas utilizadas en las medidas de absorción fueron lavadas con isopropanol para evitar la contaminación de la muestra y alteración de resultados.

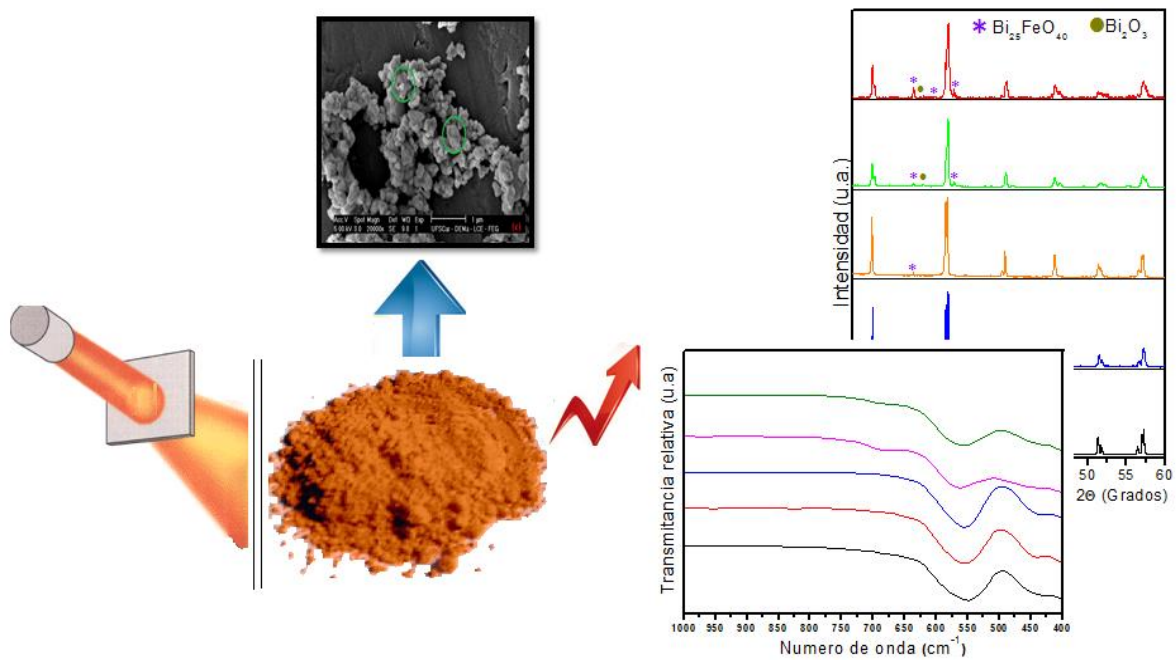
3.5.4 Fotólisis del colorante

La fotólisis directa del colorante Rodamina B se llevó a cabo en un fotorreactor equipado con lámparas comerciales de luz ultravioleta, este equipo fue construido por estudiantes pertenecientes al laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC) de la Universidad del Cauca. Los ensayos fueron realizados a partir de una solución madre de 3 ppm de colorante, de la cual se toma una alícuota de 100 mL y se dispone en un vaso de precipitados de 250 mL que posteriormente se ubica dentro del fotorreactor; esta solución se agita constantemente para garantizar que la luz ultravioleta interactúe con el colorante. El cambio de concentración del colorante por su interacción con la luz ultravioleta se determina con el resultado de absorbancia obtenido al medir una alícuota de 5 mL en el espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Genesys 6. El cambio de concentración del colorante con respecto al tiempo de irradiación con luz ultravioleta se obtuvo midiendo el valor de absorbancia en intervalos de 5 min hasta un tiempo de 40 min, para cada intervalo de tiempo se utilizó una nueva alícuota de 100 mL de colorante. El blanco utilizado fue agua desionizada.

3.5.5 Degradación del colorante Rodamina B y su evaluación por espectroscopia de fluorescencia

Para determinar la capacidad fotodegradante de los sólidos sintetizados se tomó como molécula orgánica de referencia, a degradar, polvo de Rodamina B. Este colorante se disolvió en agua desionizada obteniéndose una suspensión con una concentración de 3 ppm, de la que se tomaron 100 mL que se vertieron en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad. Después se pesaron 20 mg de los polvos sintetizados de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) y se agregaron, por separado, a la solución de Rodamina B conformada para tal fin; cada mezcla se llevó al “simulador solar”, construido en el laboratorio de Nanoquímica - Universidad Nacional Autónoma de México, agitándola previamente durante el tiempo que fue determinado de los resultados de la cinética de adsorción para cada uno de ellos, 30 minutos en todos los casos, para eliminar, o reducir al máximo, el efecto de la adsorción. Después de este tiempo de agitación, la suspensión se colocó dentro del simulador y se encendieron las lámparas de luz visible para dar inicio al proceso de fotodegradación. Durante el proceso de fotodegradación, el sistema se mantuvo en continua agitación, a 500

rpm, y se tomaron periódicamente alícuotas del mismo, cada cinco minutos, para determinar la evolución del efecto fotodegradante, hasta completar una hora y luego cada diez minutos hasta una hora y media. Estas muestras se colocaron en una celda de cuarzo y se introdujeron en el fluorómetro (Fluoromax-4), registrándose el valor de la intensidad de un pico de emisión entre 530 y 700 nm, característico de la Rodamina B; en el ensayo de fotólisis se siguieron los mismos pasos usando, solamente, la solución de Rodamina B. Una vez registrada la intensidad del pico, se vertió nuevamente la suspensión empleada (compuesta por Rodamina B y material sintetizado) dentro del vaso de precipitado. Finalmente, se graficó la relación de intensidades (I/I_0), que da información de la degradación de la Rodamina B, en función del tiempo.



Capítulo 4

Caracterización del BiFeO_3 y los sistemas dopados: Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes pruebas utilizadas en la caracterización estructural, microestructural, eléctrica y magnética de las muestras dopadas con lantano o praseodimio (La, Pr): $\text{Bi}_{1-x}(\text{La, Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20), que fueron sintetizadas por el método Pechini.

4.1 Estudio de la síntesis por el método Pechini de los sistemas $\text{Bi}_{1-x}(\text{La, Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20)

Una de las características observadas en el control de acidez, fue el cambio de color de la solución a medida que el valor de pH incrementaba (figura 3.5), esto se observó en cada uno de los sistemas de estudio. Este comportamiento se atribuye a los diferentes complejos que forma el ácido cítrico con los iones metálicos presentes en solución, cuando sus unidades ácidas se disocian [67]. Especialmente aquellos complejos formados con el ion Fe^{3+} , que son coloreados. Antes del control de acidez, la solución tiene una coloración vino tinto, atribuida a la formación de especies de hidróxido de hierro, que son comunes en un medio acuoso ácido, sin embargo, con cada adición de NH_4OH que aumenta el valor de pH, la solución adquiere una tonalidad verde, que es característica de la formación de los complejos citrato/Fe [68]. Estudios realizados por Silva y colaboradores [68], sobre la especiación química de citrato férrico en una solución acuosa, mostraron la formación de aductos de ácido cítrico y la predominancia de especies dinucleares y trinucleares en un medio ácido, pH ~ 4.4 ; también notaron que, cuando el valor de pH de la solución está por encima del valor neutro, pH ~ 7.4 , la dominancia de las especies mononucleares es más evidente. Finalmente encontraron que, con valores de pH más básicos, pH ~ 9.0 , se favorece la existencia de complejos mononucleares. A ese valor de pH la solución de trabajo adquiere una tonalidad verde/amarilloso.

En la figura 4.1, se presentan todas las curvas de valoración de los sistemas sintetizados por el método Pechini. De las curvas de valoración se observa que el dopaje del sistema BiFeO_3 cambia el comportamiento de la solución frente a la modificación de la acidez, sobre todo en la serie dopada con praseodimio. Una diferencia entre el sistema sin dopar y los sistemas dopados es el uso de un volumen adicional de solución ácida para disolver el dopante; como consecuencia aumenta el volumen de NH_4OH utilizado, esto se observa para $x= 0.05$ de cada

dopante (figura 4.1 (a) y 4.1 (b)). Sin embargo, cuando el dopaje aumenta se observa un comportamiento diferente, que puede deberse a la naturaleza de los dopantes, por el ejemplo el ion Pr^{3+} en la solución puede formar enlaces Pr-O que son levemente básicos [69], esta basicidad puede contrarrestar la acidez adicional del medio como en el caso de la fracción $x= 0.10$ (figura 4.1 (b)).

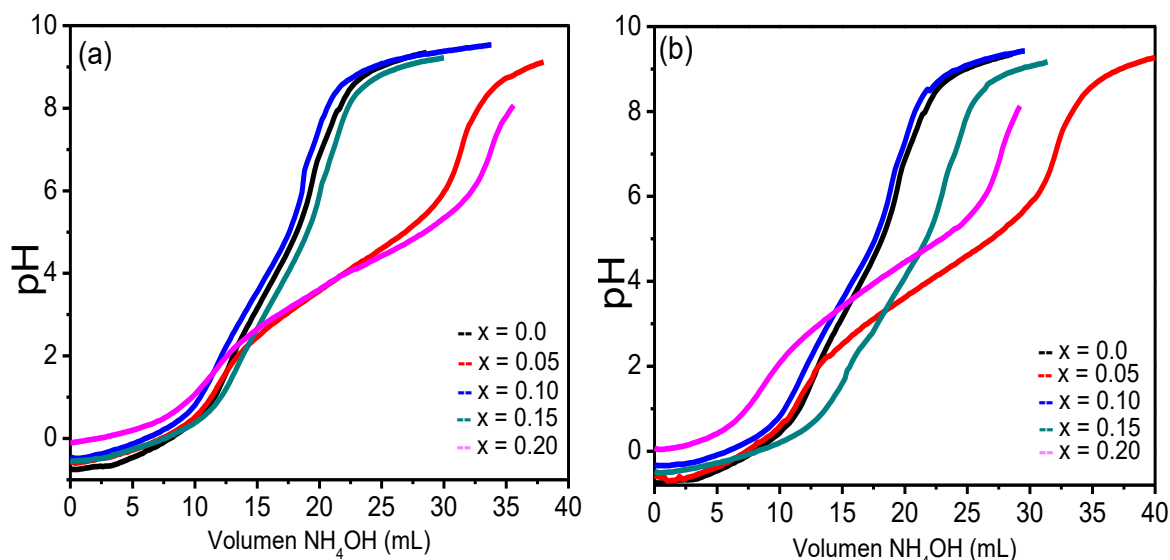


Figura 4.1. Curvas de valoración de los sistemas $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20), (a) serie lantano y (b) serie praseodimio

En la serie dopada con lantano, el óxido La_2O_3 usado como precursor, es una base fuerte [69], que puede contrarrestar la acidez adicional del medio, disminuyendo el volumen de NH_4OH utilizado, como se observa para las fracciones molares $x= 0.10$ y 0.15 (figura 4.1 (a)). Si bien, se establece un equilibrio entre la acidez adicional y la basicidad aportada por los precursores, a medida que la fracción de dopante aumenta se requiere un mayor volumen de solución acida para disolverlo y como consecuencia nuevamente aumenta la cantidad de NH_4OH necesario para llegar al valor de pH de saturación, esto es evidente con $x= 0.20$ en los dos tipos de dopaje. En la serie dopada con praseodimio, al aumentar la proporción de dopante también incrementa la proporción del ion acetato, que puede interferir con la formación de los complejos metal-citrato, de los diferentes iones metálicos, como se observa en las fracciones molares $x= 0.15$ y $x= 0.20$ (figura 4.1 (b)).

Una vez que la solución ha llegado al valor de pH de saturación, se coloca bajo una temperatura de 110 °C, para eliminar el agua y promover la formación de la red polimérica en la cual los cationes metálicos se encuentran atrapados y distribuidos uniformemente. A medida que se forma la red polimérica, la solución manifiesta una coloración oscura y una mayor viscosidad hasta formar una resina. Después de eliminar la mayor cantidad de agua posible, el recipiente donde se formó la resina es trasladado un horno donde es tratado térmicamente a 300 °C por 2h; durante este paso del proceso, la descomposición de la resina se lleva a cabo a través de una reacción de combustión, una reacción de óxido-reducción, donde los iones nitrato actúan como los agentes oxidantes y los grupo carboxilo como los agentes reductores [70]; sin embargo, a pesar de la energía que se libera en la reacción, solo se consigue una descomposición parcial de la resina, lo cual genera un material expandido parcialmente pirolizado (material amorfo), con un color café-oscuro; resultados similares han sido reportados por Mota y colaboradores [71]. Este material amorfo es removido del vaso de precipitado y molido, para su posterior tratamiento térmico.

4.2 Caracterización de los polvos cerámicos

4.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo, obtenidos a temperatura ambiente, de los polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$), sintetizados por el método Pechini y tratados térmicamente a 700°C/4h, se presentan en la figura 4.2 (a). En las diferentes muestras pueden identificarse dos regiones principales, la primera región entre 4000-1000 cm^{-1} , muestra una banda ancha a $\sim 3446 \text{ cm}^{-1}$ que se atribuye a vibraciones características de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces de moléculas de agua y/o de moléculas con grupos –OH, estos grupos también presentan una señal de absorción ancha y débil a $\sim 1632 \text{ cm}^{-1}$ atribuida a sus modos de flexión [72]. Puesto que los sistemas fueron tratados térmicamente, las anteriores bandas se asocian a moléculas de agua presentes en el aire y que fueron adsorbidas en la superficie de la muestra en el momento de realizar el análisis [72], por otra parte, también se consideran aquellas moléculas de agua adsorbidas por el KBr utilizado en la preparación de la muestra para la realización de la técnica. Entre otras señales de menor intensidad que se observan en todos los espectros, está la banda ubicada a $\sim 2962 \text{ cm}^{-1}$ que

corresponde a enlaces C-H con hibridación sp^3 presentes en compuestos orgánicos, esta banda de moderada intensidad puede ser originada por contaminación de la muestra con materia orgánica en el proceso de molienda de los polvos, al realizar el análisis. La banda presente a $\sim 2371\text{ cm}^{-1}$ es un indicativo de la presencia de CO_2 atmosférico adsorbido en la superficie de la muestra al estar en contacto con la atmósfera [73, 74]. Se ha reportado que la banda de absorción de baja intensidad a $\sim 1382\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con la vibración del enlace C=O del ion CO_3^{2-} [74], lo que sugiere que la superficie de los polvos estuvo en contacto con CO_2 del ambiente durante el tratamiento térmico. El CO_3^{2-} identificado en los espectros de infrarrojo se atribuye a trazas del compuesto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, originado a partir de la descomposición térmica del compuesto $(\text{BiO})_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$, este último compuesto pudo generarse en la descomposición parcial del gel polimérico, donde las pequeñas fracciones formadas de $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$, interactúa con moléculas de H_2O presentes en el medio y $\text{CO}_2(\text{g})$ del ambiente [75].

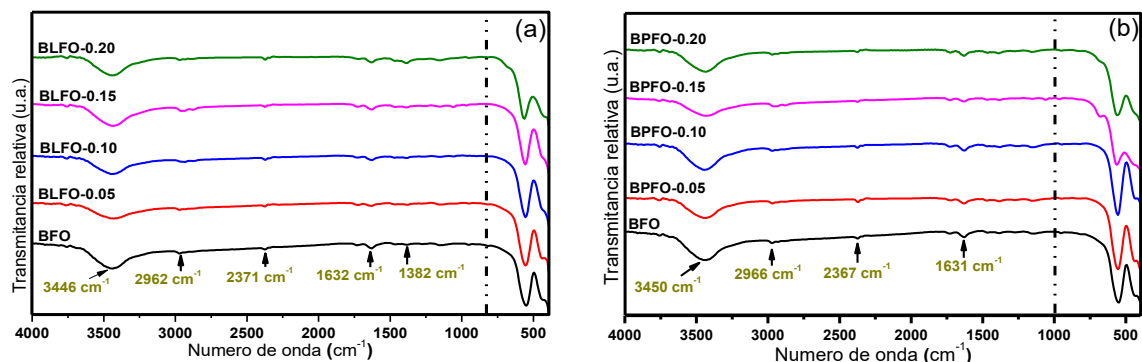


Figura 4.2. Espectros infrarrojo de los polvos cerámicos de los sistemas: (a) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x= 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 y (b) $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ con $x= 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20

En la figura 4.2 (b) se observan los espectros infrarrojos, obtenidos a temperatura ambiente, del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0; 0.05; 0.10; 0.15$ y 0.20), sintetizado por el método Pechini y tratado térmicamente a $700^\circ\text{C}/4\text{h}$. Al igual que en el sistema dopado con lantano, en estos espectros se presentan bandas correspondientes al grupo funcional $-\text{OH}$ a $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 1631\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a moléculas de agua presentes en el sistema, otras señales a $\sim 2367\text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 2966\text{ cm}^{-1}$ corresponden respectivamente, al CO_2 atmosférico y a los enlaces C-H con hibridación sp^3 de compuestos orgánicos presentes por contaminación en el proceso. La

región de interés de los espectros mostrados en la figura 4.2 se presenta en el anexo 1 y está comprendida entre $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, rango de interés para la caracterización de los sistemas estudiados ya que en esta región están presentes las bandas atribuidas a los enlaces metal-oxígeno de óxidos metálicos [73], estas señales pueden confirmar la formación de sistemas con estructura perovskita [74], además de dar información de la modificación que puede experimentar el sistema al ser dopado. En esta región de interés del espectro se encuentra una banda de absorción ancha e intensa a $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ y otra de moderada intensidad a $\sim 450\text{ cm}^{-1}$; debido a la importancia de esta zona para la caracterización de óxidos metálicos es necesario el tratamiento matemático de los espectros para descartar el posible solapamiento de bandas, situación que comúnmente se presenta en los espectros IR-TF convencionales. La técnica que nos permite visualizar las diferentes bandas que conforman el espectro es la Deconvolución [76]; los resultados obtenidos al aplicar esta técnica en el espectro de la muestra sin dopar, BiFeO_3 (BFO), se presentan en la figura 4.3.

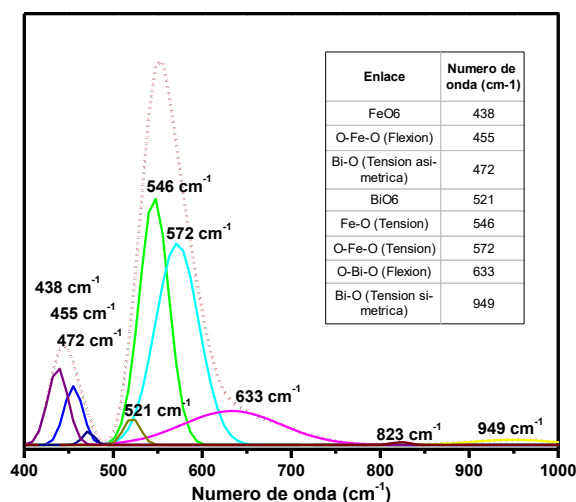


Figura 4.3. Espectro IR-TF del BiFeO_3 con sus bandas deconvolucionadas en componentes gaussianas individuales. La tabla dentro de la figura relaciona los enlaces de la estructura con las longitudes de onda a las que vibran

Una forma de relacionar los diferentes componentes de las bandas identificadas en el espectro infrarrojo del BFO, es mediante el análisis de frecuencia de grupo, que considera que una entidad química por ejemplo un tetraedro (XY_4), una bipirámide trigonal (XY_5) y otras; tendrá más o menos la misma frecuencia en diferentes compuestos. Entre los óxidos metálicos se encuentran dos principales entidades, el tetraedro y el octaedro dado que son

considerados los bloques de construcción de los óxidos (en el caso del BFO se tienen unidades de BiO_6 y FeO_6 [77]). En el BFO se identifica una banda a $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ atribuida a las deformaciones del octaedro FeO_6 [78], unidad estructural que genera otras tres bandas de absorción, una a $\sim 455 \text{ cm}^{-1}$ relacionada con la flexión del enlace O-Fe-O de la estructura perovskita, la segunda a $\sim 546 \text{ cm}^{-1}$ es reflejo de la vibración de tensión del enlace Fe-O en el octaedro [79] y finalmente la banda de absorción a $\sim 572 \text{ cm}^{-1}$ que se debe al modo de vibración de tensión del enlace O-Fe-O [80]. La banda de absorción a $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a vibraciones de la unidad estructural BiO_6 , que manifiesta los modos de vibración de tensión del enlace Bi-O a $\sim 472 \text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 949 \text{ cm}^{-1}$, este último corresponde a la tensión simétrica del enlace Bi-O [77]; por su parte el modo de vibración de flexión en el BiO_6 se ubica a $\sim 633 \text{ cm}^{-1}$ [81]. La banda de absorción a $\sim 823 \text{ cm}^{-1}$ no se relaciona con los enlaces de la estructura del BFO, se atribuye a trazas de iones NO_3^- atrapados en los polvos de BFO [74]. A continuación, se analizará la deconvolución realizada a los dos sistemas de estudio.

4.2.1.1 BiFeO_3 dopado con lantano y praseodimio

Mediante la comparación de las bandas de absorción observadas en los espectros infrarrojo de los sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.5, 0.10, 0.15$ y 0.20), tratados por el método de Deconvolución (ver anexo 2 y anexo 3); se evidencia que a medida que la concentración del dopante incrementa la posición de las bandas de absorción experimentan un desplazamiento; este comportamiento está relacionado a tres factores: (a) la formación del enlace Pr-O o La-O que tienen una mayor constante de fuerza con respecto a los enlaces Fe-O y Bi-O, (b) la disminución de la masa reducida del sistema y (c) la transición de fase que experimente la red cristalina del BFO. Los factores (a) y (c) permiten considerar variaciones de la distancia entre los diferentes átomos del sistema (modificación de la longitud de enlace).

La estructura del BFO puede sufrir distorsión cuando se sustituye el ion Bi^{3+} por el ion La^{3+} (ambos iones ocupan la posición A de la estructura perovskita). A pesar de que los radios iónicos en coordinación 12, 0.140 nm (Bi^{3+}) [82], 0.136 nm (La^{3+}) [83] y 0.137 nm (Pr^{3+}) [84], no difieren considerablemente, los enlaces La-O o Pr-O formados, poseen una constante de fuerza mayor, esta condición modifica el ambiente local de las unidades FeO_6 y BiO_6

cercanas a dichos enlaces, afectando los diferentes modos de vibración y como consecuencia modificando la frecuencia de vibración de los enlaces [82]. La frecuencia de vibración de los enlaces La-O y Pr-O se relaciona con la diferencia de electronegatividad, parámetro que es proporcional a la constante de fuerza, que a su vez es una medida de la resistencia de una molécula a ser deformada [85], la relación entre los parámetros mencionados se presentan en la ecuación propuesta por Gordy (ver anexo 4).

En los enlaces La-O y Pr-O la diferencia de electronegatividad (2.4), es mayor a la de los enlaces Fe-O (1.8) y Bi-O (1.9), como resultado la frecuencia de vibración asociada al enlace La-O y Pr-O será mayor y también lo será en los enlaces cercanos, es efecto se refleja en desplazamientos de las bandas de absorción a números de onda mayores; sin embargo, algunas bandas experimentan desplazamiento a número de onda menores, lo que podemos explicar por un desacoplamiento en las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces presentes en la estructura cristalina que pueden acompañar una transición de fase, lo anterior se observa en los sistemas dopados con lantano y praseodimio con fracciones $x=0.05$ y 0.10 . El otro factor que contribuye al desplazamiento de las bandas a mayor número de onda es la disminución de la masa reducida del sistema, esto se asocia al incremento de la concentración de los iones La^{3+} y Pr^{3+} que da como resultado la disminución de la masa reducida del sistema, debido a la diferencia de las masas atómicas de los iones constituyentes (Bi (208,98 g/mol), La (138,91 g/mol) y Pr (140,91 g/mol)), lo que lleva al desplazamiento de las bandas de absorción a mayor número de onda como lo predice el modelo armónico simple que describe la frecuencia de vibración de los enlaces en función de la masa reducida [81], (ver anexo 4). El efecto de este factor es más evidente en los sistemas con mayor fracción molar de dopaje, $x=0.15$ y 0.20 . Por otra parte la transición de fase que experimenta el sistema puede ser la causa de que no todas las bandas de una muestra se desplacen en un solo sentido, como se observó en todos los espectros, este factor también puede estar relacionado con la surgimiento de nuevas bandas de absorción o el solapamiento entre ellas.

La muestra dopada con una fracción $x=0.15$ de lantano presenta tres nuevas bandas de absorción: la banda a $\sim 728\text{ cm}^{-1}$ atribuida a la tensión simétrica del enlace Bi-O de unidades $[\text{BiO}_3]$ que forman el compuesto $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [86], también se encuentra la banda a $\sim 866\text{ cm}^{-1}$

relacionada con el ion CO_3^{2-} del compuesto $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ [75]; estos dos compuestos pueden estar en la muestra dado que son subproductos de la síntesis. La banda de absorción encontrada a $\sim 766 \text{ cm}^{-1}$ se relaciona con el enlace La-O, debido a que por el carácter electrostático predominante de este enlace sus modos de vibración tienen intensidades bajas y puede estar acoplado con otros modos de vibración [87], por lo cual en los demás sistemas de estudio no se observa su señal. Otro sistema donde se observa nuevas bandas es aquel con $x=0.20$ de lantano, donde aparecen dos nuevas bandas de absorción, una a $\sim 418 \text{ cm}^{-1}$ que se relaciona con la vibración de tensión del enlace Fe-O-Fe y la otra a $\sim 566 \text{ cm}^{-1}$ que se relaciona con el enlace Fe-O, la aparición de estas bandas puede también estar relacionado al ordenamiento catiónico en posiciones equivalentes y/o a la distorsión de la celda unidad [88].

En todas las muestras dopadas con praseodimio se observó la ausencia de la banda de absorción de la unidad FeO_6 , ésta posiblemente se solapa con la señal del enlace O-Fe-O. Con una fracción $x=0.05$ se observó una banda a $\sim 754 \text{ cm}^{-1}$ relacionada con el enlace Bi-O de las unidades $[\text{BiO}_3]$ [89]. Con una fracción $x=0.10$ se distinguieron dos nuevas bandas una a $\sim 728 \text{ cm}^{-1}$ relacionada con el enlace Bi-O y la otra a 788 cm^{-1} que se relaciona con el enlace Pr-O. En las siguientes fracciones $x=0.15$ y 0.20 también se encuentran dos nuevas bandas, las relacionadas con el enlace Bi-O de unidades piramidales que se ubican a $\sim 709 \text{ cm}^{-1}$ (en $x=0.15$ [90]) y $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$ (en $x=0.20$), y aquellas bandas asignadas a los enlaces Pr-O ubicadas a $\sim 769 \text{ cm}^{-1}$ (en $x=0.15$) y a $\sim 742 \text{ cm}^{-1}$ (en $x=0.20$). En todas las muestras se observaron los iones NO_3^- , también identificados en la muestra sin dopar (figura 4.4). De un compuesto a otro la banda de absorción del ion NO_3^- variaba, encontrándose a $\sim 837 \text{ cm}^{-1}$, 807 cm^{-1} , 828 cm^{-1} , 825 cm^{-1} y 845 cm^{-1} [74, 91].

A partir de los resultados mencionados, podemos concluir que bajo las condiciones de síntesis se logró sintetizar los sistemas de interés como lo evidencia la banda de absorción metal-oxígeno (M-O), pero no se obtuvo un producto puro como lo indican las señales atribuidas a los iones NO_3^- , CO_3^{2-} del compuesto $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ y la banda de absorción del enlace Bi-O de unidades $[\text{BiO}_3]$ que forman el compuesto $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, es decir residuos y subproductos de síntesis. Con los resultados del proceso de Deconvolución se observó que el dopante produce el desplazamiento de las bandas de absorción, esta es una prueba de que el

dopante se incorporó a la estructura del BFO y que su presencia puede inducir una transición de fase, la cual puede ser comprobada a partir de los resultados de difracción de rayos X.

4.2.2 Espectroscopia Raman

En la figura 4.4 se puede observar el espectro Raman para polvos de BFO sintetizado por el método Pechini. Aunque el BFO ha sido estudiado extensivamente por espectroscopia Raman, la asignación de los modos fonónicos es aun controversial. Para el análisis de los espectros adoptaremos la asignación dada por Hlinka y colaboradores [92], Hermet y colaboradores [93] y Bielecki y colaboradores [94] como punto de partida. En particular el número de modos Raman permitidos depende fuertemente del grupo espacial, para la simetría $R3c$ se tiene $\Gamma_{R3c}=4A_1+9E=13$ modos [94]. Las bandas características asignadas a A_1 y E concuerdan con resultados encontrados tanto teórica como experimentalmente [93, 95]. Ha sido ampliamente reportado [96, 97, 98, 99] que los modos de vibración presentes a números de onda por debajo de 170 cm^{-1} dan información relacionada con los átomos de Bi, el movimiento de los oxígenos domina fuertemente en los modos por encima de 267 cm^{-1} . Los átomos de hierro están principalmente relacionados a los modos entre 152 y 261 cm^{-1} y también contribuye con algunos modos con un número de onda mayor. La intensidad de los modos A_1 son en general, mayores que la de los modos E , debido a que las medidas fueron realizadas en una configuración no polarizada.

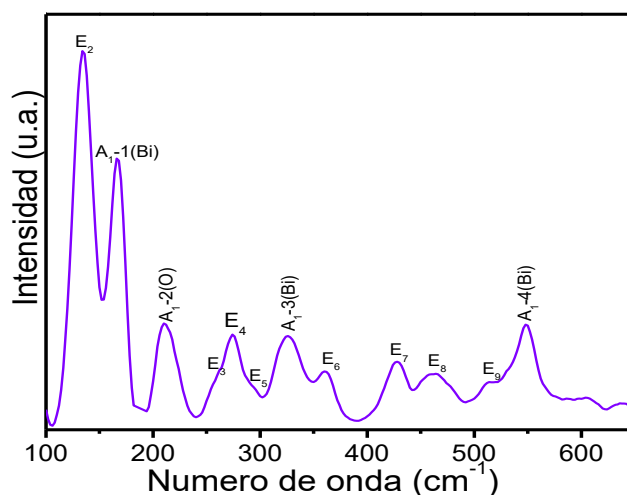


Figura 4.4. Espectro Raman a temperatura ambiente de polvos cerámicos de BFO sintetizados por el método Pechini

Los modos A_{1-1} , A_{1-2} , A_{1-3} , se presentan a $\sim 167 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 212 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 326 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente y el modo A_{1-4} con intensidad media se presenta a $\sim 549 \text{ cm}^{-1}$ [100, 101]. Los modos E con intensidades menores se presentan a $\sim 136 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 274 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 292 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 361 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 428 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 462 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 515 \text{ cm}^{-1}$ [100]. Los modos fonónicos de menor número de onda (A_{1-1} , A_{1-2} , A_{1-3} y E-1) están relacionados con la covalencia del enlace Bi-O [100]. Los modos de menor número de onda E_2 y A_1 , se asocian al desplazamiento del sitio A en la estructura, originado por la activación del par solitario s^2 del bismuto y corresponden predominantemente al movimiento de los átomos de bismuto. El modo A_{1-2} se ha asignado a un modo suave del oxígeno con simetría A_1 . Los modos A_{1-1} y A_{1-2} , están así relacionados con la distorsión estructural y muestran como ésta se aleja de la estructura ideal cúbica, así que estos modos están relacionados con el movimiento atómico presente. El modo a $\sim 273 \text{ cm}^{-1}$ está relacionado con la covalencia del enlace Fe-O y se asocia al ángulo Fe-O-Fe [101]. Los modos ubicados a números de onda mayores que 600 cm^{-1} pertenecen a la dispersión Raman de segundo orden, que está relacionada con la interacción electrón-fonón en el BiFeO_3 . Además de los fonones ubicados a números de onda menores de 600 cm^{-1} , ampliamente identificados, se observan fonones de segundo orden muy fuertes por encima de 900 cm^{-1} . La sustitución de isótopos de oxígeno ha demostrado concluyentemente que estos implican predominantemente vibraciones de oxígeno. La aparición de una fuerte dispersión de segundo orden es peculiar, ya que se ha descartado que los fuertes fonones de primer orden, atribuidos a un movimiento de tensión antisimétrico del octaedro de oxígeno en 625 cm^{-1} , es la fuente de la dispersión de segundo orden. Se han encontrado dispersiones de segundo orden pronunciadas, sin el correspondiente modo de primer orden Raman activo en una serie de perovskitas y óxidos relacionados y parece que existen varios mecanismos subyacentes responsables de este fenómeno [94].

En los espectros Raman de la figura 4.5, correspondientes al sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), se observa que para $0 \leq x \leq 0.15$, los espectros exhiben un comportamiento típico del grupo espacial R3c, se observa también que el modo ubicado a $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ se acentúa. Una característica general de las perovskita con estructuras Pbnm y R3c es la fuerte dependencia que tiene con la frecuencia, la inclinación del octaedro de oxígeno. El efecto

más notable al sustituir Bi por La es el cambio en la frecuencia del modo ubicado $\sim 211 \text{ cm}^{-1}$ el cual es definido como el modo de inclinación A_1 en la dirección $[111]$ [94], mientras que la variación en frecuencia de los otros modos es relativamente pequeña, el modo A_1-2 varía de $\sim 211 \text{ cm}^{-1}$ para el BFO puro a $\sim 221 \text{ cm}^{-1}$ para $x=0.15$. Al explicar los cambios relativos en el modo A_1-2 , este argumento no explica el cambio inducido por el catión La^{3+} de tamaño muy similar al catión Bi^{3+} ; por esta razón se considera que la activación del par solitario s^2 del Bi y el correspondiente desplazamiento de los átomos de Bi en la dirección $[111]$ depende de la hibridación $s(\text{Bi})-p(\text{O})$, que en sí misma afecta a los parámetros de la celda unitaria. La dilución del par solitario con la sustitución del sitio A alterará la disposición octaédrica incluso en ausencia de deformaciones directas de la red, a través de la contracción de la celda unitaria, dando como resultado el desplazamiento observado del modo A_1-2 , incluso cuando se espera pequeñas distorsiones de la red debido a la similitud en el tamaño iónico del sitio A. Se observa también una considerable disminución en la intensidad del modo ubicado a 260 cm^{-1} , relacionado con el sitio B de la estructura. La disminución progresiva de la intensidad del modo relacionado con el sitio B, puede deberse a una decoherencia de largo alcance de los iones ubicados en el sitio B no-centrosimétrico, cuando el par solitario del Bi se diluye, ya que las vibraciones del sitio B están ausentes en los modos Raman, para una coordinación octaédrica centrosimétrica.

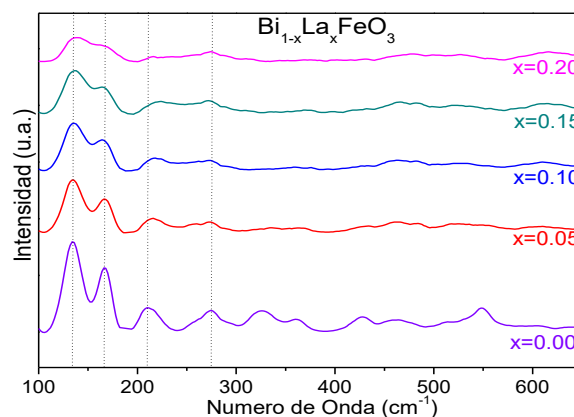


Figura 4.5. Espectro Raman a temperatura ambiente de polvos cerámicos de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ sintetizados por el método Pechini

La destrucción parcial del ciclo de espines indicado por los datos de magnetización obtenidos (figura 4.15) podría estar relacionada con este efecto y da indicio de una conexión entre el

ciclo de espines y la posición atómica del sitio B, a través de la polarización ferroeléctrica no uniforme, inducida por la sustitución de un sitio A [94]. La transición de fase estructural experimentada por la ferrita de bismuto, al aumentar el contenido de lantano, la aleja de la simetría $R3c$, lo que ha sido objeto de discusión en la literatura. A partir del estudio de difracción de electrones, Rusakov y colaboradores [102] observaron una estructura Pnam del tipo $PbZrO_3$ cuando el contenido de La es de 18%, mientras que se confirmaba una estructura Imma modulada entre 19% y 30%. El espectro del $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ se ajustó al grupo espacial Pbnm mediante el refinamiento Rietveld realizado (apartado 4.2.3.3), para hacer un análisis de los espectros Raman, para esta composición, se tuvo en cuenta lo expuesto por Arnold [103]. En su artículo afirma que los grupos espaciales Pnma y Pbnm son equivalentes estructuralmente y que sólo difieren en la elección de un eje único; el grupo Pbnm se describe mediante un octaedro FeO_6 con una inclinación fuera de fase en los planos a y b y un octaedro FeO_6 en fase en la dirección c. Teniendo en cuenta lo anterior, se asumió lo expuesto por Bielecki y colaboradores [94], quienes compararon el espectro Raman del $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ con el del $PbZrO_3$ con grupo espacial Pnam.

Puede verse en los espectros de difracción de la figura 4.10, que al dopar con lantano los picos del espectro van sufriendo una modificación progresiva que para $x=0.20$ culmina en una transición de fase, esta progresiva transición puede observarse claramente en la modificación de los modos de vibración de los espectros Raman para todas las composiciones, tanto los modos asociados al Bi, como los asignados al Fe y al O experimentan una considerable disminución y algunos de ellos desaparecen completamente, posiblemente por ser modos inactivos en el nuevo grupo espacial. En la figura 4.6 se presentan los espectros Raman del sistema $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), en ellos se observa un comportamiento similar al experimentado por la ferrita de bismuto cuando se dopa con lantano, pero en este caso la transición de fase la experimenta el sistema para un contenido menor del dopante. El praseodimio genera una mayor alteración en el grupo espacial $R3c$, ya que para un 15% de dopaje puede observarse que la transición de fase se ha completado casi en su totalidad. Ya que los modos de vibración dependen de la frecuencia y esta a su vez de varios factores locales, tales como la constante de fuerza (k) y la masa iónica

(M) (ver anexo 4), es claro que al modificar alguno de ellos con el incremento del porcentaje de dopante, se ven afectados apreciablemente los modos de vibración.

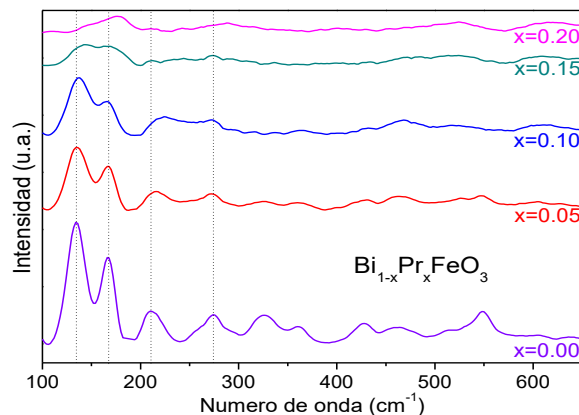


Figura 4.6. Espectro Raman a temperatura ambiente de polvos cerámicos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ sintetizados por el método Pechini

4.2.3 Difracción de rayos X

4.2.3.1. Identificación de los compuestos sintetizados

El difractograma de la muestra de BiFeO_3 , sintetizada por el método Pechini, sin dopaje y tratada térmicamente a $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ se presenta en la figura 4.7. Mediante la comparación del difractograma con la base de datos del software Crystallographica Search Match se encuentra que el difractograma teórico del compuesto BiFeO_3 (Pdf No. 14-181), coincide con la mayoría de los picos de difracción de la muestra en forma y posición, estas dos características confirman la obtención del compuesto BiFeO_3 bajos los parámetros de síntesis usados.

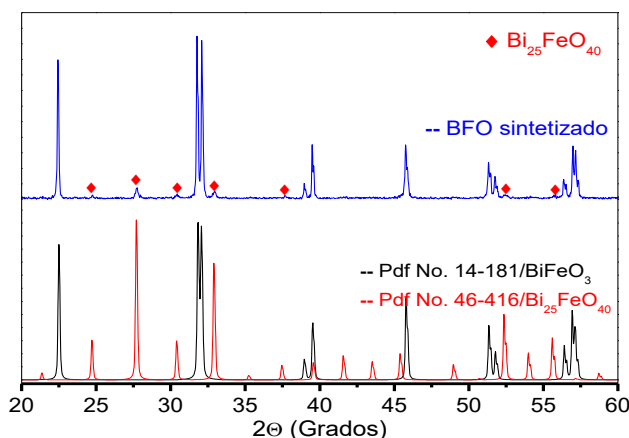


Figura 4.7. Identificación de la fase secundaria que coexiste en la muestra sintetizada, BiFeO_3 . (♦) Picos de difracción indexados con la fase secundaria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$

Por otra parte, una pequeña fracción de señales de menor intensidad presentes en el difractograma, revela la existencia de fases secundarias (subproductos) en la muestra; la comparación mediante el software Crystallographica Search Match, indicó que esta fase corresponde al compuesto $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (Pdf No. 46-416), de lo anterior, se muestra que el compuesto BiFeO_3 coexiste con una baja proporción de la fase secundaria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

En la figura 4.8 a y b, se presentan los difractogramas de las muestras sintetizadas por el método Pechini, que fueron dopadas con diferentes fracciones molares del ion $\text{La}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$. Los sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) (figura 4.8 a), al compararse con la base de datos del software Crystallographica Search Match, muestran la presencia de fases secundarias junto con la fase mayoritaria correspondiente al compuesto $\text{Bi}(\text{FeO}_3)$ (Pdf No. 86-1518).

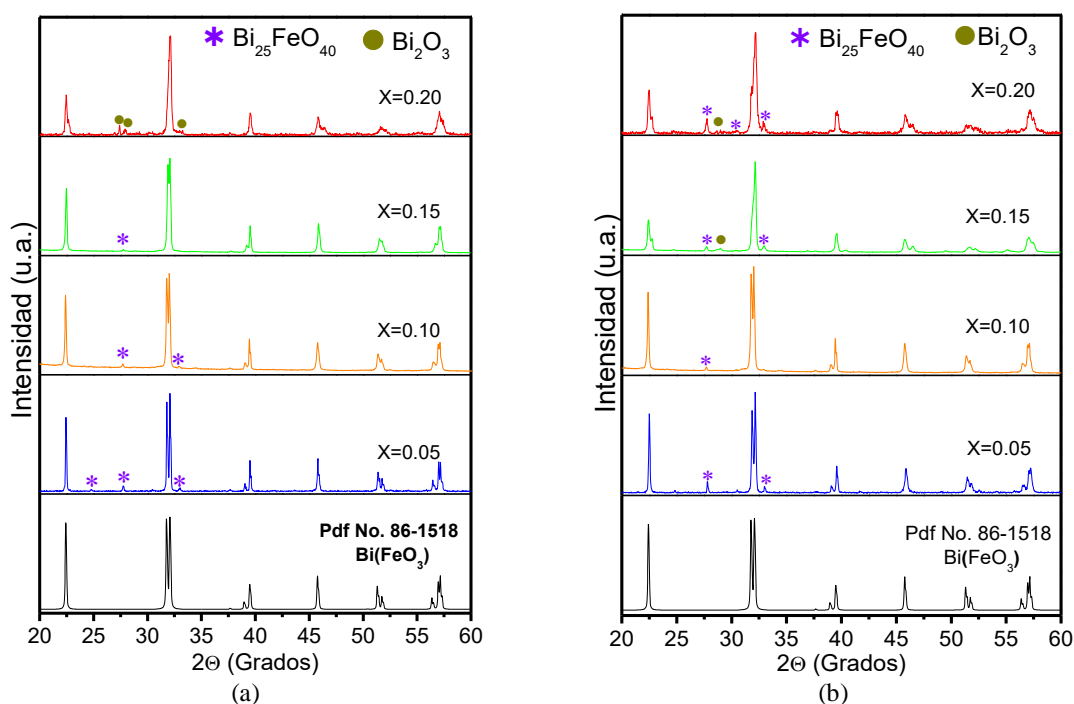


Figura 4.8. Difractograma de polvos cerámicos del sistema: (a) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) y (b) $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20). Se identifican la fase mayoritaria, $\text{Bi}(\text{FeO}_3)$ y las fases secundarias

Entre las fases secundarias identificadas en las muestras dopadas con lantano, el compuesto $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (Pdf No. 46-416) se ajusta a los picos de difracción de menor intensidad observados para la mayoría de las muestras sintetizadas, en la muestra con una fracción molar

del dopante, $x= 0.20$, esta fase no está presente. Como se observa en los difractogramas mencionados, los picos de difracción de la fase secundaria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ cambian en intensidad y cantidad de una muestra a otra. La otra fase secundaria identificada es el compuesto Bi_2O_3 (Pdf No. 71-2274) el cual solo se encuentra en la muestra que posee una fracción molar, $x=0.20$. Con respecto a las muestras dopadas con el ion Pr^{3+} (figura 4.8 b), se encontraron las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (Pdf No. 46-416) y Bi_2O_3 (Pdf No. 71-2274); al comparar los diferentes difractogramas con la base de datos del software Crystallographica Search Match. Como se observa en la figura mencionada, la fase secundaria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ se presenta para las diferentes fracciones molares del dopante, pero la fase secundaria Bi_2O_3 solo se encuentra en las fracciones molares: $x= 0.15$ y $x= 0.20$. Al analizar el difractograma de la muestra sin dopar y las que fueron dopadas con lantano o praseodimio, se encuentra evidencia de que mediante el método de síntesis usado se obtiene una fase secundaria rica en Bi: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$; sin embargo, los picos de difracción de esta fase disminuyen en número en las muestras dopadas, aspecto que indica que al dopar con lantano o praseodimio, mejora la estabilidad del compuesto de interés, $\text{Bi}_{1-x}(\text{La/Pr})_x\text{FeO}_3$. Este efecto de supresión de las fases secundarias ha sido reportado por Mao y colaboradores [104], quienes lograron suprimir las impurezas al dopar el BiFeO_3 con La-Co y Pr-Co; en este caso, las muestras fueron sintetizadas por el método sol-gel y la máxima temperatura de tratamiento térmico fue 600°C por 2h. Considerando lo anterior, se presentan algunas razones que justifican la formación de las fases secundarias identificadas, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y Bi_2O_3 , en base al proceso de síntesis y al tratamiento térmico; dado que estos parámetros determinan en muchos casos la formación de dichas fases [47].

En esta síntesis la temperatura máxima a la que se sometió la muestra fue 700°C , este valor se encuentra dentro del intervalo de inestabilidad del BiFeO_3 ($447^\circ\text{C} - 767^\circ\text{C}$) [105]; sin embargo, solo se identifica en las muestras la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y no se aprecia la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (también reportada), por tal motivo se considera que el tratamiento térmico no es la principal causa de las fases secundarias, pero si contribuye a la formación del pequeño porcentaje observado. Otro factor que contribuye en este aspecto, es el nivel de interacción del agente complejante con los cationes presentes en el medio, en este caso el ion citrato, tiene una constante de afinidad ligeramente mayor para el ion Fe^{3+} ($\log K = 11.2$, [106]) que para el ion

Bi^{3+} (Log K =10.78 [106]), es decir, los dos cationes no se distribuyen homogéneamente en las cadenas poliméricas de la solución precursora y por tanto el medio de síntesis es propenso a formar áreas ricas en bismuto al descomponerse la resina por efecto de la temperatura, esto puede favorecer la formación de las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Bi_2O_3 y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (no perceptible).

4.2.3.2. Eliminación de las fases secundarias

Una opción para eliminar las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y Bi_2O_3 ha sido someter las muestras a un proceso de lavado con HNO_3 diluido [107, 108]; los polvos cerámicos obtenidos en esta investigación fueron sometidos a este proceso y posteriormente se analizaron a través de difracción de rayos X en la región 2θ : 24-31°, donde se encuentran la mayoría de los picos de difracción de estas fases. En las muestras dopadas con lantano antes y después del lavado con HNO_3 2M (ver anexo 5), se observa que el proceso de lavado elimina la fase secundaria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ en todas las muestras y solo logra reducir la fase Bi_2O_3 . Por otro lado, el proceso de lavado tiene un resultado negativo, que es la descomposición del BiFeO_3 sin dopar y de aquellas muestras con un fracción molar $x= 0.05$ y $x= 0.10$; esta descomposición da origen al compuesto $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Pdf No. 25-90) (ver anexo 5 (b)). Esta nueva fase secundaria disminuye con el aumento de la fracción molar de dopante. Los anteriores resultados también son observados en las muestras dopadas con praseodimio (ver anexo 6), aunque hay diferencia en la muestra con una fracción molar $x= 0.15$ donde aún se observa la presencia de la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (ver anexo 6 (b)).

A partir del lavado con HNO_3 solo se obtuvieron dos muestras libres de impurezas, la muestra con una fracción molar $x= 0.15$ de lantano y la que contiene $x= 0.10$ de praseodimio. Por tanto, con el fin de obtener muestras libres de fases secundarias se realizó un proceso de lavado de las muestras con ácido acético, un ácido débil considerado recientemente en el proceso de lavado, para evitar la descomposición de las muestras [109]. En la figura 4.9, se observa que el tratamiento de las muestras con ácido acético permitió disminuir en forma considerable las impurezas para las fracciones molares $x= 0.10$, 0.15 y 0.20 , de lantano y praseodimio. En las muestras de BiFeO_3 sin dopar y las que contienen una fracción $x= 0.05$

de La o Pr, aún persiste la fase secundaria $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$; descartando su uso para posteriores análisis.

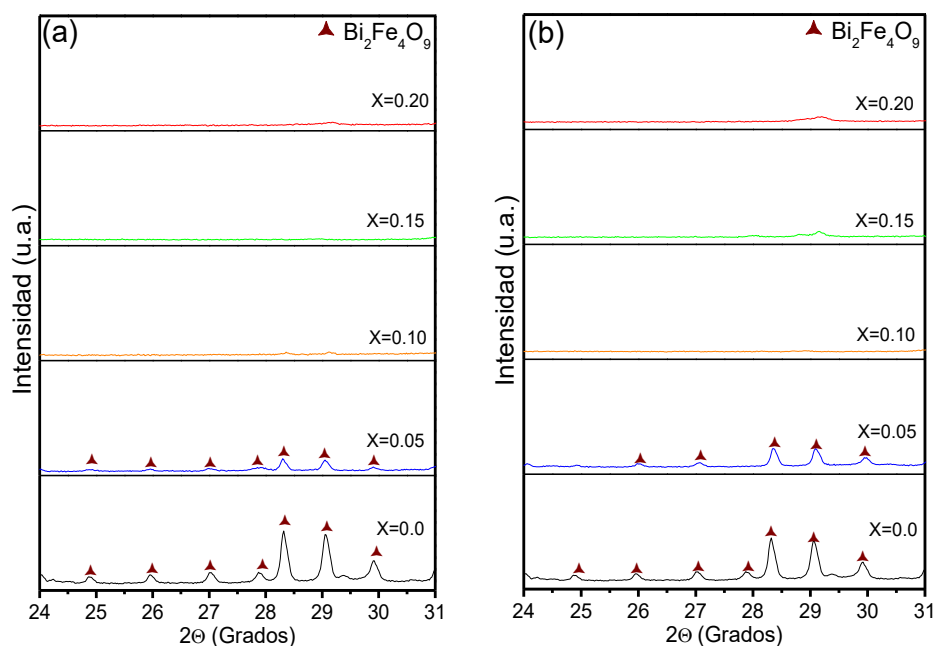


Figura 4.9. Región 2θ : 24-31°, de los difractogramas de las muestras tratadas con ácido acético, (a) serie dopada con lantano y (b) serie dopada con praseodimio

Dado que la muestra sin dopar es necesaria para realizar una comparación del comportamiento de las muestras dopadas, se consideró sintetizar la muestra sin dopaje por un método de combustión reportado recientemente, con el cual se obtienen nanopartículas de BiFeO_3 de alta pureza [109], como lo confirma el difractograma de la muestra obtenida de este método (Anexo 7).

4.2.3.3 Análisis de la estructura cristalina de las muestras obtenidas después del proceso de lavado

El BiFeO_3 cristaliza en una estructura perovskita distorsionada romboedralmente, descrita por el grupo espacial $R3c$, grupo espacial # 161; con parámetros de red aproximados, $a = 5.64 \text{ \AA}$ y un ángulo romboédrico de $\approx 59^\circ$. Sin embargo, es más común ver al BiFeO_3 reportado en la configuración hexagonal del grupo espacial $R3c$ con parámetros de red aproximados, $a=5.58 \text{ \AA}$ y $c=13.90 \text{ \AA}$ [110]. En este estudio, la primera aproximación que permite conocer la estructura cristalina, se basa en la información del difractograma teórico que mejor se ajusta a los patrones de difracción obtenidos. En este proceso se usa el software

Crystallographica Search Match, y se analizan las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.10, 0.15$ y 0.20), que presentaron una baja o casi nula proporción de fases secundarias después del proceso de lavado con ácido acético (figura 4.9 (a) y 4.9 (b)). Además se analiza la muestra sin dopar, BiFeO_3 , sintetizada por el método de combustión.

Como se observa en el anexo 7, el difractograma de la muestra sin dopar se ajustó al Pdf No. 86-1518, la información de este difractograma teórico relaciona al BiFeO_3 sintetizado por el método de combustión con una estructura perovskita distorsionada romboédricamente con grupo espacial $R3c$ (#161), como se esperaba a partir de los reportes en literatura. Con respecto a las muestras dopadas con lantano o praseodimio, se considera un análisis más detallado de los difractogramas para observar el efecto de los dopantes. En la figura 4.10 se presentan los difractogramas de las muestras entre un rango 2θ : 31.4° y 32.8° , donde se analizan los picos de difracción correspondientes a los planos de reflexión (104) y (110); en la gráfica se observa el desplazamiento de los picos de difracción con el incremento en la fracción de los dopantes (La y Pr).

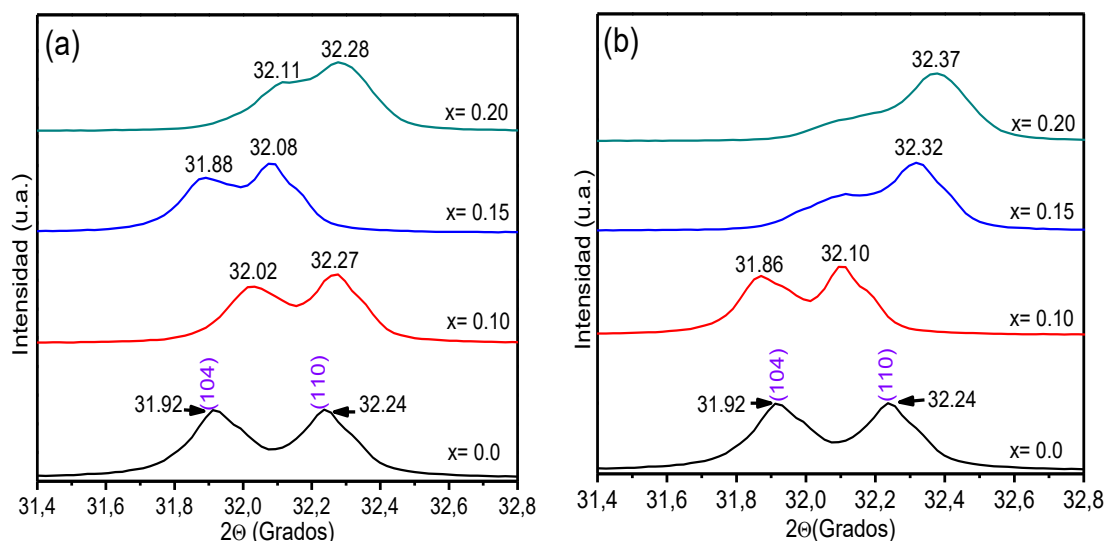


Figura 4.10. Difractograma de polvos cerámicos de BiFeO_3 sin dopar y los sistemas $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.10, 0.15$ y 0.20) entre 31.4° y 32.8° . (a) BiFeO_3 dopado con lantano y (b) BiFeO_3 dopado con praseodimio; se muestra en detalles la evolución del perfil y posición de dos picos de difracción que corresponden a los planos de reflexión (104) y (110)

La figura 4.10 pone en evidencia el cambio estructural generado al dopar el BiFeO_3 mediante :
 (i) la progresiva pérdida del desdoblamiento de los picos de difracción correspondientes a los

planos de reflexión (104) y (110), a medida que aumenta la concentración del dopante, donde una sustitución del 20% del ion Bi^{3+} por lantano hace que los dos picos mencionados converjan en un solo pico, resultado que también se consigue con un 15% de praseodimio y (ii) el desplazamiento de los picos de difracción a ángulos menores hasta un porcentaje de 10% de praseodimio pero a porcentajes mayores el desplazamiento se da hacia ángulos mayores (figura 4.10(b)). Cuando se dopa con lantano, la figura 4.10(a) muestra un desplazamiento aleatorio de los picos de difracción. De acuerdo a lo observado el solapamiento de picos de difracción característicos y su desplazamiento indica una clara distorsión estructural que se origina por la contracción o expansión de la celda unitaria o por cambios en los parámetros de red que pueden inducir a una transición de fase, como se ha reportado en literatura [111, 112, 113]; adicionalmente, los patrones de difracción confirman que los iones de lantano o praseodimio, se incorporan en la red del BiFeO_3 sustituyendo al ion Bi^{3+} [114, 113]. La expansión o contracción de la celda unitaria se relaciona con la naturaleza y radio iónico del dopante [111]. Al comparar el radio del ion Bi^{3+} con número de coordinación 12, 0.140 nm [115], y el radio de los iones La^{3+} (0.136 nm) y Pr^{3+} (0.137 nm) con igual número de coordinación [116, 117]; vemos que el radio iónico de los dopantes es menor al radio del ion Bi^{3+} , especialmente el radio iónico del La^{3+} . Esta característica permite considerar la contracción del espacio entre los planos atómicos y como consecuencia la reducción del volumen de la celda unitaria [112], con el fin de compensar la variación del tamaño iónico no ideal. Para tener una idea clara sobre el efecto del tamaño de los dopantes en la estructura cristalina, se emplea el factor de tolerancia propuesto por Goldschmidt, t , que cuantifica el grado de distorsión de las perovskitas en términos del empaquetamiento iónico [118] (ver anexo 8). En la tabla 4.1 se presentan los valores de “ t ” determinados para los diferentes porcentajes de dopante, donde se aprecia que el BiFeO_3 tiene un valor de $t = 0.9658$, cercano al valor de $t = 0.96$ reportado por varios autores [119, 120]. El anterior valor indica que a temperatura ambiente los octaedros de FeO_6 de la estructura perovskita del BiFeO_3 presenta una inclinación antifase, como se espera en perovskitas con valores entre $0.964 < t < 0.985$; en el caso de las muestras dopadas se observa que con el aumento de la concentración del dopante el valor del factor de tolerancia se encuentra por debajo de un valor de $t < 0.964$, a partir de $x = 0.15$ de lantano y $x = 0.20$ de praseodimio, lo cual indica que

las unidades octaédricas FeO_6 tiene inclinaciones en fase y en antifase; por tanto, es evidente que el dopaje genera los cambios de inclinación de las unidades octaédricas de sistema.

Tabla 4.1. Valores determinados del factor de tolerancia de Goldschmidt “ t ” de los sistemas obtenidos

Parámetro	$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$				
	x= 0.0	x= 0.05	x= 0.10	x= 0.15	x= 0.20
Factor de tolerancia (t)	0.9658	0.9651	0.9644	0.9637	0.9630
Parámetro	$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$				
	x= 0.0	x= 0.05	x= 0.10	x= 0.15	x= 0.20
Factor de tolerancia (t)	0.9658	0.9653	0.9647	0.9643	0.9637

El dopaje tanto con lantano como con praseodimio hace que el factor de tolerancia disminuya continuamente, de 0.9658 a 0.9630 para el dopaje con lantano y a 0.9637 cuando se dopa con praseodimio (Anexo 9), esto indica además del cambio en la inclinación de los octaedros, una reducción en el volumen de la celda unitaria al sustituir el ion Bi^{3+} (de mayor tamaño) por los iones La^{3+} y Pr^{3+} (de menor tamaño), como consecuencia se generan distorsiones estructurales en la simetría $R3c$ [115]. Como hemos visto en la figura 4.10 (a), el dopaje con lantano a $x= 0.10$, desplaza los picos de difracción a ángulos mayores, este resultado indica la contracción que la celda unidad experimenta para mantener la estabilidad, cuando se incorpora el ion La^{3+} en la red. Sin embargo, con una fracción $x= 0.15$ los picos de difracción se desplazan a ángulos menores es decir la celda unidad sufre una expansión posiblemente por el reordenamiento de los iones, este resultado es diferente a la contracción que se espera de la celda unidad por la sustitución realizada.

La explicación del comportamiento observado en el factor de tolerancia, se atribuye a la disminución de la actividad del par electrónico solitario ($6s^2$) del ion Bi^{3+} cuando se da la sustitución de los iones La^{3+} o Pr^{3+} [121]; como consecuencia la presión química en el cristal se modifica causando distorsiones estructurales. Estas distorsiones se pueden dar a través del reordenamiento de los átomos con el objetivo de disponerse en una nueva estructura cristalina más estable con ayuda de la temperatura, pero sin cambiar la naturaleza química de la matriz. En la fracción $x= 0.20$ nuevamente se observa el desplazamiento de los picos de difracción a ángulos mayores y se puede evidenciar el solapamiento de estos, característica que refleja

una transición de fase de una estructura romboédrica distorsionada a una ortorrómbica. En los sistemas dopados con praseodimio (figura 4.10(b)), se observa que la actividad del par electrónico solitario ($6s^2$) del Bi^{3+} se ve significativamente disminuida con una fracción $x=0.10$ del ion Pr^{3+} , disponiendo una nueva estructura cristalina más estable con una celda unidad de mayor volumen. En las siguientes fracciones, $x=0.15$ y 0.20 , se comprueba la transición de fase con el solapamiento de los picos de difracción, así como la estabilización de su estructura (contracción de la celda unidad), por el desplazamiento del pico de difracción a ángulos mayores. El análisis de las muestras con el software Crystallographica Search Match (ver anexo 10) y el método de refinamiento Rietveld con el programa GSAS (ver anexo 11), confirman el comportamiento de la estructura cristalina observado anteriormente y permite relacionar las muestras a una estructura y grupo espacial. En la figura 4.11 se presenta el ajuste teórico del difractograma de la muestra de BiFeO_3 , sintetizado por el método de combustión.

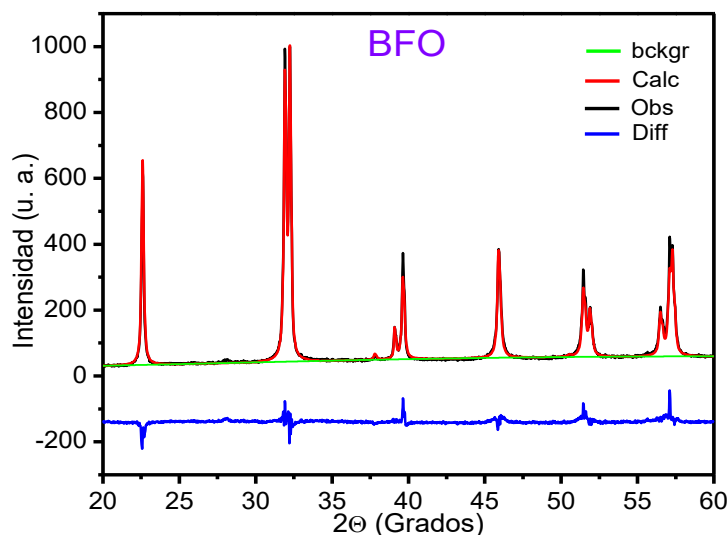


Figura 4.11. Refinamiento Rietveld realizado con el programa GSAS, del difractograma de la muestra de BiFeO_3 sintetizada por el método de combustión. Se presentan los valores experimentales (línea negra), los calculados (línea roja), la diferencia de los difractogramas (línea azul) y la línea base (línea verde), usados en el refinamiento

Como se observa en la figura 4.11, en este método se busca un buen ajuste entre el difractograma observado y calculado con el objetivo de disminuir la diferencia entre dichos perfiles, lo anterior se refleja en la línea azul donde la diferencia entre los picos de difracción es cercana a cero, como consecuencia los datos que aporta el ajuste teórico reflejan las

características del material. En el anexo 12, se presenta el ajuste logrado en el refinamiento de las muestras dopadas y la información generada por el programa GSAS se registra en la tabla 4.2 y 4.3; en esta tabla 4.2 se observa que el dopaje con lantano permite la coexistencia de dos fases en las muestras de estudio. Hasta una fracción $x= 0.15$ de lantano se presenta la coexistencia de dos fases romboédricas con grupo espacial R3c y R3m, este comportamiento puede relacionarse con la modificación paulatina de los parámetros de red de la fase R3c que induce la reorganización de la estructura cristalina y por tal motivo la fase con grupo espacial R3m se presenta en mayor proporción a medida que incrementa la fracción de dopante; con respecto a la fracción $x= 0.20$ se encuentra que la estructura está experimentando la transición de una fase romboédrica a una ortorrómbica, sin embargo aún la fase mayoritaria sigue siendo la estructura romboédrica con grupo espacial R3c. El efecto del dopaje sobre la fase mayoritaria se observa en la disminución del volumen de la celda unidad, esta disminución puede ser causada por el menor volumen que tiene la celda unidad de la nueva fase en la estructura.

Tabla 4.2. Información obtenida y bondad de ajuste (χ^2) del proceso de refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, usando el programa GSAS

Parámetro refinado		$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$			
		$x= 0.00$	$x= 0.10$	$x= 0.15$	$x= 0.20$
Fase R3c	a (Å)	5.5767	5.5777	5.5799	5.5835
	c (Å)	13.8632	13.8172	13.7970	13.7734
Volumen R3c (Å ³)		373.382	372.278	372.038	371.872
% de Fase R3c		100	99.69	89.37	69.83
Fase R3m	a (Å)		5.6216	5.6529	
	c (Å)		6.9070	6.9149	
Volumen R3m (Å ³)			189.032	191.366	
% de Fase R3m			0.31	10.62	
Fase Pbnm	a (Å)				5.6156
	b (Å)				5.6197
	c (Å)				7.8375
Volumen Pbnm (Å ³)					247.336
% de Fase Pbnm					30.16
χ^2		0.2725	0.2339	0.1045	0.1445

A partir de los datos registrados en la tabla 4.3 para el dopaje con praseodimio, el primer resultado que se observa es la transición de fase romboédrica a ortorrómbica desde la menor fracción de dopaje $x= 0.10$; para este dopante la fase ortorrómbica aumenta

significativamente con el incremento de su fracción alcanzando un porcentaje mayor al 50% a partir de $x=0.15$. Aunque la fase ortorrómbica es mayor el volumen de la celda unidad de la fase romboédrica disminuye poco como sucede al dopar con lantano, esto puede estar relacionado con la actividad estereoquímica del par electrónico solitario $6s^2$ de los iones Pr^{3+} que complementa la actividad estereoquímica del par electrónico solitario $6s^2$ de los iones Bi^{3+} .

Tabla 4.3. Información obtenida y bondad de ajuste (χ^2) del proceso de refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, usando el programa GSAS

Parámetro refinado		$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$			
		$x=0.00$	$x=0.10$	$x=0.15$	$x=0.20$
Fase R3c	a (Å)	5.5767	5.5742	5.5656	5.5784
	c (Å)	13.8632	13.8034	13.8149	13.7587
Volumen R3c (Å ³)		373.382	371.440	370.590	370.792
% de Fase R3c		100	77.44	43.57	32.54
Fase Pbnm	a (Å)		7.6691	5.6030	5.4106
	b (Å)		7.6691	5.5957	5.4624
	c (Å)		5.1539	8.0038	7.7863
Volumen Pbnm (Å ³)			262.516	250.939	230.129
% de Fase Pbnm			22.56	56.43	67.46
χ^2		0.2725	0.1130	0.5262	0.4681

Dado que la sustitución del ion Bi^{3+} por La^{3+} o Pr^{3+} genera cambios en los parámetros de red y modificaciones estructurales que se evidencian en los resultados del refinamiento Rietveld y en la caracterización por espectroscopia infrarroja, la red cristalina puede manifestar tensión por la disminución de la celda unidad y por tanto en la disminución de su volumen (tablas 4.2 y 4.3), lo anterior también puede generar cambios en el tamaño de cristalito; tanto la tensión como el tamaño del cristalito pueden afectar las propiedades físicas del material (mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas) [122]; por una parte, la tensión puede alterar la estructura de bandas del semiconductor generando bandas de absorción dentro del gap, como se ha observado en el ZnO [123]; el tamaño de cristalito incide en las propiedades del material, debido al confinamiento cuántico ya que puede presentar efectos drásticos sobre la densidad de los estados electrónicos y por ello sobre la respuesta óptica [124].

Los efectos de tamaño de cristalito y tensión de red pueden ser evidenciados como deformaciones en la forma de los patrones de difracción, pero estas deformaciones no solo dependen de los efectos de tamaño y tensión, también depende del efecto instrumental, que se tiene en cuenta en el refinamiento Rietveld [122]. Para evaluar la tensión que experimenta el sistema por microdeformaciones y tamaño del cristalito, se realizaron gráficas del tipo Williamson-Hall (W-H) (ver anexo 13), las gráficas se muestran en el anexo 14 y los resultados en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros obtenidos a partir de las gráficas W-H que corresponden a la estructura romboédrica con grupo espacial R3c

Parámetro	Bi_{1-x}La_xFeO₃			
	x= 0.0	x= 0.10	x= 0.15	x= 0.20
Tamaño de cristalito (nm)	2.31	2.76	1.81	1.42
Tensión, ϵ (%)	7.17	10.45	2.61	6.89
Parámetro	Bi_{1-x}Pr_xFeO₃			
	x= 0.0	x= 0.10	x= 0.15	x= 0.20
Tamaño de cristalito (nm)	2.31	1.93	1.56	1.11
Tensión, ϵ (%)	7.17	2.31	16.78	10.59

En la tabla 4.4 se encuentran los datos de ϵ y D obtenidos a partir del ajuste lineal de las gráficas W-H de la estructura romboédrica con grupo espacial R3c. En las muestras dopadas con lantano se observa que la tensión tiene un comportamiento aleatorio a medida que incrementa la fracción de dopante, estos diferentes grados de tensión entre un cristal y otro junto con el desplazamiento de los picos de difracción observados en la figura 4.10 (a) son el reflejo de que la estructura está bajo tensión inhomogénea; este tipo de tensión se atribuye a áreas cristalinas distorsionadas (parcialmente desordenadas) como fronteras de grano (generadas cuando dos cristales con diferente orientación interactúan durante el crecimiento de grano), y a regiones adyacentes dentro de los granos donde estos pueden estar bajo defectos estructurales como los defectos intersticiales, vacancias, dislocaciones y defectos de apilamiento [125, 126]. El mayor valor de tensión encontrado para la fracción $x= 0.10$ en las muestras dopadas con lantano puede ser el resultado de la combinación de los factores que contribuyen a la tensión inhomogénea y a la estrecha diferencia de los parámetros a y c con

respecto a la muestra sin dopar (tabla 4.2). Por su parte la tensión en las muestras dopadas con praseodimio también manifiestan un comportamiento similar al presentado en el sistema dopado con lantano, esto indica que la estructura tiene tensión inhomogénea; además de lo anterior cuando el porcentaje de fase ortorrómbica es $>50\%$ ($x= 0.15$ y 0.20) los parámetros de red a y c varían considerablemente en comparación con el dopaje $x=0.10$ (tabla 4.3); el aumento en el porcentaje de esa nueva fase hace que la tensión en el sistema aumente considerablemente. Con respecto al tamaño de cristalito se puede observar que el dopaje con praseodimio lleva a la formación de cristalitos de menor tamaño con respecto a los formados por la muestra sin dopar a medida que incrementa la fracción de dopante, este resultado esta favorecido por el aumento de la fase ortorrómbica que está formada por celdas unidad de menor volumen. En las muestra dopadas con lantano también se observa la disminución del tamaño de cristalito esperado por la disminución del volumen de la celda unidad de la fase romboédrica con grupo espacial $R3c$, sin embargo para la una fracción $x= 0.10$ se observa que el tamaño de cristalito crece al crecer la tensión, una posible explicación para este comportamiento es la interacción entre cristales con diferente orientación.

4.2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías MEB de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente a $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ se presentan en la figura 4.12. Como se observa en la figura 4.12 (a), la mayoría de las partículas tienen forma irregular con un tamaño $\sim 1\mu\text{m}$, también se distinguen partículas de menor tamaño.

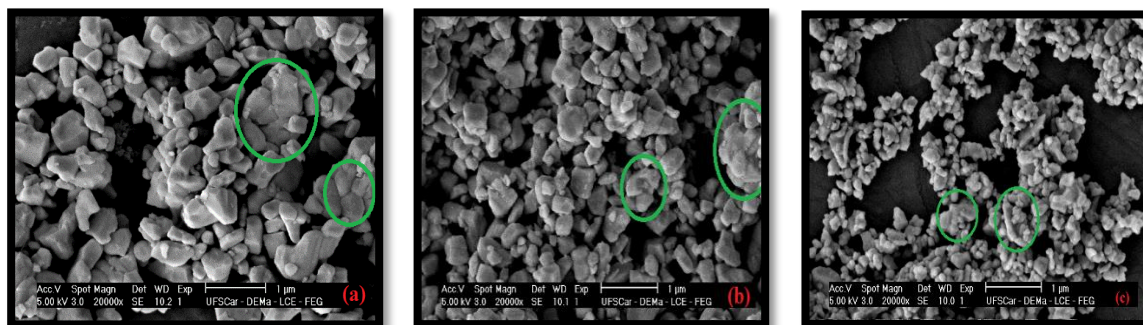


Figura 4.12. Micrografías MEB de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x= 0.10$ (a), 0.15 (b) y 0.20 (c). Los círculos verdes: zonas de interacción entre partículas generadas por el proceso de sinterización

Esta distribución de tamaño puede ser el reflejo de un proceso de presinterización iniciado a la temperatura de calcinación; como consecuencia las partículas tienden a formar agregados y su tamaño es el resultado de la densificación de varias partículas, como puede apreciarse en la zona encerrada por el círculo verde. En las figuras 4.12 (b) y (c), se observa que la adición de lantano genera una disminución de tamaño de partícula y, aunque se sigue observando el fenómeno de la presinterización el tamaño de los aglomerados es menor, lo que permite obtener partículas con tamaños $< 1\mu\text{m}$. Con respecto a las muestras dopadas con praseodimio, en la figura 4.13 podemos observar que con una fracción $x= 0.10$ de praseodimio, se presenta un crecimiento exagerado de las partículas como consecuencia del proceso de sinterización (zonas dentro del círculo verde), que forma partículas con tamaños $>1\mu\text{m}$.

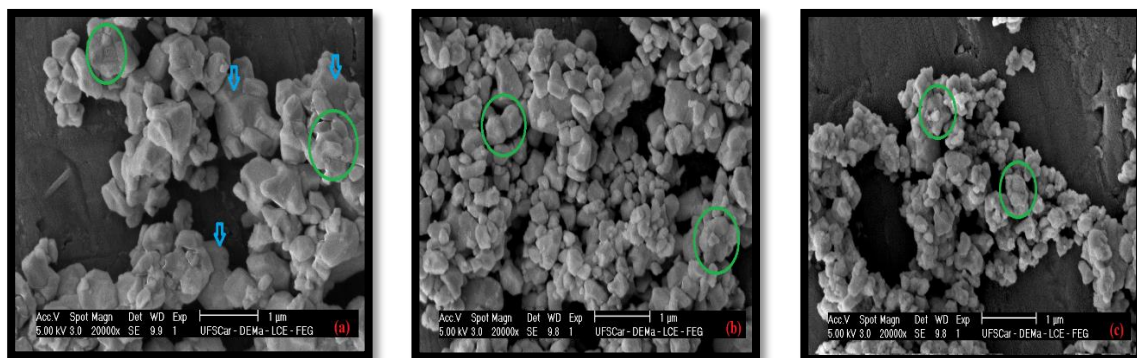


Figura 4.13. Micrografías MEB de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ con $x= 0.10$ (a), 0.15 (b) y 0.20 (c). Los círculos verdes: zonas de interacción entre partículas generadas por el proceso de sinterización. Las flechas azules: Partículas con tamaños $>1\mu\text{m}$

En la figura 4.13 podemos observar que con una fracción $x= 0.10$ de praseodimio, se presenta un crecimiento exagerado de las partículas como consecuencia del proceso de sinterización (zonas dentro del círculo verde), que forma partículas con tamaños $>1\mu\text{m}$. Con el aumento de la fracción de dopante (figura 4.12 (b) y (c)), aunque aún persiste la aglomeración de las partículas, sus tamaños son menores a $\sim 1\mu\text{m}$. Las partículas presinterizadas que se resaltan dentro de los círculos verdes en las micrografías, confirma la formación de las fronteras de grano consideradas como causas de la tensión inhomogénea en las muestras dopadas, como se discutió en el apartado 4.2.3.3.

4.2.5 Caracterización Magnética

El sistema BiFeO_3 es un multiferroico típico que presenta ordenamiento antiferromagnético tipo G y un momento magnético residual causado por su estructura tipo “spin canted” (ver anexo 15), lo que le imprime un ferromagnetismo débil [127]. En un trabajo anterior desarrollado en el grupo de investigación CYTEMAC [128], se obtuvo la respuesta magnética del BiFeO_3 , que se muestra en la figura 4.14. Como se observa, la muestra presenta un débil ferrimagnetismo como resultado de la suma del comportamiento fuertemente antiferro más el débil ferromagnetismo, así, se observa en la figura 4.14b un campo coercitivo muy débil (112 Oe) y una pequeña magnetización remanente (0.0011 emu/g).

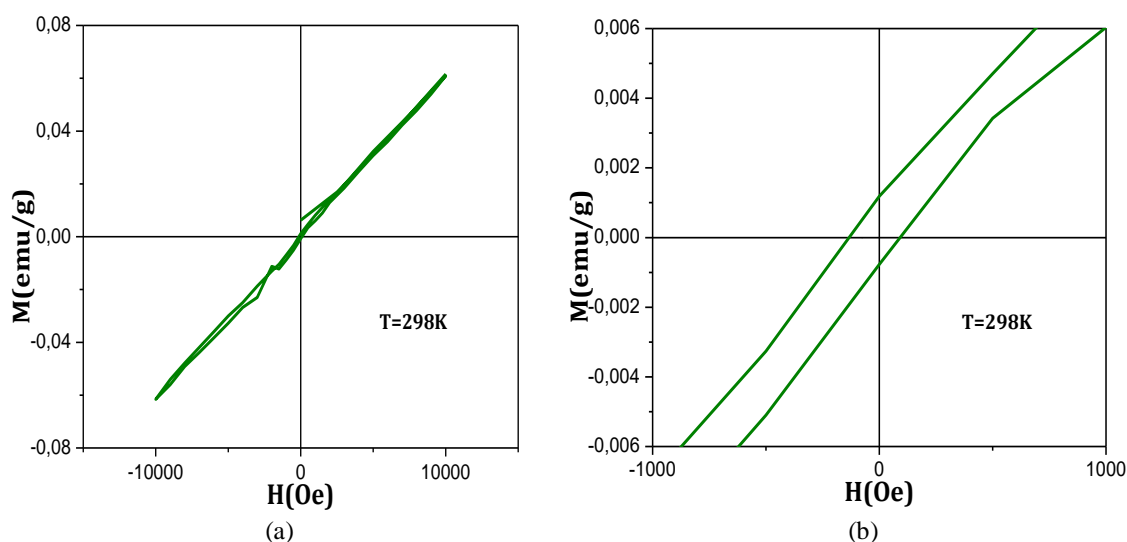


Figura 4.14. Curva M-H obtenida para el sistema BiFeO_3 sin dopaje tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas [128].

Con el fin de analizar el efecto de la inclusión del ion praseodimio en la respuesta magnética del BiFeO_3 , se hicieron medidas de magnetización vs campo magnético de las muestras correspondientes a los tres dopajes con Pr (10%, 15% y 20%), cada medida hecha a tres temperaturas diferentes, 300K, 200K y 50K. Para la medida, se hizo un barrido de campo externo entre -30 kOe y 30 kOe. En la estructura de la muestra con dopaje, el ion Pr^{3+} (configuración $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$) se ubica en los lugares del Bi^{3+} (sitios A). En el BiFeO_3 el ion Fe^{3+} está rodeado por seis iones O^{2-} , que a su vez conectan dos octaedros FeO_6 adyacentes. El tamaño del ion Bi^{3+} es más grande que el del ion Pr^{3+} , con la sustitución de iones Bi por iones Pr (consecuencia del dopaje) decrece el tamaño iónico del sitio A y, en consecuencia, decrece el

factor de tolerancia. A su vez, la sustitución iónica incrementa la inclinación de los octaedros, cambiando, tanto el ángulo de enlace Fe-O-Fe, como la longitud del enlace Fe-O. Es de esperar que estos cambios estructurales afecten las interacciones de superintercambio entre los iones Fe^{3+} alineados antiferromagnéticamente, lo que, unido a la inclinación de la estructura, permite mejorar la naturaleza ferromagnética de las muestras [129], los momentos de espín de los orbitales $3d$ del ion Fe^{3+} se alinean ferromagnéticamente con los momentos de espín de los orbitales $4f$ del ion Pr^{3+} , dando como resultado una interacción ferromagnética entre los iones Pr^{3+} y Fe^{3+} , que se manifiesta fuertemente en el ciclo de histéresis presentado en las figuras 4.15 a-c (para los tres dopajes).

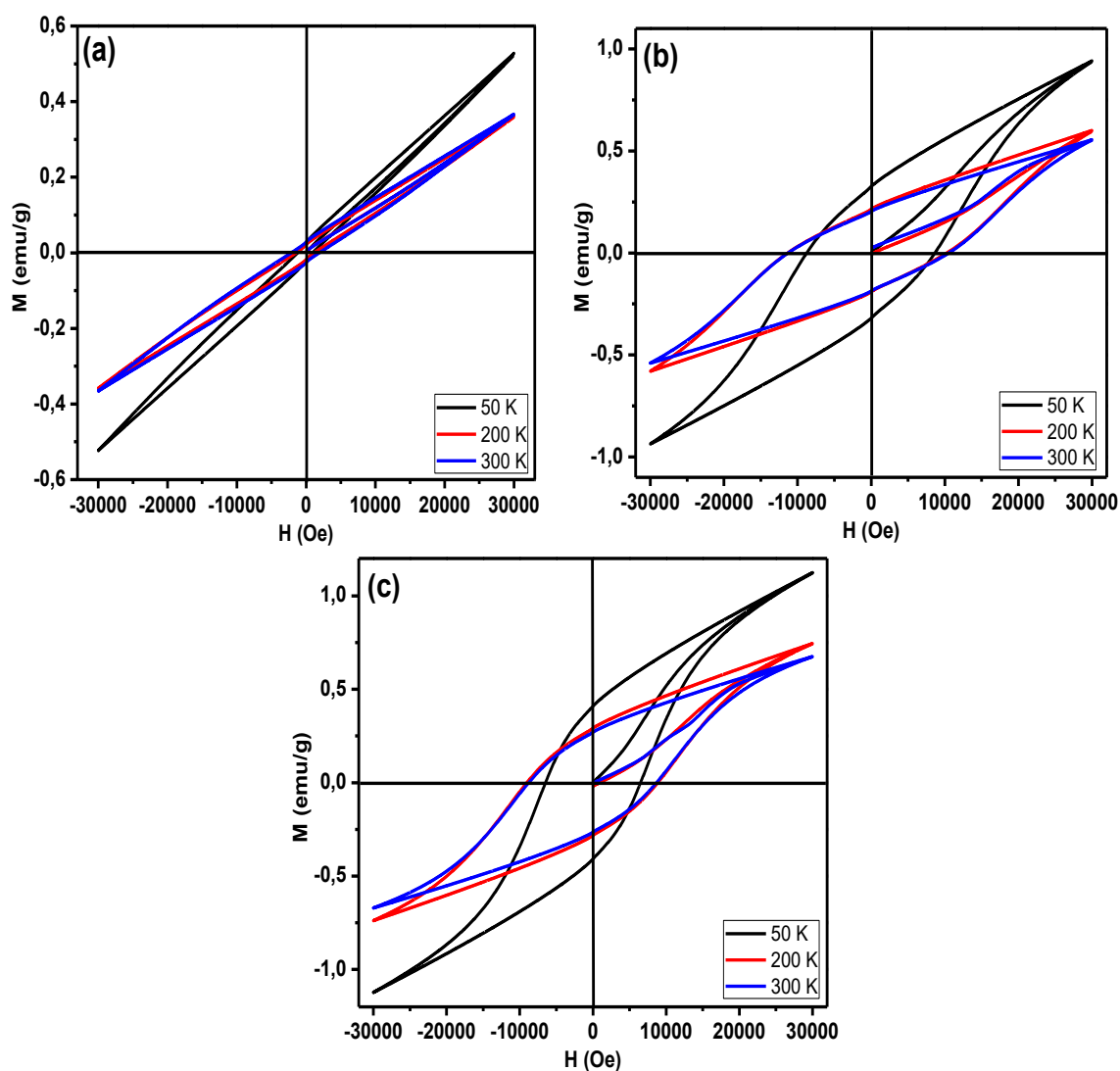


Figura 4.15. Curvas M-H obtenidas para las muestras dopadas con praseodimio: (a) $x=0.10$, (b) $x=0.15$ y (c) $x=0.20$

De una comparación directa entre estas figuras 4.15 a-c y la correspondiente al BiFeO_3 sin dopaje (figura 4.14) se observa el fuerte efecto del ion Pr, aun para el menor dopaje y la más alta temperatura ($x= 0.10$, $T= 300$ K, figura 4.15a, curva azul). En todas las muestras se evidencia el ciclo de histéresis propio de un comportamiento ferrimagnético, siendo claro que el dopaje con Pr mejora considerablemente la respuesta, ya que el ciclo se hace más ancho para el mayor dopaje y, como es de esperar, para la menor temperatura, esto es $x= 0.20$ y $T= 50$ K (figura 4.30c, curva negra). Hay que tener en cuenta que las muestras no son puras para ninguno de los tres dopajes, presentando fases espurias ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Bi_2O_3) que, aunque en baja proporción, perturban magnéticamente el sistema. Como se observa en la caracterización estructural por DRX (figura 4.8), la muestra correspondiente a $x= 0.1$ presenta una única fase espuria: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ que es antiferromagnética, a su vez, las muestras con $x= 0.15$ y $x= 0.20$ presentan además de la fase mencionada, la fase Bi_2O_3 , que es paramagnética. En la tabla 4.5 se reportan los resultados para los parámetros de interés: campo coercitivo (H_c) y magnetización remanente (M_r); ya que no se tienen resultados para magnetización de saturación, se reportan valores de magnetización a campo máximo ($M_{H_{\text{máx}}}$). Como se observa para cada temperatura, tanto la magnetización remanente como la magnetización a campo máximo aumentan a medida que aumenta el dopaje, lo que concuerda con el análisis hecho sobre la mejora en la respuesta magnética debido al efecto de la sustitución iónica.

Tabla 4.5. Parámetros magnéticos de las muestras $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ correspondientes a tres dopajes con Pr, y tomadas a tres diferentes temperaturas.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$	T (K)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	$M_{H_{\text{máx}}}$ (emu/g)
x= 0.10	300	2033	0.0434	0.3681
	200	1306	0.0366	0.3627
	50	1095	0.0496	0.5290
x= 0.15	300	10935	0.2238	0.5551
	200	10815	0.2339	0.6023
	50	8740	0.3565	0.9451
x= 0.20	300	8740	0.2705	0.6765
	200	8953	0.2913	0.7467
	50	6513	0.4975	1.1273

Por otro lado, el campo coercitivo presenta un comportamiento diferente, siendo mayor para la muestra con el dopaje intermedio ($x= 0.15$). Este comportamiento puede ser mejor visualizado en la figura 4.16 que compara el ciclo de histéresis para los tres dopajes a la misma temperatura (300 K).

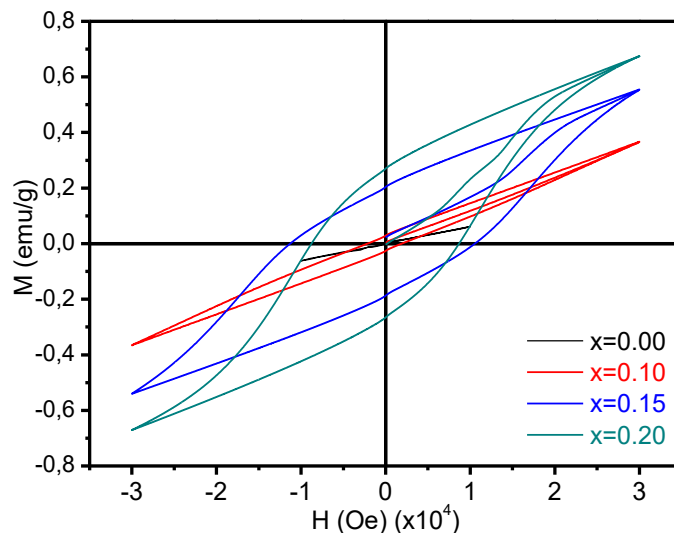


Figura 4.16. Curvas M-H obtenidas para el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.00, 0.10, 0.15$ y 0.20) medidas a 300K

Como ya se mencionó, la presencia de las fases espurias puede alterar la respuesta magnética, especialmente en lo que concierne al campo coercitivo, ya que tanto la magnetización remanente como la magnetización máxima son consecuencia de las interacciones de espines dentro del material, en las que prima el efecto de interacción entre iones Pr y Fe, es decir, de los componentes de la fase deseada. Por otro lado, el campo coercitivo mide la respuesta del material frente al campo externo, sumando tanto la respuesta de la fase deseada como la respuesta de las fases espurias. Con fines de aplicación tecnológica, es interesante notar que la muestra con el menor dopaje presenta el ciclo de histéresis más estrecho, lo que corresponde a una menor cantidad de energía disipada; la muestra con el dopaje intermedio presenta el ciclo más ancho, es decir, la mayor cantidad de energía disipada, a su vez, la muestra con el mayor dopaje presenta el ciclo más favorable (intermedio) para un amplio rango de aplicaciones magnéticas (máxima magnetización remanente y campo coercitivo intermedio).

4.2.6 Caracterización eléctrica

En la figura 4.17 se presenta el comportamiento de la constante dieléctrica y de la tangente de pérdidas en función de la temperatura de la muestra de BiFeO_3 sin dopar y sintetizada por el método Pechini a $700^\circ\text{C}/4\text{h}$. En el apartado 4.2.3.1 se observó que esta muestra tiene fases secundarias, sin embargo se presentan sus resultados para propósitos de comparación.

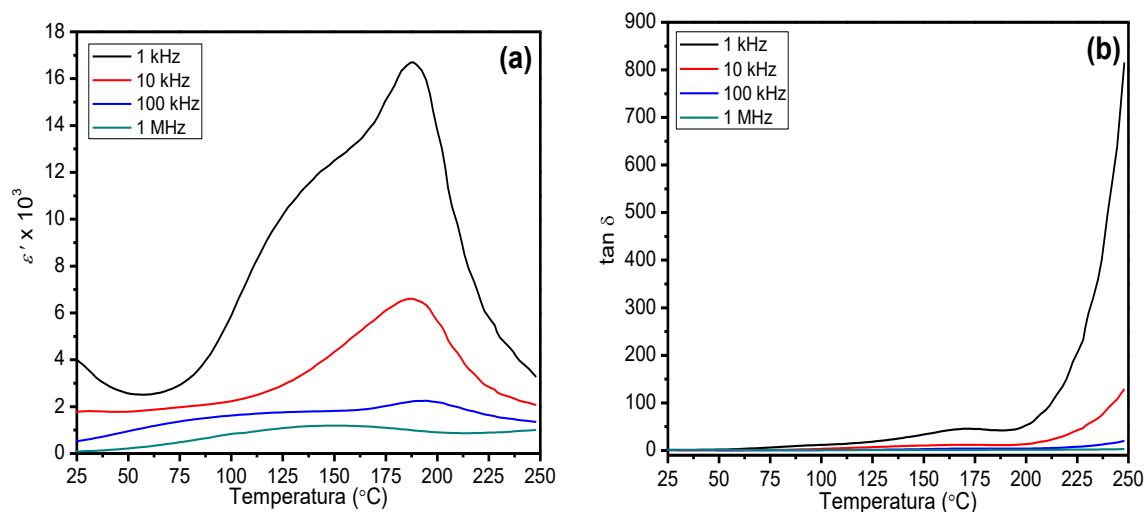
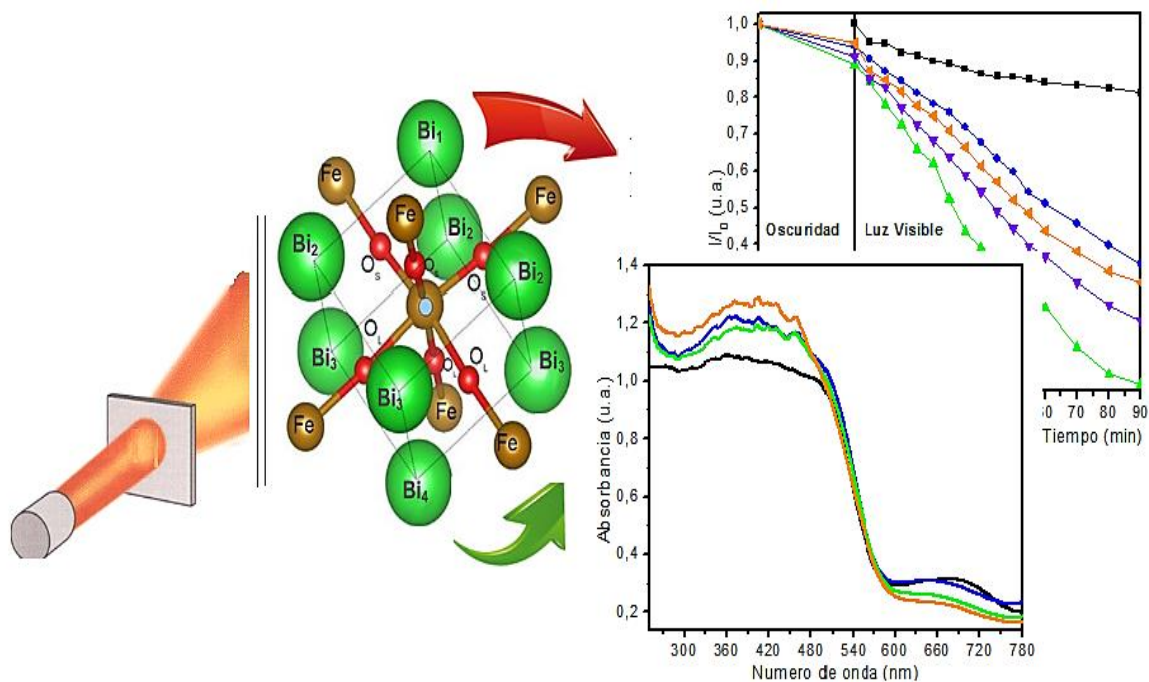


Figura 4.17. Caracterización eléctrica de BiFeO_3 sin dopar mediante (a) Constante dieléctrica (ϵ') vs temperatura y (b) Pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) vs temperatura, obtenida en las frecuencias 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz.

Se puede observar en la figura 4.17 (a) que la mayor constante dieléctrica se logra a frecuencias bajas y a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, esto está relacionado con una dispersión dieléctrica alta generada por la polarización interfacial de tipo Maxwell-Wagner, en concordancia con la teoría fenomenológica de Koop [130], que considera la inhabilidad de los dipolos eléctricos a estar en fase con la frecuencia del campo eléctrico aplicado [130]. Un patrón difuso dieléctrico anormal que contiene un pico con alto valor de constante dieléctrica (del orden de 10^3) se observa alrededor de 190°C en el rango de frecuencias observado, este tipo de anomalías dieléctricas a temperaturas relativamente bajas respecto al punto de Néel (380°C para el BiFeO_3) se han relacionado al tamaño de grano o la conducción generada en los granos del cerámico y contornos de grano [131]. El máximo de constante dieléctrica que cambia a temperaturas mayores cuando incrementa la frecuencia, refleja el típico comportamiento de un relaxor ferroeléctrico [132]. Los altos valores de disipación observados en la figura 4.17 (b) son debido a las altas corrientes de fuga presentes

en este sistema. En el anexo 16, se presenta las gráficas de constante dieléctrica (a, b, c) y de tangente de pérdidas (d, e, f) en función de la temperatura, de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ sintetizada por el método Pechini a $700\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$. En estas gráficas se observa que para todos los compuestos se presenta un crecimiento monótono de ϵ' , este crecimiento monótono se asocia a la activación de los iones y vacancias por parte de la energía térmica suministrada al cerámico; también se aprecia que a altas temperaturas se presenta una caída en la permitividad dieléctrica a valores negativos, esto se atribuye a un error instrumental que hace que el ángulo de fase de corriente alterna, sea demasiado pequeño para ser medido por el instrumento, dando lugar a un conjunto de datos erróneos, todos estos resultados propician que las muestras se conviertan en buenos conductores eléctricos a temperaturas $\geq 225\text{ }^\circ\text{C}$. Las aparentes anomalías dieléctricas en las que ocurre una doble relajación también han sido detectadas para las muestras con fracciones de lantano $x= 0.10$ y 0.15 a la frecuencia de 10 kHz alrededor de $175\text{ }^\circ\text{C}$ y en menor magnitud a la frecuencia de 1 MHz a $150\text{ }^\circ\text{C}$, aunque estos picos se relacionan al tamaño de grano o a la conducción generada en los granos del cerámico y contornos de grano; algunos autores mencionan que no se ha podido establecer el origen teórico de este comportamiento atípico que da la aparición de dobles picos en ϵ' [121].



Capítulo 5

BiFeO₃ como material fotodegradante: Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas utilizadas en la caracterización de las propiedades fotocatalíticas de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.10, 0.15$ y 0.20), que fueron sintetizadas por el método Pechini. Además se presentan los resultados de la fotodegradación del colorante Rodamina B, utilizando las muestras de estudio y la muestra de BiFeO_3 sintetizada por el método de combustión.

5.1 Caracterización de las propiedades ópticas

5.1.1 Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa

En la figura 5.1 se muestra el espectro de absorción, obtenido para la muestra de BiFeO_3 (BFO), sintetizada por el método Pechini y tratada térmicamente a 700°C por 4h. En el espectro se observan tres regiones, la región I comprendida entre 250-478 nm se asocia con la transición de transferencia de carga ligando-metal; en la región II la absorción entre 478-600 nm, confirma que las muestras pueden absorber un alto porcentaje de luz visible; esta banda de absorción surge debido a dos tipos de transiciones electrónicas, la primera se debe a transiciones desde el estado ${}^6\text{A}_1$ al estado ${}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{G}_1$), y la segunda excitación se compone de transiciones de campo ligando ${}^6\text{A}_1$ a ${}^4\text{E}$, ${}^4\text{A}_1$ (${}^4\text{G}$) y de la transferencia de carga de cola de banda. La región III, entre 600-780 nm, se asocia con transiciones de campo cristal [133]. Las anteriores bandas de absorción también se observan en los espectros de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.10, 0.15$ y 0.20), presentadas en las figuras 5.2(a) y (b). En las muestras dopadas se distinguen dos cambios, el primero a longitudes de onda corta (región I), donde se observa que el aumento de la fracción de dopante incrementa la absorción de fotones, es decir aumentan las transiciones de carga ligando-metal que ocurren en esta región. El segundo cambio ocurre a mayor longitud de onda (región III). En esta región la disminución de los fotones absorbidos se relaciona con la disminución de las transiciones de campo cristal; en las muestras dopadas con lantano la absorción de fotones llega a un valor constante (Anexo 17(a)), pero en las muestras dopadas con praseodimio la absorción de fotones decrece paulatinamente al aumentar la fracción del dopante (Anexo 17(b)). En la figura 5.2, se presenta la gráfica de Tauc para la muestra sin dopar, BFO, de acuerdo a la relación, $(F(R) h\nu)^n = A (h\nu - E_g)$, donde $F(R)$ es la función Kubelka-Munk experimental, A es un valor constante, h la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es la banda

gap y n es el coeficiente exponencial relacionado a la naturaleza de la transición de la banda gap.

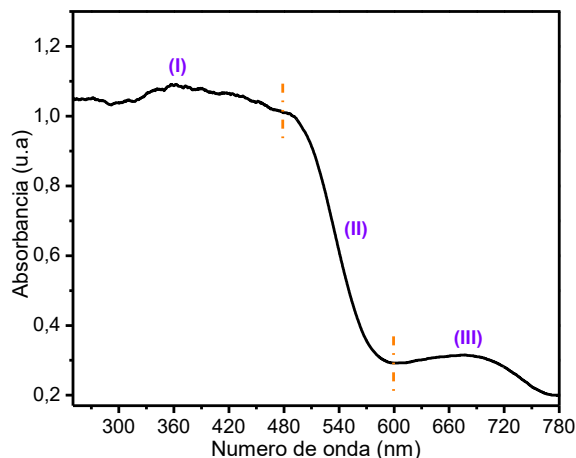


Figura 5.1. Espectro de absorción de reflectancia difusa a temperatura ambiente del BiFeO_3 obtenido por el método Pechini

Con los datos de este estudio, se utilizaron los valores de $n=2$ y $1/2$, con el objetivo de determinar la naturaleza de la transición electrónica directa o indirecta, respectivamente.

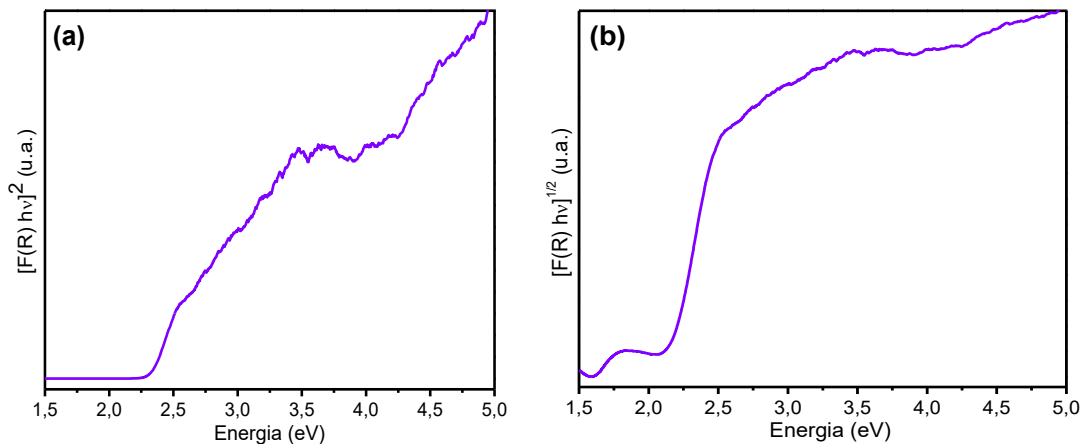


Figura 5.2. Gráficas de Tauc del BiFeO_3 que representan la transición electrónica: (a) directa e (b) indirecta

Las curvas presentadas en la figura 5.2, confirman que el BFO exhibe los dos tipos de transiciones electrónicas (directa e indirecta), sin embargo la transición electrónica indirecta tiene más semejanza con el espectro de absorción óptico (figura 5.1), resultado que se espera al emplear la función Kubelka-Munk [134], esto permite que la información sobre las transiciones de carga y la estructura electrónica, pueda ser deducida a partir de esta curva.

Con base en lo anterior se atribuye a la muestra sin dopar, una transición electrónica de naturaleza indirecta.

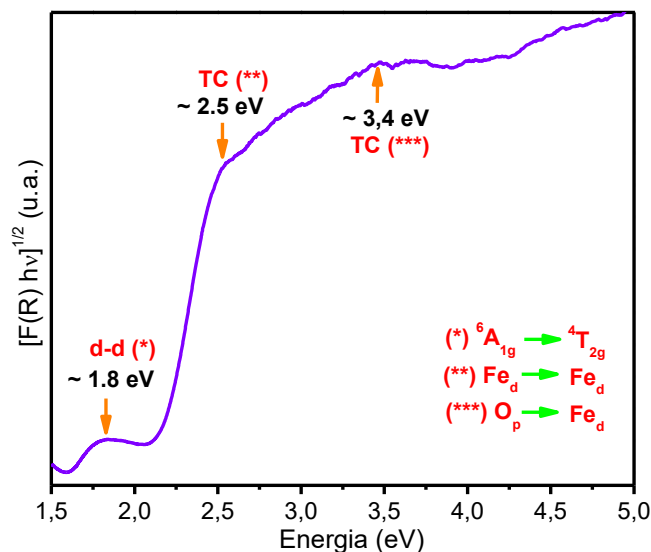


Figura 5.3. Identificación de las bandas de absorción y la energía de las transiciones electrónicas, en la muestra de BiFeO₃

Las diferentes bandas de absorción observadas en la curva de la figura 5.2 (b), son descritas en la figura 5.3. Debido a que el BFO tiene una estructura perovskita cúbica distorsionada, se presenta la modificación del grupo puntual de simetría cubico octaédrico: O_h , a un ambiente de simetría romboédrico: C_{3v} ; en estas condiciones se esperan seis transiciones que corresponde a la simetría local C_{3v} de los iones Fe^{3+} , donde la configuración electrónica $t_{2g}^3e_g^2$ evoluciona a una configuración $a^1e^2e^2$; estas transiciones se encuentran en un intervalo de 1.3-3.0 eV [135]. En la figura 5.3, solo se distinguen los máximos de tres transiciones que se encuentran entre 1.5-5.0 eV, las demás transiciones pueden estar con menor intensidad, y para su adecuada observación posiblemente se requiera realizar la prueba a mayor energía [136]. El hombro centrado alrededor de 1.8 eV está relacionado con la excitación desde el estado ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, que surge de las transiciones de campo cristalino $d-d$, de los iones Fe^{3+} en el BFO. En realidad estas transiciones son prohibidas porque cambian el spin total de los iones Fe^{3+} desde un $S=5/2$ a $S=3/2$, sin embargo el acoplamiento spin-orbita relaja la regla de selección de spin permitiendo estas transiciones. Otra absorción identificada es el pequeño hombro centrado a 2.5 eV que se relaciona con las transiciones de transferencia de carga de

dos centros, estas transiciones se controlan por la transferencia intersitio de electrones entre los orbitales $3d(\text{Fe}_1)$ - $3d(\text{Fe}_2)$; al igual que esta absorción el pequeño hombro centrado a 3.4 eV se atribuye a la transición de transferencia de carga de un centro, que está asociado con la transición interatómica de los orbitales $2p(\text{O})$ - $3d(\text{Fe})$ [136].

En la figura 5.4(a) y (b), se observa que las muestras dopadas presentan nuevas bandas de absorción, que son más apreciables a medida que la fracción de dopante aumenta. Los pequeños hombros centrados en 2.7, 2.8 y 3.0 eV son atribuidos al acople multimagnon de los estados electrónicos del multiferroico BiFeO_3 , es decir múltiples acoples spin-carga que ocurre cuando las excitaciones magnéticas que activan al dipolo eléctrico se acoplan con las transiciones electrónicas [137]. Este comportamiento es más notorio a medida que incrementa la fracción de dopante, debido a que la sustitución del Bi^{3+} por el ion Pr^{3+} , mejora la respuesta magnética, como se observó en el análisis de las propiedades magnéticas. El otro pequeño hombro de absorción a 4.3 eV se atribuye a transiciones de transferencia de carga entre los orbitales p - d . Otra característica de las curvas de las muestras dopadas, es la disminución de intensidad de la absorción a 1.8 eV, esta banda es magnéticamente sensible, y puede generarse por el acople multimagnon [134].

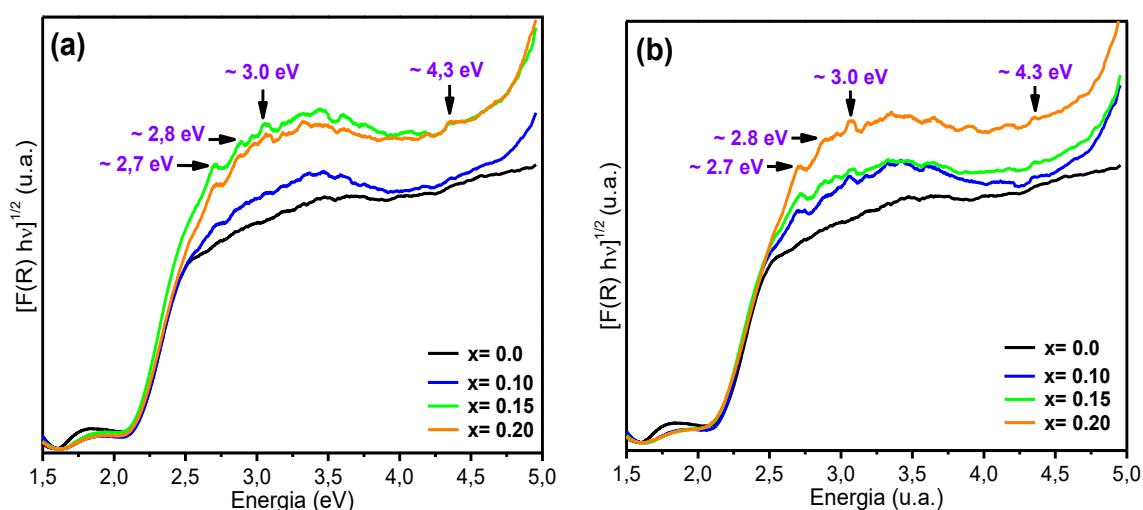


Figura 5.4. Determinación de la energía de las transiciones electrónicas presentes en las muestras: (a) dopadas con lantano y (b) dopadas con praseodimio

Dado que el rendimiento de la absorción óptica y la actividad fotocatalítica de un fotocatalizador están estrechamente correlacionados con la banda gap, los correspondientes

valores de banda gap indirecta de las muestras son determinados por la extrapolación de la porción lineal de la gráfica $[F(R) hv]^{1/2}$ vs (hv) , como se observa en la figura 5.5(a) y(b).

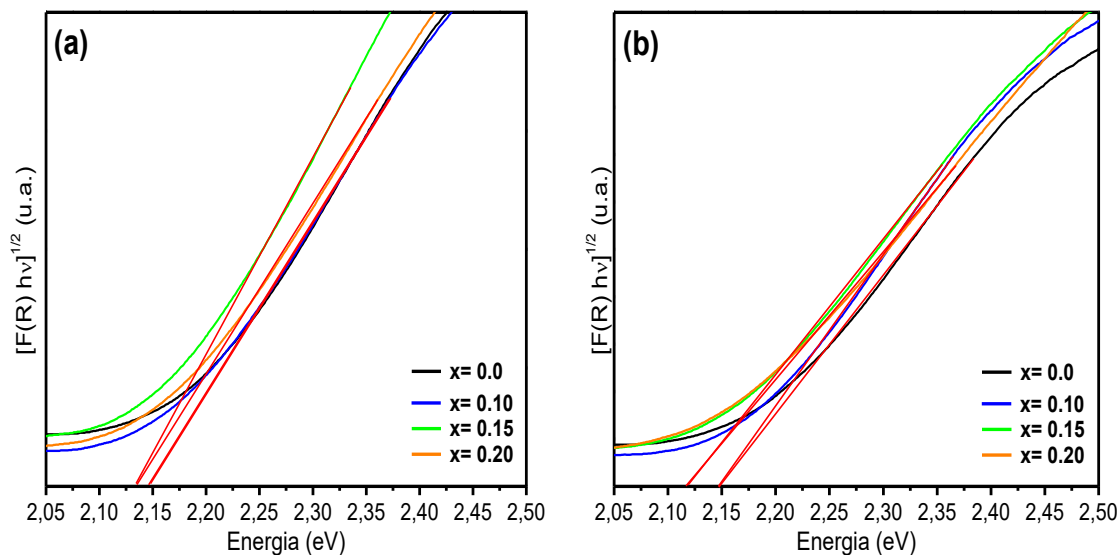


Figura 5.5. Gráficas de Tauc de las muestras: (a) dopadas con lantano y (b) dopadas con praseodimio, donde se presentan los ajustes lineales usados para determinar los valores de la banda gap indirecto

Los valores de banda gap de las muestras dopadas con lantano, obtenidos a partir del ajuste lineal se presentan en figura 5.5(a), donde se observa que la muestra sin dopar y con $x=0.10$ tienen un valor de banda gap de 2.14 eV, sin embargo este valor disminuye a 2.12 eV cuando la fracción de dopante aumenta. El anterior comportamiento también se observa en las muestras dopadas con praseodimio (figura 5.5(b)), pero las fracciones $x=0.15$ y 0.20 del dopante tienen un valor de banda gap de 2.11 eV, menor al de las muestras dopadas con lantano. La disminución en el valor de la banda gap se relaciona con la reducción del volumen de la celda unidad por efecto de la presión química que induce cambios en la estructura romboédrica del BiFeO_3 y por tanto cambios en las propiedades ópticas, debido a que desdobra el campo cristal, desplazando hacia el rojo las energías de las bandas 4T_2 y 4T_1 , que corresponde a transiciones $d-d$ [138]. Como se observó en el apartado 4.2.3.3, las muestras dopadas con praseodimio tienen una mayor presión química, que se refleja en una mayor variación del volumen de la celda unidad, esto explica porque el menor valor de banda gap se obtiene para las muestras dopadas con este elemento. La disminución del valor de banda

gap de las muestras dopadas, indica una mayor probabilidad de usar luz visible en actividades fotocatalíticas [133].

5.1.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia

El BiFeO_3 , presenta una rápida recombinación del par electrón-hueco, que disminuye el rendimiento de la actividad fotocatalítica, sin embargo una estrategia para contrarrestar la recombinación es dopar el material con iones de tierras raras que pueden actuar como centros de captura de electrones o huecos evitando la recombinación [139, 140]. En la figura 5.6, se presentan los resultados de fotoluminiscencia de las muestra sintetizas con la mayor fracción de cada dopante (lantano y praseodimio).

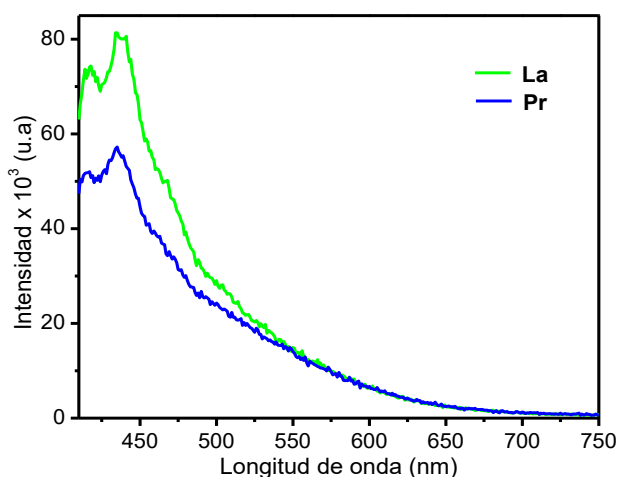


Figura 5.6. Espectro de emisión de fotoluminiscencia de la muestra de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La} \text{ o } \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.20$) obtenidos a temperatura ambiente con una longitud de excitación 380 nm, la línea verde: muestra dopada con lantano y línea azul: muestra dopada con praseodimio

La longitud de excitación usada para la generación del espectro de emisión de fotoluminiscencia (380 nm), se determinó a partir de la máxima absorción que presentaron las muestras de estudio en el espectro UV-vis de reflectancia (anexo 17). Como se observa en la figura 5.6 las dos muestras dopadas tiene un espectro similar. Esta es la primera anomalía observada, dado que el ion La^{3+} no presenta luminiscencia, porque al estar triplemente ionizado, adquiere una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^0$, es decir tiene sus niveles cerrados y por tanto ópticamente inactivos, como consecuencia no se presentan las transiciones entre los estados 4f que generan los espectros observados en UV, el visible e infrarrojo, que si se presentan en el ion Pr^{3+} [141]. Otra anomalía, es la ausencia de la señal

de fotoluminiscencia a 510 nm, reportada por Meng y colaboradores [142], quienes la atribuyeron a la transición electrónica desde la banda de conducción a la banda de valencia, la señal fue obtenida excitando BiFeO₃ puro y dopado a 375 nm. Sin embargo el estudio no menciona el uso de filtros ópticos durante la medición, dispositivos que si fueron usados para obtener los resultados observados en la figura 5.6. Otro factor que pudo determinar la respuesta está relacionado con la reabsorción de luminiscencia por el material, esto reduce significativamente la eficiencia en el escape de fotones [143], disminuyendo la intensidad de la señal emitida hasta el punto de que sea opacada por señales de interferencias como, fuga de luz en la instrumentación, emisión de los componentes ópticos, dispersión Rayleigh y/o Raman [62]. Considerando lo anterior, las señales observadas a menor longitud de onda en la figura 5.6 se atribuyen a interferencias y no a las muestras.

5.2 Caracterización de la capacidad fotodegradante usando el colorante Rodamina B

5.2.1 Determinación de la longitud de onda de absorción del colorante

La evaluación de la actividad fotocatalítica de las muestras de Bi_{1-x}(La, Pr)_xFeO₃ (x= 0.10, 0.15 y 0.20), que fueron sintetizadas por el método Pechini y obtenidas con mayor pureza, se realizó empleando el colorante rodamina B. La muestra de BiFeO₃ sintetizada por el método de combustión se usó como referencia por su pureza. La degradación del colorante rodamina B se consideró en un medio acuoso y, para la evaluación por espectroscopia UV-vis fue necesario determinar la longitud de onda de absorción de este compuesto. En el anexo 18, se presenta el espectro de absorción UV-vis de una solución de rodamina B de 3 ppm; se usó esta concentración porque mantiene la respuesta lineal del equipo. Como se observa en el espectro del colorante, la longitud de onda de mayor absorción es 556 nm, a esta longitud de onda posteriormente se determinó la concentración de rodamina B por espectroscopia UV-vis.

5.2.2 Determinación de la concentración de colorante y cantidad de muestra para los ensayos de degradación

La determinación de la concentración de colorante Rodamina B, empleada en los ensayos de degradación, se realizó teniendo en cuenta la respuesta lineal del espectrofotómetro UV-vis (valores de absorbancia < 1). Para esto se trabajó con una solución inicial de 100 ppm de

Rodamina B, a partir de la cual se realizaron diferentes diluciones; y se determinó que la solución de 4.5 ppm es la máxima concentración del colorante con una respuesta lineal. En base a lo anterior se realizó una curva de calibración (anexo 19), de la cual se determina la concentración del colorante Rodamina B que se utilizarán en los ensayos posteriores, a partir de las medidas de absorbancia a 556 nm. La concentración de 3 ppm fue elegida para realizar los ensayos de fotodegradación con un volumen de 100 mL de colorante, en este volumen se dispersan 10 mg de polvo cerámico, una pequeña fracción de esta cantidad de muestra se recuperó y se usó para determinar la absorción del colorante sobre la muestra, en los ensayos de adsorción.

5.2.3 Determinación del equilibrio de adsorción del colorante (ensayos de adsorción)

Los ensayos de adsorción se realizaron en un volumen de 100 mL de Rodamina B con una concentración de 3 ppm donde se dispersan 10 mg de polvo cerámico, la solución preparada de esta forma tiene un valor de pH ~4. Con las absorbancias obtenidas en los ensayos de adsorción se determinó la concentración del colorante en presencia de la muestra, que se usa para determinar la cantidad de colorante Rodamina B adsorbida por la superficie de los polvos cerámicos en un determinado tiempo (t), mediante la relación Q_t (ver anexo 20), los resultados se presentan en la figura 5.7. Como se observa en éstas gráficas, las muestras dopadas tienen mayor adsorción de colorante con respecto a la muestra sin dopar, y el mejor resultado se observa con una fracción $x=0.15$. Al principio del ensayo de adsorción todas las muestras dopadas tienen la mayor fracción de colorante adsorbida sobre su superficie, sin embargo esta fracción disminuye a medida que transcurre el proceso, esto indica una débil interacción entre el colorante y la superficie de la muestra, que se refleja en la disminución de colorante adsorbido en el equilibrio. El tiempo donde se estabiliza la adsorción de colorante es de 30 min, y este es el tiempo de agitación utilizado antes de realizar los ensayos de fotodegradación, con el objetivo de que no se presente confusión entre la disminución de la concentración de colorante debida a los ensayos de fotodegradación, con la disminución generada por la adsorción. La verificación de la adsorción del colorante Rodamina B sobre las muestras se realizó a través de espectroscopia infrarroja. En el anexo 21, se presenta el espectro IR del colorante y la identificación de sus bandas de absorción más intensas, este

espectro se usó para identificar por comparación de sus bandas en los espectros IR de las muestras de trabajo (figura 5.8).

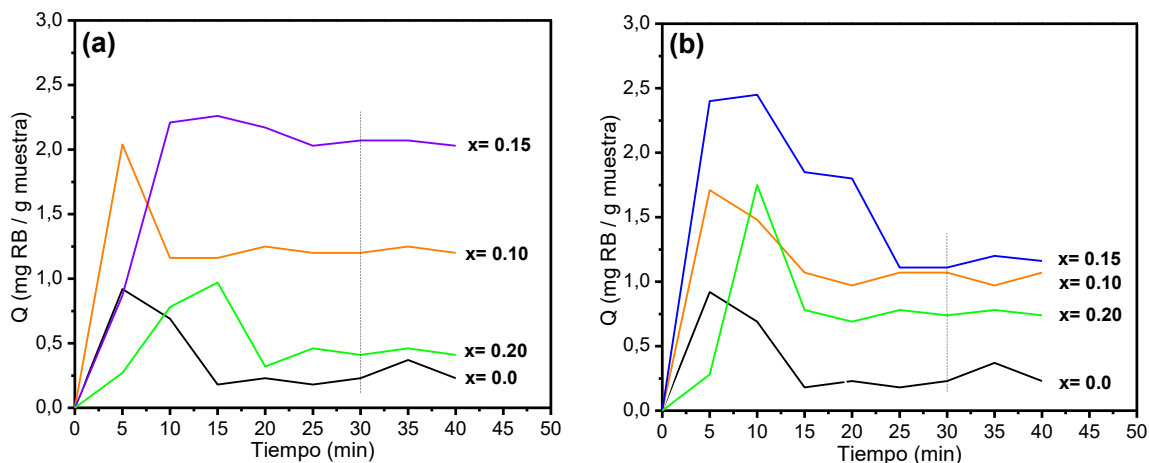


Figura 5.7. Graficas de factor Q vs Tiempo de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.10, 0.15$ y 0.20): (a) serie dopada con lantano y (b) series dopada con praseodimio

En el anexo 21, se presenta el espectro IR del colorante y la identificación de sus bandas de absorción más intensas, este espectro se usó para identificar por comparación de sus bandas en los espectros IR de las muestras de trabajo (figura 5.8). En la figura 5.8(a) y (b) se presentan los espectros de los polvos cerámicos después de haber estado en contacto con el colorante por 40 min sin iluminación. En estos espectros IR se observa la aparición de nuevas bandas de absorción entre 1750 y 1000 cm^{-1} , región en donde se encuentran la mayoría de las bandas de absorción del colorante Rodamina B (anexo 21).

En las muestras dopadas con lantano (figura 5.8(a)) se presentan bandas a mayor número de onda correspondientes a los enlaces O-H y C-H identificados en el colorante pero con mayor intensidad, especialmente en las muestras dopadas. Además de la banda de absorción del enlace -C=C- se presentan otras bandas que se atribuyen a los enlaces: C-O-C ($\sim 1239 \text{ cm}^{-1}$), C-O ($\sim 1148 \text{ cm}^{-1}$) y C-N ($\sim 1049 \text{ cm}^{-1}$) que pertenecen al colorante. Los enlaces -C=C- y C-N del colorante son las bandas de absorción que se distinguen en las muestras dopadas con praseodimio (figura 5.8(b)). Las bandas observadas a menor número de onda, $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ en los dos dopajes corresponden a las vibraciones de los enlaces M-O de los polvos cerámicos, en los espectros se observa que estas bandas disminuyen en intensidad con la absorción del

colorante. En algunas muestras dopadas con praseodimio se observa una banda de absorción a $\sim 2366\text{ cm}^{-1}$ que se relaciona con el CO_2 adsorbido de la atmósfera. A partir de los espectros de las muestras dopadas, se evidencia que el colorante se adsorbe sobre la superficie de los polvos cerámicos en mayor proporción en las muestras dopadas, y además esta interacción no genera cambios en la estructura del colorante, debido a que no se observan bandas diferentes a las generadas por el colorante y el óxido. La banda observada a $\sim 814\text{ cm}^{-1}$ presente en el espectro de la muestra con una fracción $x=0.0$, no se relaciona con los compuestos estudiados y puede provenir de la contaminación de la muestra con impurezas durante la prueba.

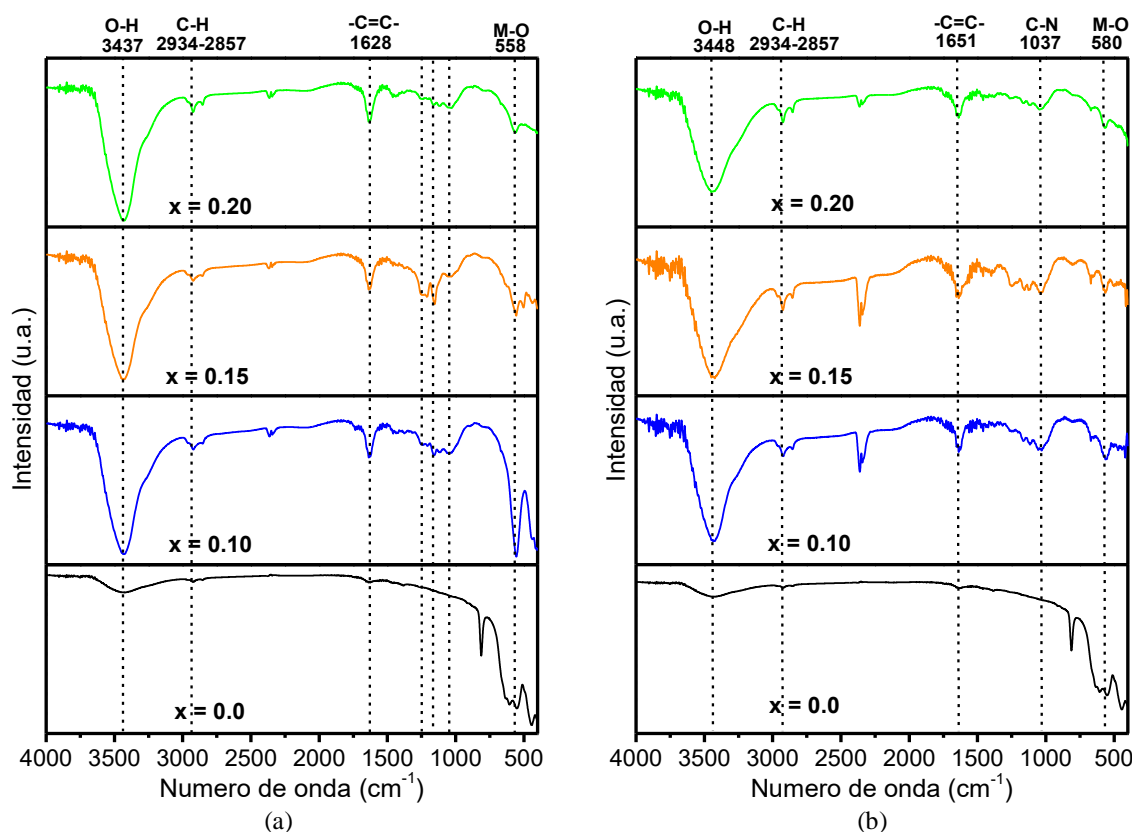


Figura 5.8. Espectros IR de muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x=0.0, 0.10, 0.15$ y 0.20) obtenidas a los 40 min del ensayo de adsorción

5.2.4 Fotólisis del colorante

La prueba de fotólisis directa de colorantes, es decir la degradación debida a la absorción de fotones sin presencia de un fotocatalizador, se desarrolla rutinariamente como parte de las pruebas de fotocatalisis, para evaluar la estabilidad bajo las condiciones de trabajo y como

punto de comparación de los ensayos con las muestras sintetizadas [144]. Para los ensayos de degradación se realizó la fotólisis directa del colorante Rodamina B por luz UV bajo las condiciones de preparación (pH~4), para considerar la degradación de la concentración del colorante por efecto de la radiación (anexo 22). En la fotólisis, se observa una pequeña disminución de la concentración de colorante Rodamina B bajo luz UV, lo que confirma su estabilidad en ausencia de un fotocatalizador y bajo iluminación, como ha sido reportado en literatura [144].

5.2.5 Degradación del colorante Rodamina B y su evaluación por espectroscopia de fluorescencia

Considerando los resultados de los espectros de absorción UV-vis de reflectancia difusa, donde se observó que las muestras tienen un alto porcentaje de absorción de luz visible, se optó por realizar las pruebas de degradación con luz visible empleando un simulador solar. Para la evaluación de los ensayos se utilizó un fluorómetro, que permite realizar las medidas de la solución de trabajo en el menor tiempo posible, a pesar de que puedan existir partículas suspendidas del polvo cerámico en la solución. La degradación es evaluada a través de la relación I/I_0 en función del tiempo. Junto a las curvas obtenidas se presenta la fotólisis directa del colorante, obtenida usando luz visible.

5.2.5.1 Pruebas de degradación con luz visible

Los ensayos fueron realizados empleando 100 mL de Rodamina B (RB) con una concentración de 3 ppm donde fueron dispersados 10 mg de muestra, esta solución se mantuvo en constante agitación, el pH de la solución fue de ~4 (condiciones de preparación). Las primeras muestras utilizadas en los ensayos de degradación y evaluadas por espectroscopia de fluorescencia fueron el $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0$ y 0.20) (anexo 23), muestran que no se presenta fotodegradación mediada por el polvo cerámico. El resultado observado estas muestras estudiadas, es similar a la curva obtenida en la fotólisis directa del colorante. Una razón para este comportamiento es la débil interacción entre el fotocatalizador y el colorante, que se observó en los ensayos de adsorción. El parámetro relacionado con este comportamiento es el pH del medio, porque influye sobre las propiedades superficiales de carga de los fotocatalizadores y afecta las especies iónicas en solución [145]. Al pH de la

solución preparada (pH ~4) el grupo carboxílico puede estar ionizado formando el zwitterion de la RB, que en un medio acuoso puede incrementar la dimerización del colorante debido a la interacción por atracción electrostática entre los grupos carboxilo y xanteno de los monómeros; lo que genera mayor interacción entre las moléculas del colorante y reduce la densidad de carga debido a la mutua interacción entre los dos monómeros. Bajo estas condiciones la adsorción de la RB puede ser inhibida [146, 145].

Zhang y colaboradores [147], reportaron que el punto de carga cero en el BiFeO_3 , valor de pH donde el potencial electrocinético es cero; se encuentra a un valor de pH de 5.1; por tanto a valores <5.1 , rango donde se encuentra el pH de los ensayos realizados, podemos considerar que la superficie de las partículas de los polvos cerámicos está cargada positivamente y al interactuar con los dímeros del colorante (cargados positiva y negativamente) se genera repulsión, otro factor que disminuye la adsorción del colorante y en consecuencia la velocidad de fotodegradación. Aunque se ha reportado una mayor adsorción del colorante RB a pH 4 [147], el tamaño de partícula observado en las micrografías MEB para las muestras de estudio (apartado 4.2.4) permite considerar una baja capacidad de remoción del colorante y por tanto la capacidad de fotodegradación. Para mejorar la capacidad de adsorción de los polvos cerámicos observada a pH ~4, los ensayos de fotodegradación fueron realizados a pH ~2, en esta condición se ha reportado un drástico incremento de la velocidad de fotodegradación de RB con BiFeO_3 [145]. En este caso fueron usados 20 mg de polvo cerámico, con el fin de aumentar la cantidad de colorante removido de la solución. Los resultados obtenidos con estas nuevas condiciones son presentados en la figura 5.9(a) y (b). Bajo las condiciones establecidas se observó que las fracciones de $x=0.10$ en los dos dopajes, presentaron la mayor velocidad de fotodegradación del colorante RB con luz visible (figura 5.9 a y b), y la mejor actividad fotocatalítica, con una degradación de ~100% en un tiempo de 90 min. La pequeña disminución observada en la respuesta del colorante durante el tiempo de agitación en oscuridad (30 min), se debe a la adsorción del colorante en la superficie de los polvos cerámicos. En las muestra dopadas con lantano y con fracciones $x=0.15$ y 0.20 tienen un comportamiento fotodegradante aleatorio y similar al presentado por el BiFeO_3 (figura 5.9 (a)). Con respecto a las muestras dopadas con praseodimio, se observa que a

fracciones mayores a $x= 0.10$, la actividad fotocatalítica disminuye, presentando un comportamiento similar al mostrado por el BiFeO_3 .

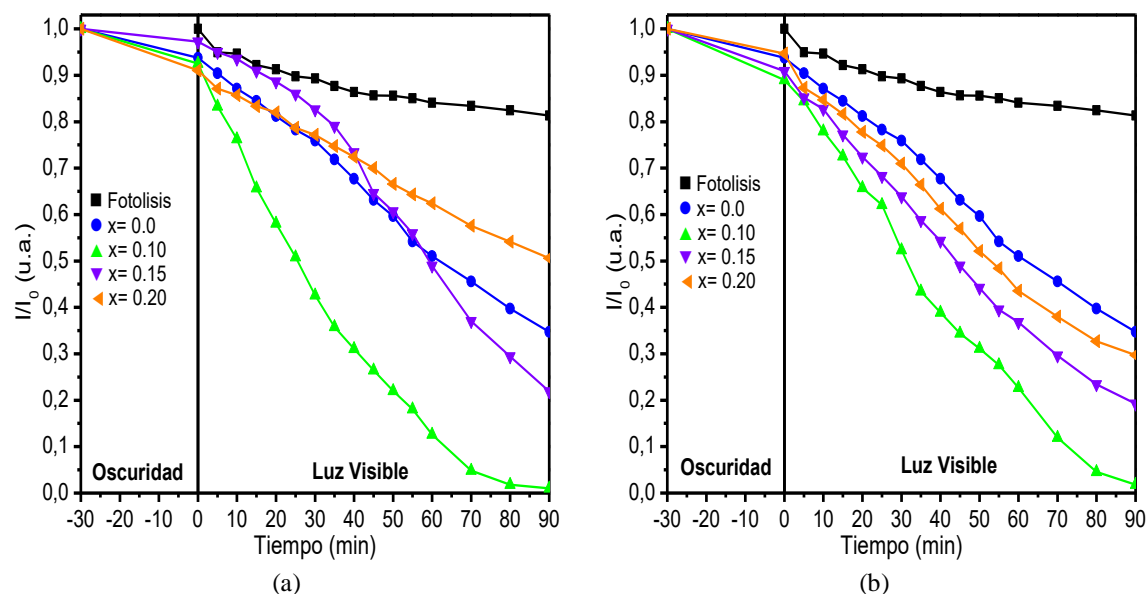
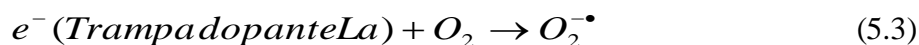
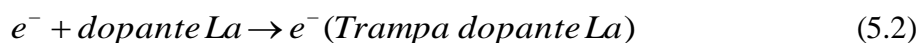
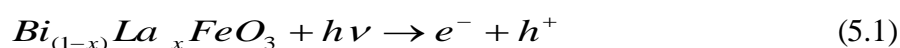


Figura 5.9. Degradación fotocatalítica del colorante RB en presencia de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.10, 0.15$ y 0.20). (a) serie dopada con lantano y (b) serie dopada con praseodimio

La mejora de la actividad fotocatalítica de las muestras dopadas con lantano y praseodimio, puede relacionarse con la tensión generada en la estructura que modifica la banda gap y mejora las transiciones ópticas, esto permite una mayor absorción de luz visible. El resultado observado con una fracción de $x= 0.10$ de praseodimio, puede estar relacionado a la baja disipación de energía como lo refleja su estrecho ciclo de histéresis observado en la caracterización magnética (apartado 4.2.5). Una variable importante en la actividad fotocatalítica es la recombinación del par electrón-hueco y, el que no haya sido posible observar las señales de fotoluminiscencia, puede indicarnos el decrecimiento en la probabilidad de recombinación en las muestras de trabajo [140]. De acuerdo a Zhang y colaboradores [140], se presentan las siguientes consideraciones en el mecanismo de fotodegradación de las muestras de estudio. Como se observó en las figuras 5.9 (a) y (b), las muestras dopadas con lantano y praseodimio pueden ser excitadas por luz visible ($\lambda > 420$ nm), generándose pares electrón-hueco (ecuación 5.1), debido a que los dopantes (tierras raras) pueden actuar como trampas de electrones, estos elementos podrían capturar los electrones excitados y facilitar así la separación de los pares electrón-hueco, lo que promueve

la transferencia de carga del interior de las partículas a su superficie (ecuación 5.2). En consecuencia los electrones fotoinducidos transferidos desde los dopantes (La o Pr) a la superficie del fotocatalizador podrían capturar el O₂ adsorbido y reducirlo a O₂^{•-} (ecuación 5.3), que posteriormente puede participar en la reacción de degradación de la RB. Simultáneamente los huecos fotogenerados después de transportarse a la superficie podrían reaccionar con el H₂O y formar •OH para la degradación de la RB o la oxidación directa (ecuación 5.4); por lo anterior, se considera que el colorante RB podría ser mineralizado a CO₂, H₂O e iones inorgánicos (ecuación 5.5).



5.2.5.2 Caracterización de las muestras de trabajo después de los ensayos de degradación

Conocer la estabilidad de un fotocatalizador es un parámetro importante para aplicaciones prácticas. Después de los ensayos de fotodegradación las muestras fueron recuperadas y se caracterizaron por espectroscopia infrarroja y por difracción de rayos X para observar su estabilidad estructural. En el anexo 24, se presentan los espectros IR-TF de las muestras usadas en los ensayos de degradación y que fueron recuperadas. Como se puede observar en los polvos cerámicos aún se aprecian las bandas de absorción relacionadas con los enlaces C=C-, C-H y C-N del colorante pero con baja intensidad, esto puede indicar la existencia de fracciones de colorante aun adsorbidas en la superficie de los polvos cerámicos. Además de las bandas de absorción del colorante se observa la banda M-O (558 cm⁻¹) relacionada con los óxidos empleados. Por su parte en el anexo 25, se observa que las muestras de estudio después del proceso de fotodegradación siguen presentando el perfil de difracción observado antes del proceso de fotodegradación, figura 4.8 a y b, esto refleja su estabilidad bajo las condiciones de estudio.

Conclusiones

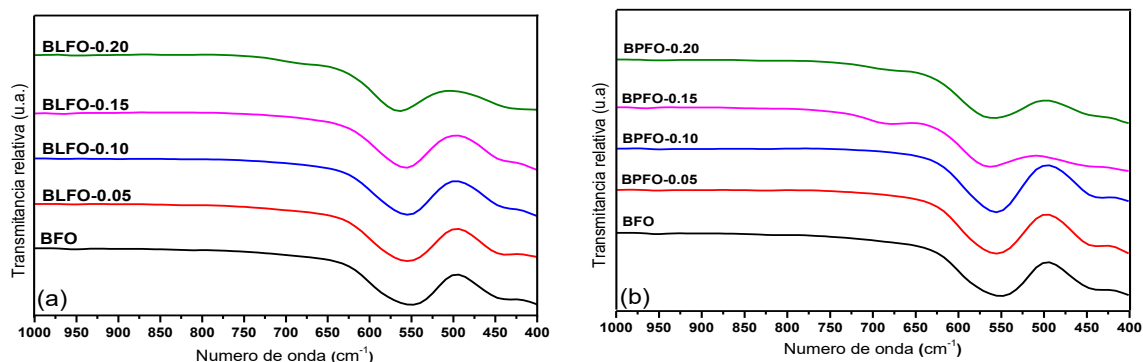
El objetivo general de esta investigación: sintetizar nanopartículas de BFO mediante el método Pechini, para utilizarlas la aplicación fotocatalítica en la degradación de rodamina B y obtener cerámicas densas con óptimas propiedades multiferroicas, se logró adecuadamente. Durante la realización de esta investigación, se presentaron hipótesis, confrontaron resultados y analizaron datos, a partir de los cuales se llegaron a las siguientes conclusiones:

- El método Pechini permitió obtener polvos cerámicos de BiFeO_3 dopado con lantano y praseodimio con una fase tipo perovskita para todas las estequiometrias estudiadas, esto muestra que la homogeneidad a nivel molecular alcanzada en este método favorece la formación de la fase deseada, que se observó en forma de partículas irregulares y de tamaños micro como nanométrico.
- El dopaje del BiFeO_3 con los iones de tierras raras estudiados: lantano y praseodimio, disminuye la fracción de fases secundarias formadas, lo que permite considerar este tipo de dopaje como una opción para la obtención de polvos cerámicos de mayor pureza.
- Las pequeñas fracciones de fases secundarias que pueden aun encontrarse en las muestras pueden ser eliminadas por lavados sucesivos con ácido acético, para evitar la descomposición de la fase de interés.
- Los mayores cambios estructurales son observados con el dopante praseodimio, el cual induce transiciones de fase del BiFeO_3 aún en bajas concentraciones, permitiendo observar una mejor respuesta magnética del BiFeO_3 . En la caracterización eléctrica se observó que las muestras dopadas con lantano tienen un comportamiento relaxor, lo que impide su aplicación como un material piezoeléctrico.
- La capacidad fotodegradante de los polvos cerámicos de BiFeO_3 dopados con lantano y praseodimio que se observó en los ensayos de degradación del colorante Rodamina B, se puede relacionar con las modificaciones estructurales que induce el dopante ya que la tensión estructural puede favorecer la absorción de fotones de menor energía, que la requerida para la banda gap.

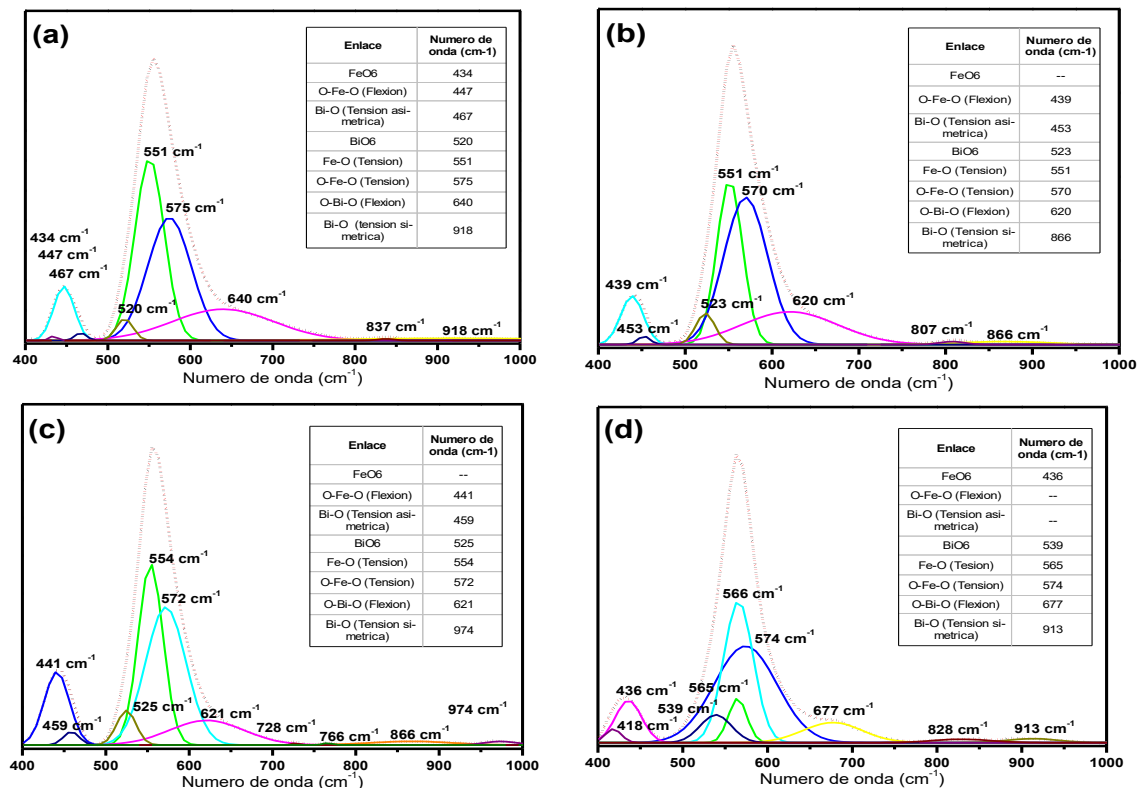
- La mayor capacidad fotodegradante observada para las muestras con fracciones de dopante $x=0.10$, puede estar relacionada con la baja energía de disipación que se observó en la caracterización magnética de BiFeO_3 dopado con praseodimio, esto permite un mayor aprovechamiento de la energía absorbida.
- Los polvos cerámicos de BiFeO_3 dopado con lantano y praseodimio, son estables al proceso de fotodegradación, como se observó con la caracterización por espectroscopia infrarroja y con las medidas de difracción de rayos x.

Anexos

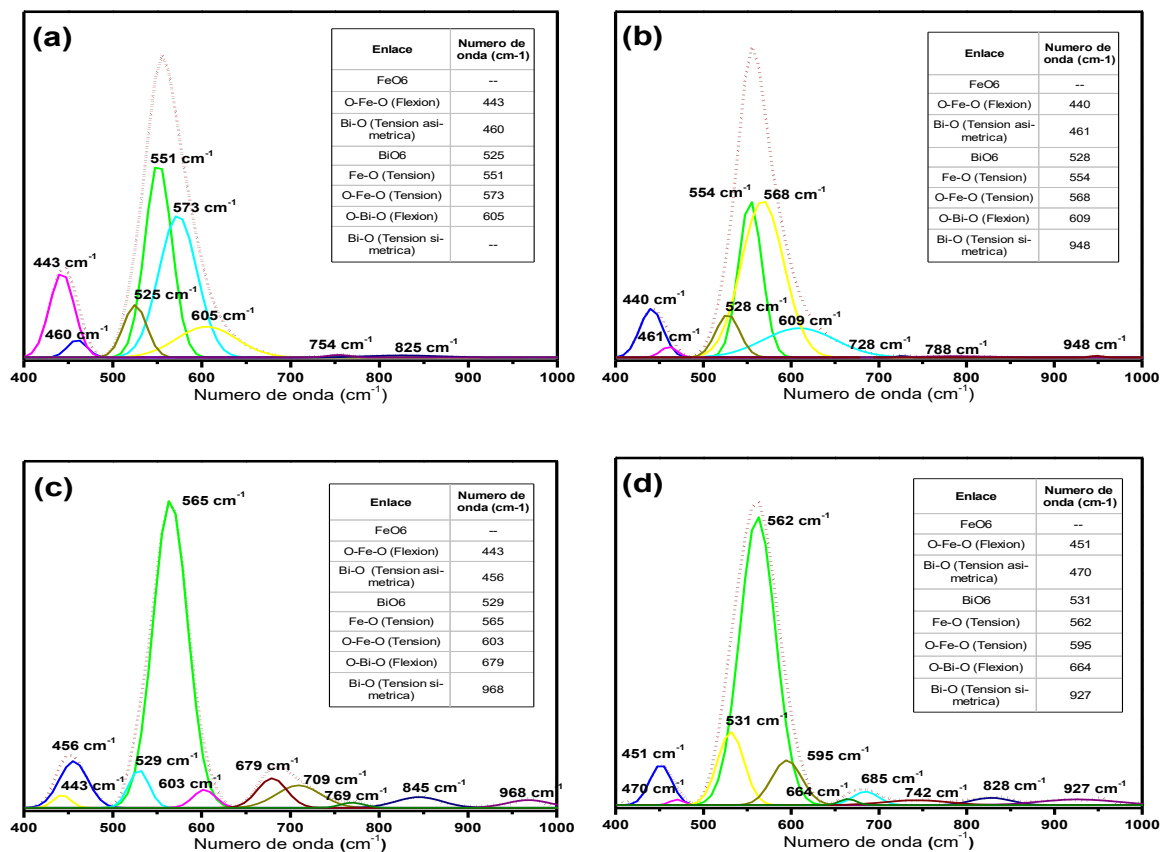
Anexo 1. Región de interés de los sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ para la caracterización de enlaces metal-oxígeno



Anexo 2. Espectros IR-TF del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con sus bandas deconvolucionadas en componentes gaussianas individuales, para las diferentes concentraciones (a) $x=0.05$, (b) $x=0.10$, (c) $x=0.15$ y (d) $x=0.20$



Anexo 3. Espectros IR-TF del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ con sus bandas deconvolucionadas en componentes gaussianos individuales, para las diferentes concentraciones (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.10$, (c) $x = 0.15$ y (d) $x = 0.20$



Anexo 4. Para una molécula diatómica, solamente es posible una vibración que corresponde al alargamiento y compresión de los enlaces, lo que representa un grado de libertad vibracional. Otros dos conceptos que también son usados para explicar la frecuencia de los modos de vibración, son la rigidez de los enlaces y las masas de los átomos que forman el enlace. La rigidez del enlace puede ser caracterizada por una constante denominada la constante de fuerza, k (en analogía con la ley de Hooke). La masa reducida, μ , proporciona una manera útil de simplificar nuestros cálculos mediante la combinación de las masas atómicas individuales, y se puede expresar como:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4.1)$$

Donde m_1 y m_2 son las masas de los átomos que forman el enlace. Una forma alternativa y práctica de expresar la masa reducida es:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.2)$$

El valor de m_1 y m_2 se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$m_1 = \frac{\text{Peso atómico (kg/mol)}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} \times 1 \text{ átomo} \quad (4.3)$$

La ecuación que relaciona la constante de fuerza, la masa reducida y los valores de número de onda para las frecuencias vibracionales de los diferentes enlaces, está dada por [148]:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.4)$$

Donde c es la velocidad de la luz. La ecuación 4.4, muestra que una molécula puede solamente absorber radiación, cuando la radiación infrarroja incidente es de la misma frecuencia de uno de los modos fundamentales de vibración de la molécula; esto permite que el movimiento vibracional de una pequeña parte de la molécula se incremente, mientras el resto de la molécula no experimenta cambios [24]. En el análisis de sistemas dopados, el uso de la ecuación 4.2 toma la forma:

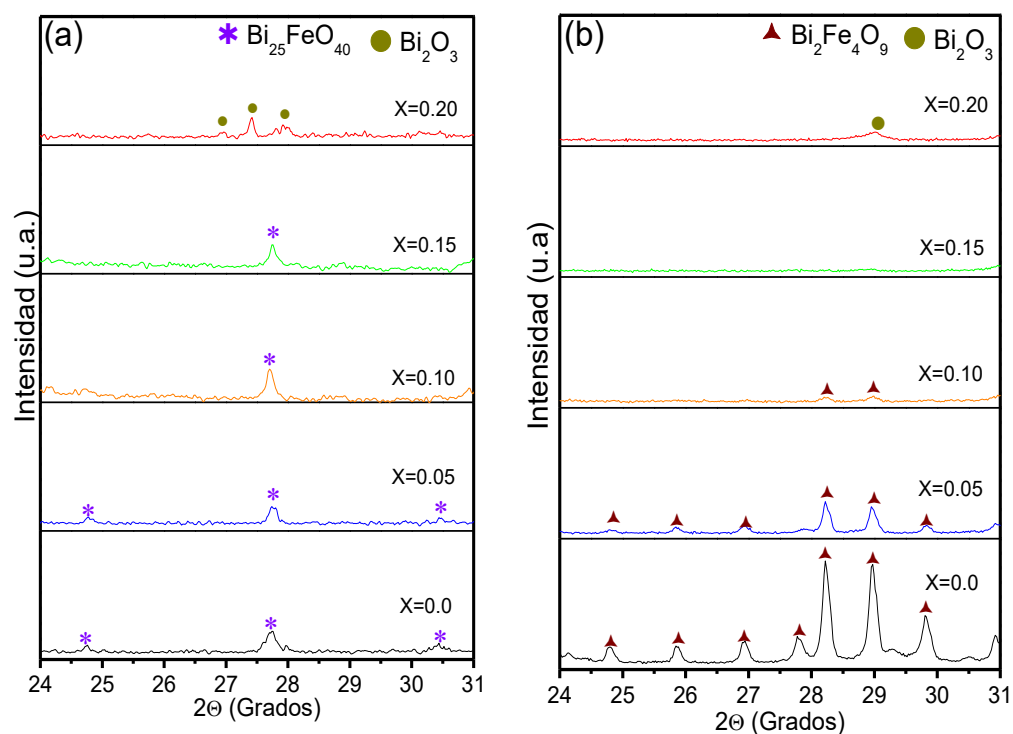
$$\mu = \frac{m_1 [x m_{2i} + (1-x) m_2]}{m_1 + [x m_{2i} + (1-x) m_2]} \quad (4.5)$$

Donde m_1 y m_2 son las masas atómicas de los átomos que forman el enlace de interés, m_{2i} es la masa atómica del dopante y x representa su fracción molar; lo que permite evidenciar el efecto del dopante mediante los cambios de longitud y ángulos de enlace, cuando se aplica en la ecuación 4.4. El proceso consiste en utilizar el número de onda de la banda de absorción que se relaciona con el enlace de interés y posteriormente despejar la constante de fuerza [81]. Gordy [149], propuso la expresión (4.6) para el cálculo de esa constante, argumentando que mantiene una buena precisión para un gran número de moléculas simples, diatómicas y poliatómicas, en sus estados fundamentales.

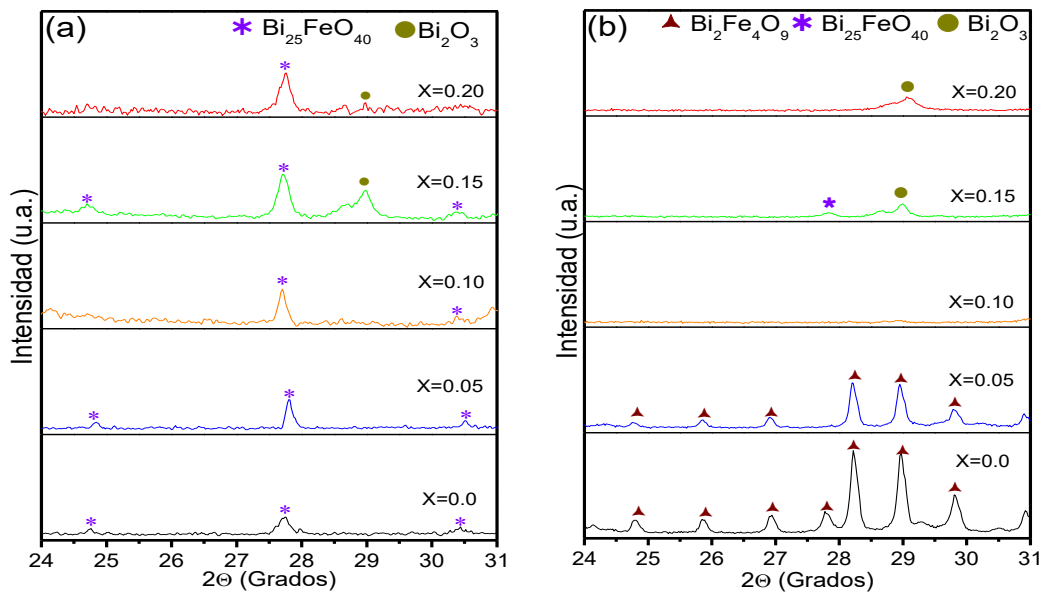
$$k = aN \left(\frac{x_A x_B}{d^2} \right)^{\frac{3}{4}} + b \quad (4.6)$$

Donde k es la constante de fuerza de enlace de tensión ($\text{dinas/cm} \times 10^{-5}$), N el orden de enlace, x_A y x_B las electronegatividades de ambos átomos, d la longitud de enlace (\AA) y las constantes a y b tiene el valor 1.67 y 0.30 respectivamente; se despeja la longitud de enlace (d), del enlace de interés [149]. Con lo anterior es posible apreciar una distorsión o transformación de la estructura por efecto del dopante [88].

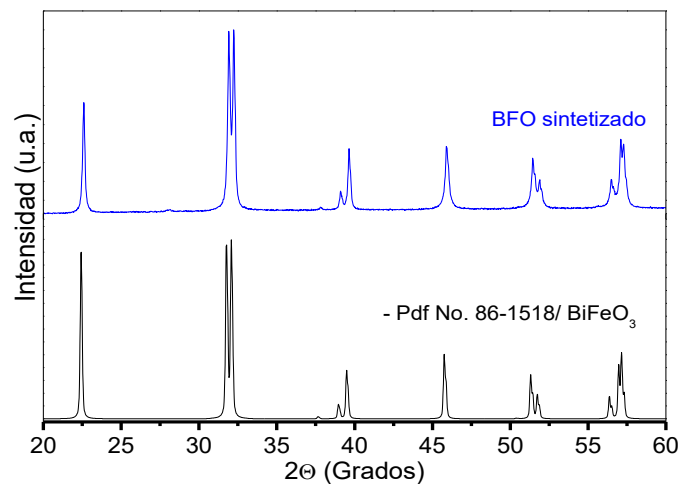
Anexo 5. Difractogramas de polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ en la región $2\theta:24-31^\circ$, (a) sin lavado y (b) posterior al proceso de lavado con HNO_3 2M



Anexo 6. Difractogramas de polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ en la región $2\theta:24-31^\circ$, (a) sin lavado y (b) posterior al proceso de lavado con HNO_3 2M



Anexo 7. Difractograma del BiFeO_3 sintetizado por el método de combustión y su ajuste con el difractograma teórico Pdf No. 86-1518

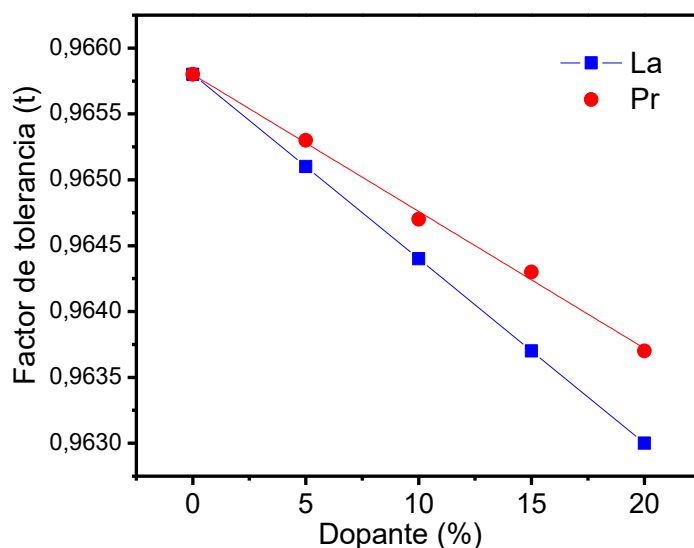


Anexo 8. El valor de t puede ser calculado mediante la siguiente expresión:

$$t = \frac{(1-x)r_{\text{Bi}^{3+}} + x r_{\text{La}^{3+}/\text{Pr}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2} (r_{\text{Fe}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}})} \quad (8.1)$$

Donde $r_{\text{Bi}^{3+}}$, $r_{\text{La}^{3+}}$, $r_{\text{Pr}^{3+}}$ son los radios iónicos del Bi^{3+} , La^{3+} y Pr^{3+} respectivamente, con número de coordinación 12; por su parte $r_{\text{Fe}^{3+}}$ y $r_{\text{O}^{2-}}$ son los radios iónicos del Fe^{3+} y O^{2-} con número de coordinación 6. Cuando t es la unidad, corresponde a una perovskita ideal, con una estructura sin distorsiones, mientras que para $t < 1$ la estructura perovskita está distorsionada, lo que indica la inclinación o la rotación de los octaedros BO_6 (B: Fe^{3+}). Sobre la base de amplios datos estructurales de perovskitas, Reaney y colaboradores [150] mostraron que, a temperatura ambiente, se espera que las perovskitas con $0,985 < t < 1,06$ no tengan estructuras inclinadas. Perovskitas con $0,964 < t < 0,985$ suelen tener estructuras anti-fase inclinadas y se espera que perovskitas con $t < 0,964$ presenten inclinación en fase y antifase. Cuando t sigue disminuyendo, la estabilidad de la estructura perovskita disminuye y, finalmente, no se formará. Cuando un octaedro está inclinado respecto a una de las direcciones $\langle 001 \rangle$ de la celda cúbica, los cuatro octaedros adyacentes ubicados en el plano normal al eje de inclinación, están restringidos a inclinarse en sentidos opuestos; sin embargo, los octaedros ubicados directamente arriba y abajo no tienen esta restricción y pueden inclinarse en una de las dos formas. Si ellos se inclinan en el mismo sentido que el octaedro central, la inclinación recibe el nombre “en fase” y si se inclinan en sentido opuesto se denomina “antifase”.

Anexo 9. Variación del factor de tolerancia frente al porcentaje de los dopantes



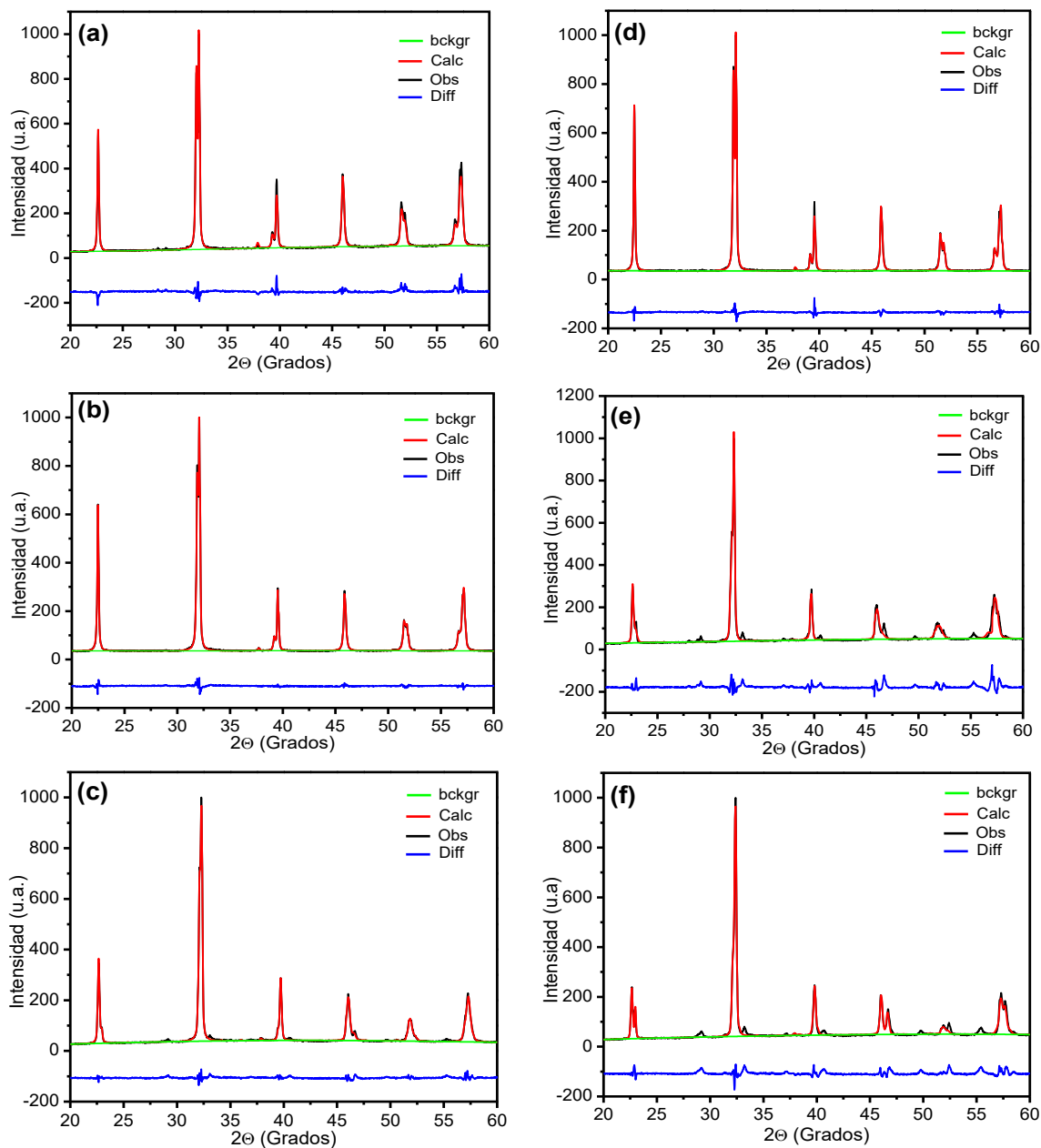
Anexo 10. Sistema estructural y grupo espacial que se relacionan con las muestras dopadas con lantano y praseodimio, mediante el software Crystalslographica Search Match

Parámetro	Bi_{1-x}La_xFeO₃			
	(*) x= 0.0	x= 0.10	x= 0.15	x= 0.20
Estructura	Romb.	Romb./Romb.	Romb./Romb.	Romb./Ortorr.
Grupo espacial	R3c	R3c/R3m	R3c/R3m	R3c/Pbnm
Pdf No.	86-1518	86-1518/73-548	86-1518/73-548	86-1618/47-65
	Bi_{1-x}Pr_xFeO₃			
	(*) x= 0.0	x= 0.10	x= 0.15	x= 0.20
Estructura	Romb.	Romb./Romb.	Romb./Ortorr.	Romb./Ortorr.
Grupo espacial	R3c	R3c/R3m	R3c/Pbnm	R3c/Pbnm
Pdf No.	86-1518	86-1518/73-548	86-1518/47-65	86-1518/47-65

(*) Obtenido por el método de combustión. Romb.: sistema estructural Romboédrico.
Ortorr.: sistema estructural Ortorrómbico.

Anexo 11. Una descripción más detallada de la estructura cristalina es posible mediante el método de refinamiento Rietveld usado con el objetivo de observar el efecto del dopante sobre la estructura del BiFeO₃ mediante el análisis de los difractogramas con el programa GSAS. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener a través del ajuste teórico del difractograma, una mayor precisión en los parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristalito, microdeformaciones, o cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción. Para obtener datos confiables en este proceso, se tiene en cuenta que el valor de CHI**2 (χ^2) sea < 2, lo cual es un indicativo de la buena precisión de los resultados obtenidos [151].

Anexo 12. Refinamiento Rietveld realizado con el programa GSAS a los difractogramas de las muestras dopadas con lantano, (a) $x= 0.10$, (b) $x= 0.15$ y (c) $x= 0.20$; y de las muestras dopadas con praseodimio, (d) $x= 0.10$, (e) $x= 0.15$ y (f) $x= 0.20$; que fueron sintetizadas por el método Pechini



Anexo 13. Las gráficas del tipo Williamson-Hall (W-H), considera el ancho del pico de Bragg, como una combinación de efectos dependientes tanto del instrumento como de la muestra [152]. Para eliminar el efecto asociado al instrumento se refina el difractograma obtenido con el patrón de calibración del equipo. El ancho de un pico de difracción puede escribirse como:

$$\beta_D^2 = \left[\beta_{medido}^2 - \beta_{instrumental}^2 \right] \quad (13.1)$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (13.2)$$

Donde β_D es el ensanchamiento del pico de difracción con la corrección instrumental y (13.2) la conocida ecuación de Scherrer. Las imperfecciones cristalinas y la distorsión de la red, induce ensanchamiento de los picos, estos parámetros están relacionados por la expresión

$$\varepsilon \approx \frac{\beta_s}{\tan \theta} \quad [152], \text{ donde } \beta_s \text{ es el aporte que las microdeformaciones aportan al ancho del pico}$$

de difracción. La ecuación de Scherrer sigue una dependencia $\frac{1}{\cos \theta}$ pero no con la $\tan \theta$

como aparece en el método W-H. Esta diferencia radica en que ambas causas microestructurales: tamaño del cristalito y las microdeformaciones simultáneamente influyen en el ancho del pico de difracción. Para las diferentes posiciones angulares (θ), un análisis W-H permite separar las contribuciones del tamaño del cristalito y las microdeformaciones, utilizando las siguientes relaciones:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_s \quad (13.3)$$

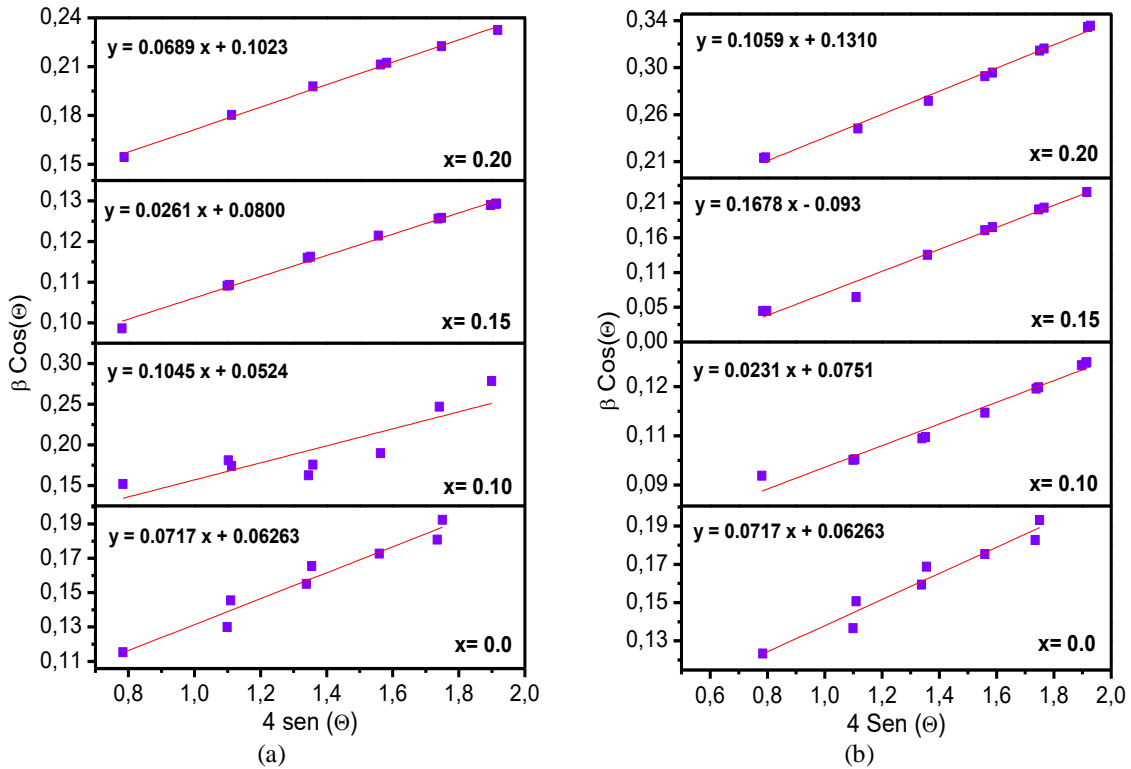
$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k \lambda}{D \cos \theta} \right) + 4\varepsilon \tan \theta \quad (13.4)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{k \lambda}{D} \right) + 4\varepsilon \sin \theta \quad (13.5)$$

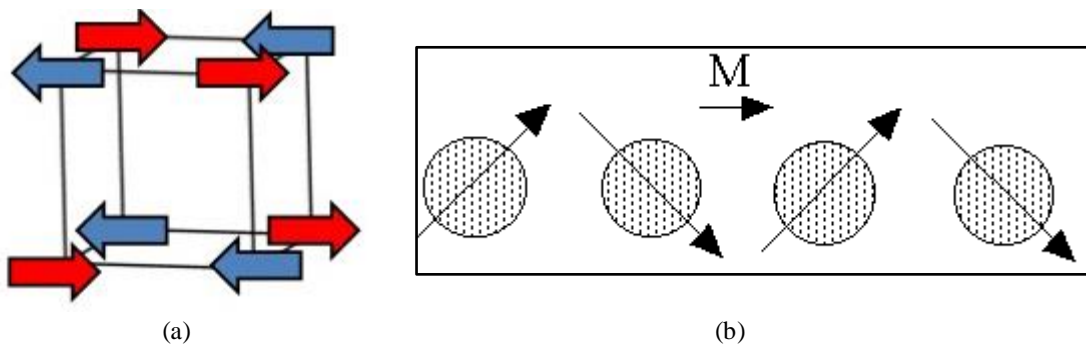
Donde λ es la longitud de onda de rayos X, β_{hkl} es el ancho total a la intensidad media (FWHM), θ el ángulo de Bragg, ε la deformación y D el tamaño del cristalito [153], FWHM se determinó de los parámetros obtenidos mediante el refinamiento Rietveld. Una gráfica de

$\beta_{hkl}\cos\Theta$ vs. $4\text{sen}\Theta$ nos proporciona los datos para encontrar ε de la pendiente de la recta y D de su intercepto con el eje “y”.

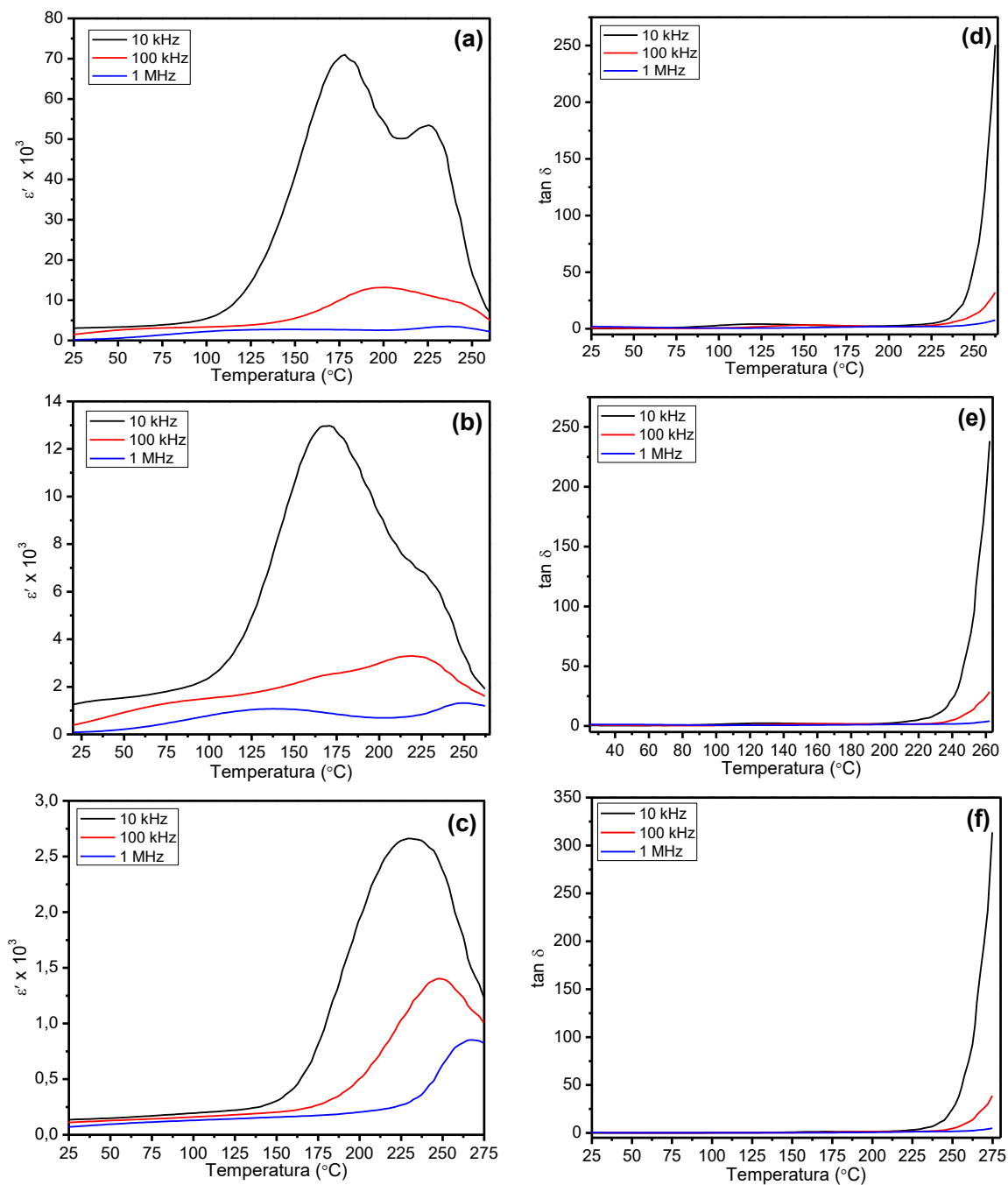
Anexo 14. Variación de $\beta \cos\Theta$ vs. $4\text{sen}\Theta$ para las diferentes muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La, Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.10, 0.15$ y 0.20 con estructura romboédrica y grupo espacial R3c; (a) dopaje con lantano y (b) dopaje con praseodimio.



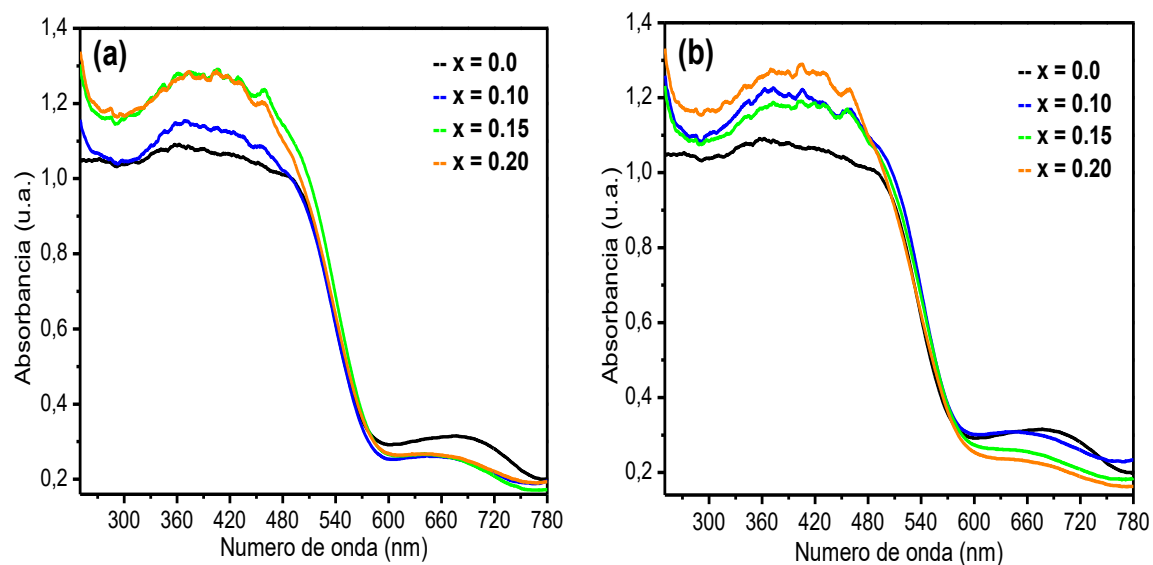
Anexo 15. Magnetismo en el BiFeO_3 (a) Ordenamiento antiferromagnético tipo G; (b) estructura tipo “spin canted”



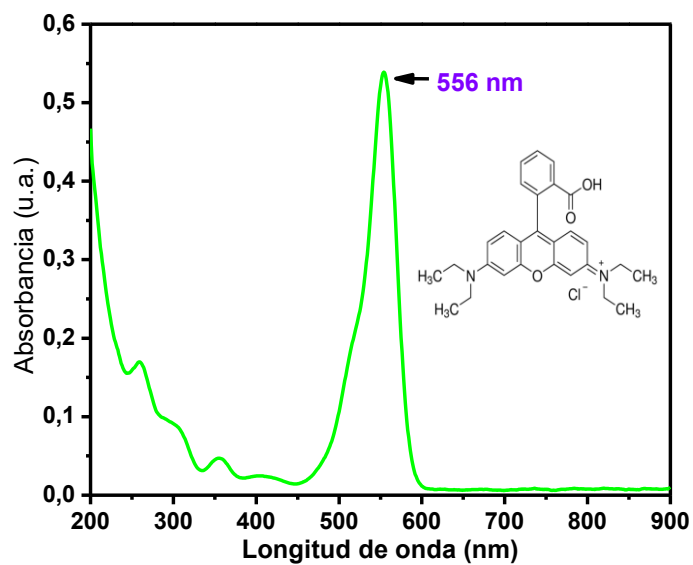
Anexo 16. Caracterización eléctrica de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ por i) constante dieléctrica (ϵ') vs temperatura para (a) $x= 0.10$ y (b) $x=0.15$ y (c) $x= 0.20$, y por ii) perdida dieléctrica ($\tan \delta$) vs temperatura para (d) $x= 0.10$ y (e) $x= 0.15$ y (f) $x= 0.20$ realizadas a las frecuencias de 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz



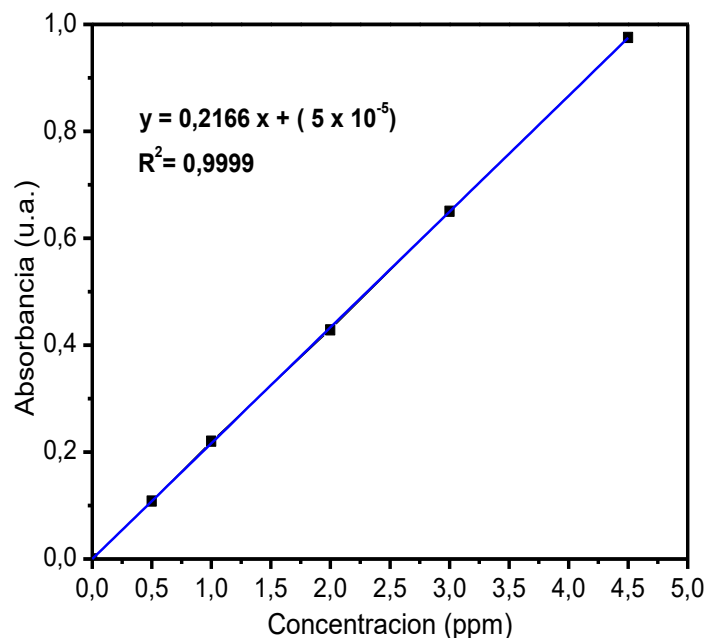
Anexo 17. Espectros de reflectancia difusa correspondientes a las muestras: (a) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ y (b) $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ con $x=0.0, 0.10, 0.15$ y 0.20



Anexo 18. Espectro de absorción UV-vis de una solución de Rodamina B de 3 ppm donde se presenta la banda de mayor absorción en un medio acuoso



Anexo 19. Curva de calibración para la determinación de la concentración de colorante Rodamina B por espectroscopia UV-vis, ajustada por el método de mínimos cuadrados. R= 0.9999



Anexo 20. La relación Q_t , se define como:

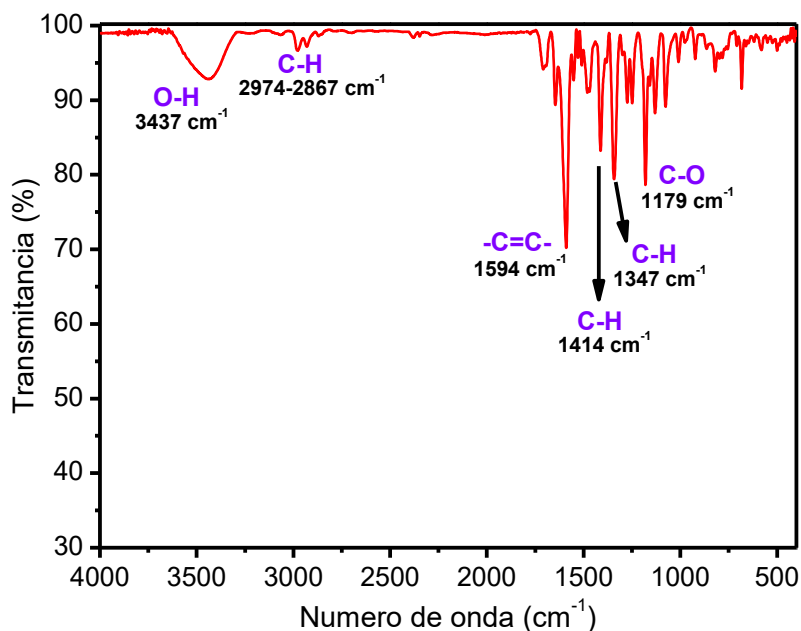
$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \quad (20.1)$$

Donde Q_t es la cantidad de colorante Rodamina B adsorbida por la masa de muestra usada (mg Rodamina B/g de muestra), C_0 es la concentración inicial del colorante (mg/L), C_t es la concentración del colorante después de un tiempo t (mg/L) y m es la concentración del catalizador (g/L) [154], C_t es obtenido de la ecuación de la recta que relaciona la absorbancia con la concentración (Anexo 19).

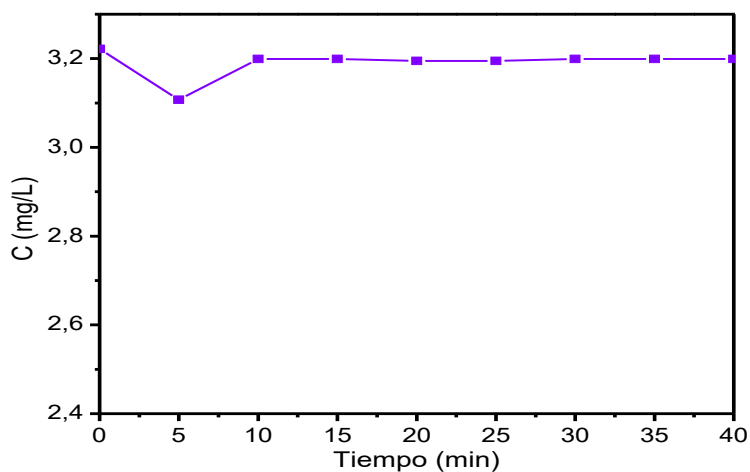
Anexo 21. Espectro IR obtenido del colorante Rodamina B usado en las pruebas de fotodegradación

En el espectro IR del colorante se observa a $\sim 3437 \text{ cm}^{-1}$ la banda de absorción correspondiente al enlace O-H del grupo carboxilo presente en la molécula de Rodamina B

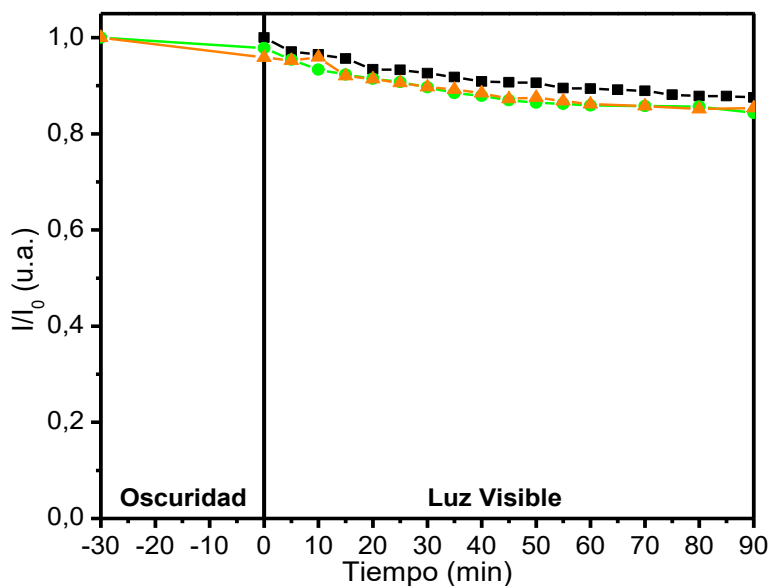
(anexo 8); en $\sim 2974 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran las vibraciones de tensión C-H con hibridación sp^3 y sp^2 ; que están relacionadas con las bandas a ~ 1414 y 1347 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del enlace C-H, respectivamente. La banda de absorción $\sim 1594 \text{ cm}^{-1}$ se asigna a la tensión del enlace $-C=C-$ con características aromáticas y la banda a $\sim 1179 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la tensión del enlace C-O del grupo alcoxi.



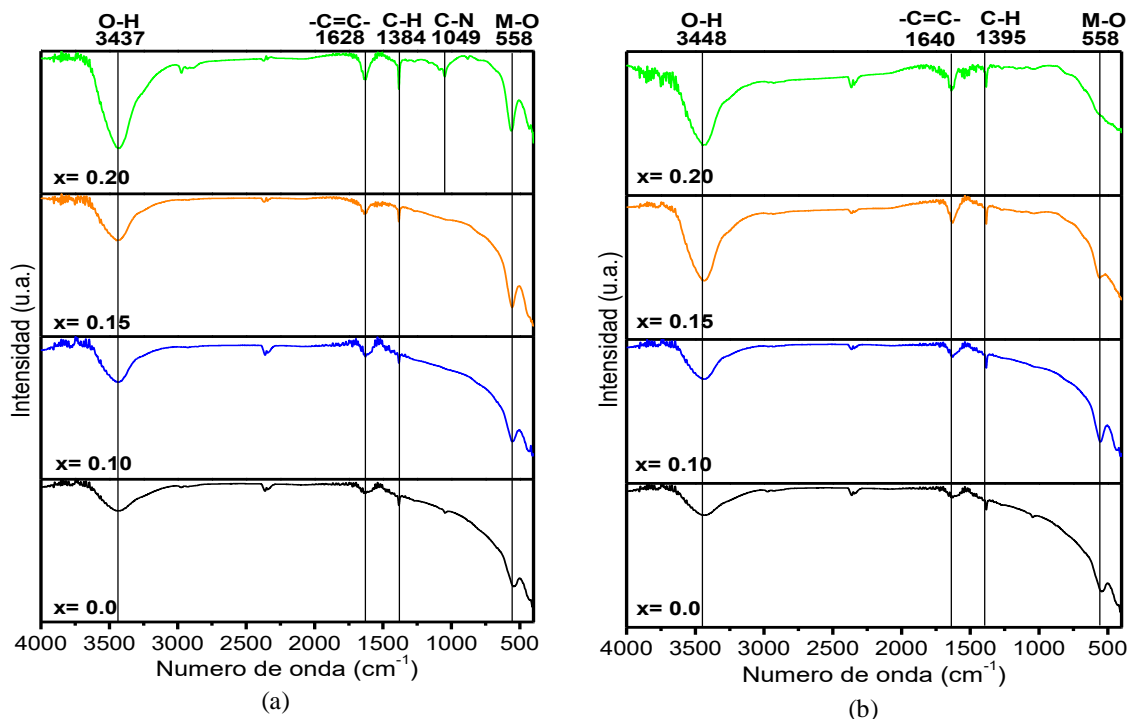
Anexo 22. . Evolución de la fotólisis directa del colorante Rodamina B bajo luz UV



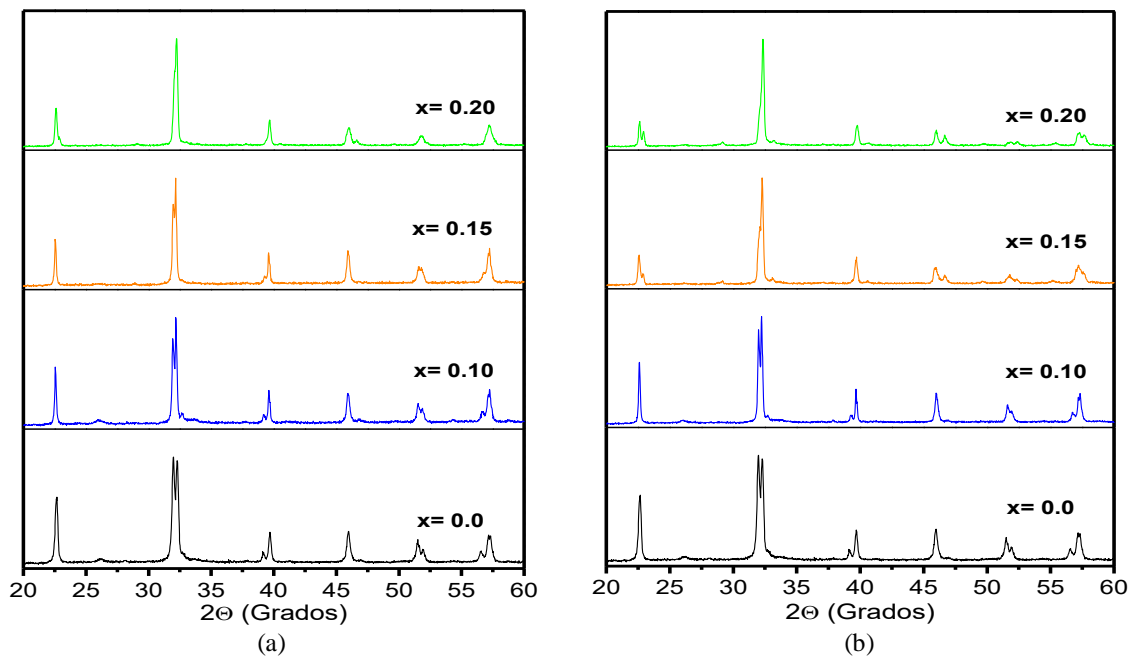
Anexo 23. Fotodegradación del colorante Rodamina B con luz visible y en presencia de la muestra BiFeO_3 (●) y $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.20$) (▲). Se presenta la curva de la fotólisis para propósitos de comparación (■)



Anexo 24. Espectros IR-TF de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x=0.0, 0.10, 0.15$ y 0.20) usadas en los ensayos de fotodegradación. (a) serie dopada con lantano y (b) serie dopada con praseodimio



Anexo 25. Difractogramas de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}(\text{La}, \text{Pr})_x\text{FeO}_3$ ($x= 0.0, 0.10, 0.15$ y 0.20) recuperadas de los ensayos de fotodegradación. (a) serie dopada con lantano y (b) serie dopada con praseodimio



Bibliografía

- [1] Fuentes, M. E.; Macías, E. A.; Contreras, C. O.; Olivas, R.; Rodríguez, L. M.; Valdez, A.; De la vega, C. A.; Camacho, H. (2007): Nueva ruta para la obtención de multiferroicos magnetoelectricos monofásicos; *Tecnociencia Chihuahua*, 1 (2): 27-35. Disponible en: <http://tecnociencia.uach.mx/numeros/v1n2/data/multiferroicos.pdf>.
- [2] Jartych, E.; Pikula, T., Kowa, K.; Dzik, J.; Guzdek, P.; Czekaj, D. (2016): Magnetolectric Effect in Ceramics Based on Bismuth Ferrite; *Nanoscale Research Letters*, 11 (234): 1-8. doi: 10.1186/s11671-016-1436-3.
- [3] Vasquez J. (2009): Propiedades magnetoelectricas en compositos de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.067}\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{O}_3$ (Tesis de pregrado). Universidad del Valle, Cali.
- [4] Palstra, T.; Blake, G. (2006): Multiferroic Materials: Physics and Properties; *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1–7, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/02128-8.
- [5] Schmid, H. (1973): On a magnetolectric classification of materials; *International Journal of Magnetism*, 4 (4): 337-361. Disponible en: <http://archive-ouverte.unige.ch/unige:32935>.
- [6] Hill, N.; Filippetti, A. (2002): Why are there any magnetic ferroelectrics?; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242-245 (2): 976-979. doi: 10.1016/S0304-8853(01)01078-2.
- [7] Singh, M.; Yang, Y.; Takoudis, C. (2009): Synthesis of multifunctional multiferroic materials from metalorganics; *Coordination Chemistry Reviews*, 253 (23-24): 2920-2934. doi: 10.1016/j.ccr.2009.09.003.
- [8] Khomskii, D. (2006): Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306 (1): 1-8. doi: 10.1016/j.jmmm.2006.01.238.
- [9] King, G.; Woodward, P. (2010): Cation ordering in perovskites; *Journal of Materials Chemistry*, 20: 5785–5796, doi: 10.1039/b926757c.
- [10] Smolenskii, G. A.; Isupv, V. A.; Afranovskaya, A. I.; Krainik, N. N. (1961): New ferroelectrics of complex composition; *Soviet Physics Solid State*, 2 (11): 2651–2654.

-
- [11] Achenbach, G.; James, W.; Gerson, R. (1967): Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃; *Journal of the American Ceramic Society*, 50 (8):437-437. doi: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15153.x.
- [12] Safi, R.; Shokrollahi, H. (2012): Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro–magnetic material; *Progress in solid state chemistry*, 40 (1-2): 6-15. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.03.001.
- [13] Kubel, F.; Schmid, H. (1990): Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO₃; *Acta crystallographica section B*, 46 (6): 698-702. doi: 10.1107/S0108768190006887.
- [14] Lallart, M. (2011): *Ferroelectrics-Physical Effects*; Rijeka: Croatia, Intech.
- [15] Ederer, C.; Spaldin N. A. (2005): Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite; *Physical review B*, 71 (6): 060401-060404. doi: 10.1103/PhysRevB.71.060401.
- [16] Khomskii, D. (2009): Classifying multiferroics: Mechanisms and effects; *Physics*, 2 (20): 1-8. doi: 10.1103/Physics.2.20.
- [17] Lessing, P. A. (1989): Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors; *American Ceramic Society Bulletin*, 68 (5): 1002-1007. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04458.x.
- [18] Kakihana, M.; Yoshimura, M. (1999): Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72 (7): 1427-1443. doi: 10.1246/bcsj.72.1427.
- [19] Nieto, M.; Santacruz, I.; Moreno, R. (2014): Consolidación de materiales cerámicos por gelificación de polisacáridos; *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 34 (1): 2-27, <http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/article/view/488>.
- [20] Lee, B.; Komarneni, S. (2005): *Chemical processing of ceramics*, Second edition; Boca Raton: USA, Taylor & Francis Group.
- [21] Stuart, B. (2004): *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*; USA, John Wiley & Sons, Ltd.
- [22] Kumar, C. S. (Ed). (2012): *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*; Baton Rouge: USA, Springer.
- [23] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch S. R. (2008): *Principios de análisis instrumental*; Santa Fe: México, Cengage Learning Editores.

-
- [24] Mannheimer, W. A (2002): Microscopia dos materiais. Rio de Janeiro: Brasil. e-papers.
- [25] Felton, D. A.; (1965): Propiedades dieléctricas en cerámicas; Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 4 (2): 133-145. Disponible en: <http://boletines.sec.v.es/upload/196504133.pdf>.
- [26] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. (1995): Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results; Chemical Reviews, 95 (3): 735-758. doi: 10.1021/cr00035a013.
- [27] Tanaka, K.; Blyholder, G. (1971): Photocatalytic reactions on semiconductor surfaces. I. decomposition of nitrous oxide on zinc oxide; The Journal of Physical Chemistry, 75 (8): 1037-1043. doi: 10.1021/j100678a004.
- [28] Kisch, H. (2015): Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications; Weinheim: Germany. John Wiley & Sons.
- [29] Garcés, L. F. (2003): Fotocatálisis con TiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar; Tesis de maestría. Universidad de Antioquia, Facultad de ingeniería, Medellín.
- [30] Garcés, L. F.; Peñuela, G. A. (2005): Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas; Revista Lasallista de Investigación, 2 (2): 21-25. Disponible en: <http://www.redalyc.org/pdf/695/69520205.pdf>.
- [31] Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente, DAMA (1990): Textiles: Planes de acción para mejoramiento ambiental; Santafé de Bogotá: DAMA.
- [32] Quezada, M.; Buitron, G. (1996): Biodegradación aerobia de colorantes tipo azo (rojo ácido 151); AIDIS. Consolidación para el desarrollo, México, 1-4. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/mexico/01385e14.pdf>.
- [33] Glaze, W. H. (1987): Drinking-water treatment with ozone; Environmental Science & Technology, 21 (3): 224-230. doi: 10.1021/es00157a001.
- [34] Glaze, W. H.; Kang, J. W.; Chapin, D. H. (1987): The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation; Ozone Science & Technology, 9 (4): 335-352. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>.

-
- [35] Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K. (2014): Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting; *Chemical Society Reviews*, 43 (22): 7520–7535. doi: 10.1039/C3CS60378D.
- [36] Hernández-Ramírez, A.; Medina-Ramírez, I. (2015): *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*; Exeter: United Kingdom. Springer International Publishing.
- [37] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. (1995): Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis; *Chemical Reviews*, 95(1): 69-96.
- [38] Fujishima, A.; Honda, K. (1972): Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode; *Nature*, 238: 37–38. doi: 10.1038/238037a0.
- [39] Khan, M. M.; Adil, S. F.; Al-Mayouf, A. (2015): Metal Oxides as Photocatalysts; *Journal of Saudi Chemical Society*, 19 (5): 462-464. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003>.
- [40] Chen, H.; Nanayakkara, C. E.; Grassian, V. H. (2012): Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry; *Chemical Reviews*, 112 (11): 5919-5948. doi: 10.1021/cr3002092.
- [41] Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Pradhan, D.; Ansari, M. O.; Han, D. H.; Lee, J.; Cho, M. H. (2014): Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies; *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (3): 637-644. doi: 10.1039/C3TA14052K.
- [42] Yang, S. Y.; Martin, L. W.; Byrnes, S. J.; Conry, T. E.; Basu, S. R.; Paran, D.; Reichertz, L.; Ihlefeld, J.; Adamo, C.; Melville, A.; Chu, Y. H.; Yang, C. H.; Musfeldt, J. L.; Schlom, D. G.; Ager, J. W.; Ramesh, R. (2009): Photovoltaic effects in BiFeO₃; *Applied Physics Letters*, 95 (6): 062909-3. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3204695>.
- [43] Choi, T.; Lee, S.; Choi, Y. J.; Kiryukhin, V.; Cheong, S. W. (2009): Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃; *Science*, 324 (5923): 63-66. doi: 10.1126/science.1168636.
- [44] McDonnell, K. A.; Wadnerkar, N.; English, N. J.; Rahman, M.; Dowling, D. (2013): Photo-active and optical properties of bismuth ferrite (BiFeO₃): An experimental and theoretical study; *Chemical Physics Letters*, 572: 78-84. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.024>.

-
- [45] Gao, T.; Chen, Z.; Huang, Q.; Niu, F.; Huang, X.; Qin, L.; Huang, Y. (2015): A review: preparation of bismuth ferrite nanoparticles and its applications in visible-light induced photocatalyses; *Reviews on advanced materials science*, 40 (2): 97-109. Disponible en: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_24015/01_24015_gao.pdf.
- [46] Deng, J.; Banerjee, S.; Mohapatra, S. K.; Smith, Y. R.; Misra, M. (2011): Bismuth iron oxide nanoparticles as photocatalyst for solar hydrogen generation from water; *Journals of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*, 1, 1-10. doi: 10.4303/jfrea/R101204.
- [47] Soltani, T.; Entezari, M. H. (2013): Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation; *Chemical Engineering Journal*, 223, 145-154. doi: 10.1016/j.cej.2013.02.124.
- [48] Rajeswar, K. S.; McConnell, R.; Litch, S. (2008): *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*; New York: USA. Springer-Verlag.
- [49] Zou, Z. G.; Ye, J. H.; Sayama, K.; Arakawa, H. (2001): Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst; *Nature*, 414: 625-627. doi: 10.1038/414625a.
- [50] Gao, F.; Chen, X. Y.; Yin, K. B.; Dong, S.; Ren, Z. F.; Yuan, F.; Yu, V.; Zou, Z. G.; Liu, J. M. (2007): Visible-Light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles; *Advanced Materials*, 19 (19): 2889-2892. doi: 10.1002/adma.200602377.
- [51] Wang, X.; Lin, Y.; Ding, X. F.; Jiang, J. G. (2011): Enhanced visible-light-response photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles; *Journal of Alloys and Compounds* 509 (23): 6585-6588. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.074>.
- [52] Jiang, J. Z.; Zou, J.; Anjum, M. N.; Yan, J. C.; Huang, L.; Zhang, Y. X.; Chen, J. F. (2011): Synthesis and characterization of wafer-like BiFeO₃ with efficient catalytic activity; *Solid State Sciences*, 13 (9): 1779-1785. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.008.
- [53] Xu, X.; Lin, Y.-H.; Li, P.; Shu, L.; Nan, C.-W.; Ihlefeld, V. (2011): Synthesis and photocatalytic behaviors of high surface area BiFeO₃ thin films; *Journal of American Ceramic Society*, 94 (8): 2296-2299. doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04653.x.
- [54] Davis, E. N. (1965): *Developments in Applied Spectroscopy: volume 4, Proceedings of the Fifteenth Annual Mid-America Spectroscopy Symposium Held in Chicago*; Illinois: USA. Springer US.

-
- [55] Pike Technologies. (2011): Diffuse Reflectance–Theory and Applications, Application note. Disponible en: <http://www.piketech.com/files/pdfs/DiffuseAN611.pdf>.
- [56] Hapke, B. (2012): Theory of reflectance and emittance Spectroscopy; New York: USA. Cambridge University Press.
- [57] Jackson, D.; Hargreaves, J. S. (2009): Metal oxide catalysis, volume 1: Characterization of metal oxides; Weinheim: Germany. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [58] Gaya, U. I. (2014): Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids; Kano: Nigeria. Springer.
- [59] Che, M.; Védrine, J. C. (2012): Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts; Weinheim: Germany. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- [60] Patané, A.; Balkan, N. (2012): Semiconductor Research Experimental Techniques; New York: USA. Springer.
- [61] Naresh, K. (2014): Applications of Fluorescence Spectroscopy; Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences, 5, 18-21. Disponible en: <http://jchps.com/specialissues/Special%20issue5/05%20jchps%20si5%20k%20naresh%2018-21.pdf>.
- [62] Lakowicz, J. R. (2006): Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition; Baltimore: USA. Springer.
- [63] Lomanova, N. A.; Gusarov, V. V. (2013): Influence of synthesis temperature on BiFeO₃ nanoparticles formation; Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 4 (5): 696-705. Disponible en: http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2013/10/NPCM_45P696.pdf.
- [64] Wojdyr, M. (2010): Fityk: a general-purpose peak fitting program, Journal of Applied Crystallography, 43, 1126-1128. doi: 10.1107/S0021889810030499.
- [65] Oxford Cryosystems (1999): Crystallographica SearchMatch; Journal of Applied Crystallography, 32, 379-380. doi: 10.1107/S0021889899004124.
- [66] Larson, A. C.; Von Dreele, R. B.; (2004): General Structure Analysis System (GSAS); Los Alamos: USA. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- [67] Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. (2015): The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis; Materials Horizons, 3 (2): 91-112. doi: 10.1039/C5MH00260E.

-
- [68] Silva, A. M.; Kong, X.; Parkin, M. C.; Cammack, R.; Hider, R. C. (2009): Iron (III) citrate speciation in aqueous solution; *Dalton Transactions*, 40, 8616-8625. doi: 10.1039/b910970f.
- [69] Moeller, T.; Kremers, H. E. (1945): The Basicity Characteristics of Scandium, Yttrium, and the Rare Earth Elements; *Chemical Reviews*, 37 (1): 97–159. doi: 10.1021/cr60116a003.
- [70] Qi, Xiwei; Xu, H.; Zhang, X.; Qi, J. (2012): Synthesis of Multiferroic BiFeO₃ Powders by Sol-gel Auto-Combustion; *Advanced Materials Research*, 412, 99-102. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.412.99.
- [71] Gomes, A. (Ed): Synthesis of Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ by Complex Polymerization Method (CPM) en Polymerization; Rio de Janeiro: Brasil. InTech.
- [72] Humayun, M.; Zada, A.; Li, Z.; Xie, M.; Zhang, X.; Qu, Y.; Raziq, F.; Jing, L. (2016): Enhanced visible-light activities of porous BiFeO₃ by coupling with nanocrystalline TiO₂ and mechanism; *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 219–226, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.06.035
- [73] Xu, J.; Ke, H.; Jia, D.; Wang, W.; Zhou, Y. (2009): Low-temperature synthesis of BiFeO₃ nanopowders via a sol-gel method; *Journal of Alloys and Compounds*, 472 (1-2): 473-477, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.04.090.
- [74] Aguiar, E.; Ramirez, M.; Moura, F.; Varela, J.; Longo, E.; Simoes, A. (2013): Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by the soft chemical method; *Ceramics International*, 39 (1): 13–20, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.06.014.
- [75] Taylor, P.; Sundek, S.; Lopata, V. J. (1984): Structure, spectra, and stability of solid bismuth carbonates; *Canadian Journal of Chemistry*, 62 (12): 2863-2873. Disponible en: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/pdfplus/10.1139/v84-484>.
- [76] Contreras, H.; Trujillo, A.; Arias, G.; Pérez, J.; Delgado, E. (2010): Espectroscopia ATR-FTIR de celulosa: aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros; *e-Gnosis*, 8(9): 1-13. Disponible en: <http://www.redalyc.org/pdf/730/73013006008.pdf>.
- [77] Čebela, M.; Zagorac, D.; Batalović, K.; Radaković, J.; Stojadinović, B.; Spasojević, V.; Hercigonja, R. (2017): BiFeO₃ perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics; *Ceramics International*, 43 (1), Part B, 1256–1264. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.074>.

-
- [78] Gurmeet, L.; Verma, N. (2014): Synthesis and characterization of BiFeO₃ nanowires and their Applications in dye-sensitized solar cells; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 21 (1): 206–211, doi: 10.1016/j.mssp.2013.11.029
- [79] Kumar, P.; Manoranjan, K. (2014): Effect of structural transition on magnetic and dielectric properties of La and Mn co-substituted BiFeO₃ ceramics; *Materials Chemistry and Physics*, 148 (3): 968-977, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.09.007.
- [80] Singh, V.; Sharma, S.; Kumar, M.; Kotnala, R.; Dwivedi, R. (2014): Structural transition, magnetic and optical properties of Pr and Ti co-doped BiFeO₃ ceramics; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 349, 264-267, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.09.002.
- [81] Chandra, P.; Arora, M.; Chauhan, S.; Kumarn, M.; Chhoker, S. (2014): Structural, magnetic, vibrational and impedance properties of Pr and Ti codoped BiFeO₃ multiferroic ceramics; *Ceramics International*, 40 (6): 7805-7816. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.12.124.
- [82] Karthik, T.; Durga, T.; Srinivas, A.; Asthana, S. (2012): A-Site Cation disorder and Size variance effects on the physical properties of multiferroic Bi_{0.9}RE_{0.1}FeO₃ Ceramics (RE = Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺); *Universidad de Cornell*, 1-12. Disponible en: <http://arxiv.org/abs/1206.5606>.
- [83] Chiang, Y.-M.; Birnie, D. P.; Kingery, W. D. (1997): *Physical Ceramics-Principles for Ceramic Science and Engineering*; New York: USA. John Wiley & Sons Inc.
- [84] Shimizu, Y.; Takano, Y.; Ueda, K. (2013): UV emission from Gd³⁺ ions in Gd³⁺-Pr³⁺ codoped YAlO₃ perovskite; *Journal of Luminescence*, 141, 44-47, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.03.030
- [85] Reddy, R. R.; Rao, T. V. R.; Viswanath, R.; (1989): The Correlation between Electronegativity Differences and Bond Energies; *Journal of the American Chemical Society*, 111 (8): 2914-2915. doi: 10.1021/ja00190a028.
- [86] Girsova, M. A.; Golovina, G. F.; Kurilenko, L. N.; Antropova, T. V. (2015): Synthesis and Study of Bismuth Containing High Silica Glass by the IR Spectroscopy Method; *Glass Physics and Chemistry*, 41 (1): 93–97. doi: 10.1134/S1087659615010101.
- [87] kostova, I.; Trendafilova, N.; Cinta, S.; Kiefer, W.; Momekov, G. (2007): Spectroscopic evidence of La (III) complex of coumarin-3-carboxylic acid with cytotoxic activity; *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9 (3): 532-538. Disponible en:

file:///C:/Users/EduardoC/Downloads/2007%20J.%20Optoelectr.%20Advanced%20Mater.
%209,%20532-538%20(2007).pdf.

[88] Farmer V. C. (1977): *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland; London: United Kingdom. Adlard & Sons Ltd.

[89] Girsova, M. A.; Golovina, G. F.; Kurilenko, L. N.; Antropova, T. V. (2015): Synthesis and Study of Bismuth-Containing High-Silica Glass by the IR Spectroscopy Method; *Glass Physics and Chemistry*, 41(1): 93–97. doi: 10.1134/S1087659615010101.

[90] Singh, S. P.; Karmakar, B. (2012): Bismuth Oxide and Bismuth Oxide Doped Glasses for Optical and Photonic Applications In: *Bismuth: Characteristics, Production and Applications*. Materials Science and Technologies; Hauppauge: New York. Disponible en: <http://cgcri.csircentral.net/id/eprint/1384>.

[91] Vojisavljevic, K.; Chevreux, P.; Jouin, J.; Malic, B.; (2014): Characterization of the alkoxide-based sol-gel derived $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ powder and ceramic; *Acta Chimica Slovenica*, 61 (3): 530-541.

[92] Hlinka, J.; Pokorny, J.; Karimi, S.; Reaney, I. M., (2011): Angular dispersion of oblique phonon modes in BiFeO_3 from micro-Raman scattering; *Physical Review B*, 83(2): 1-4. doi: 10.1103/PhysRevB.83.020101.

[93] Hermet, P.; Goffinet, M.; Kreisel, J.; Ghosez, P. (2007): Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles; *Physical Review B*, 75 (22): 1-4. doi: 10.1103/PhysRevB.75.220102.

[94] Bielecki, J.; Svedlindh, P.; Tibebe, D. T.; Cai, S.; Eriksson, S.-G.; Börjesson, L.; Knee, C. S. (2012): Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic BiFeO_3 : insights from Raman spectroscopy; *Physical Review B*, 86, 1-16. doi: 10.1103/PhysRevB.86.184422.

[95] Haumont, R.; Kreisel, J.; Bouvier, P.; Hippert, F. (2006): Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO_3 ; *Physical Review B*, 73 (13): 1-4. doi:10.1103/PhysRevB.73.132101.

[96] Fukumura, H.; Matsui, S.; Harima, H.; Takahashi, T.; Itoh, T.; Kisoda, K.; Tamada, M.; Noguchi, Y.; Miyayama, M. (2007): Observation of phonons in multiferroic BiFeO_3 single crystals by Raman scattering; *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (36): 1-7. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/36/365224>.

-
- [97] Beekman, C.; Reijnders, A. A.; Oh, Y. S.; Cheong, S. W.; Burch, K. S. (2012): Raman study of the phonon symmetries in BiFeO₃ single crystals; *Physical Review B*, 86: 1-5. doi: 10.1103/PhysRevB.86.020403.
- [98] Yang, Y.; Bai, L. G.; Zhu, K.; Liu, Y. L.; Jiang, S.; Liu, J.; Chen, J.; Xing, X. R. (2009): High pressure Raman investigations of multiferroic BiFeO₃; *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (38): 385901. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/38/385901>.
- [99] Haumont, R.; Kreisel, J.; Bouvier, P. (2006): Raman scattering of the model multiferroic oxide BiFeO₃: effect of temperature, pressure and stress; *Phase Transitions*, 79 (12): 1043-1064. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/01411590601067342>.
- [100] Coondoo, I.; Panwar, N.; Bdikin, I.; Puli, V. S.; Katiyar, R. S.; Kholkin, A. L. (2012): Structural, morphological and piezoresponse studies of Pr and Sc co-substituted BiFeO₃ ceramics; *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (5): 1-7. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/5/055302>
- [101] Xiaofei, B. (2016): Size and doping effect on the structure, transitions and optical properties of multiferroic BiFeO₃ particles for photocatalytic applications; These de Doctorat, Universite Paris-Saclay, Paris, Francia.
- [102] Rusakov, D. A.; Abakumov, A. M.; Yamaura, K.; Belik, A. A.; Van Tendeloo, G.; Eiji, T.-M. (2011): Structural evolution of the BiFeO₃-LaFeO₃ system; *Chemistry of Materials*, 23 (2): 285-292. doi: 10.1021/cml030975.
- [103] Arnold, D. C. (2015): Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO₃ ceramics: a review, 62 (1): 62-82. doi: 10.1109/TUFFC.2014.006668.
- [104] Mao, W.; Wang, X.; Han, Y.; Li, X.; Li, Y., Wang, Y., Ma, Y., Feng, X.; Yang, T.; Yang, J.; Huang, W. (2014): Effect of Ln (Ln = La, Pr) and Co co-doped on the magnetic and ferroelectric properties of BiFeO₃ nanoparticles; *Journal of Alloys and Compounds*, 584, 520–523. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.117>.
- [105] Rojac, T.; Bencan, A.; Malic, B.; Tutuncu, G.; Jones, J.; Daniels, J.; Damjanovic, D. (2014): BiFeO₃ Ceramics: Processing, Electrical, and Electromechanical Properties; *Journal of American Ceramic Society*, 97 (7): 1993-2011. doi: 10.1111/jace.12982.
- [106] Martell, A. E.; Smith, R. M. (1982): *Critical Stability Constants – First Supplement*; New York: USA. Plenum Press.

-
- [107] Jain, P.; Srivastava, S. (2016): Effect of secondary phases on the structure, morphology and dielectric properties of BiFeO₃ synthesized through solution combustion technique; *Journal of Ceramic Processing Research*. 17(1):5-10.
- [108] Muneeswaran, M.; Jegatheesan, P.; Giridharan, N. (2013): Synthesis of nanosized BiFeO₃ powders by coprecipitation method; *Journal of Experimental Nanoscience*, 8(3): 341-346. doi: 10.1080/17458080.2012.685954.
- [109] Ortiz-Quñonez, J. L.; Díaz, D.; Zumeta-Dubé, I.; Arriola-Santamaría, H.; Betancourt, I.; Santiago-Jacinto, P.; Nava-Etzana, N. (2013): Easy synthesis of high-purity BiFeO₃ nanoparticles: new insights derived from the structural, optical, and magnetic characterization, *Inorganic Chemistry*; 52(18): 10306–10317.
- [110] Arnold, D. C. (2015): Composition-Driven Structural Phase Transitions in Rare-Earth-Doped BiFeO₃ Ceramics: A Review; *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 62 (1): 62-82. doi: 10.1109/TUFFC.2014.006668.
- [111] Suresh, P.; Srinath, S. (2014): Study of structure and magnetic properties of rare earth doped BiFeO₃; *Physica B: Condensed Matter*, 448, 281-284, doi: 10.1016/j.physb.2014.03.040
- [112] Kumar, N.; Panwar, N.; Gahtori, B.; Singh, N.; Kishana, H.; Awana, V. (2010): Structural, dielectric and magnetic properties of Pr substituted Bi_{1-x}Pr_xFeO₃ (0 ≤ x ≤ 0.15) multiferroic compounds; *Journal of Alloys and Compounds*, 501 (2): L29-L32. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.04.095.
- [113] Muneeswaran, M.; Dhanalakshmi, R.; Giridharan, N. (2015): Effect of Tb substitution on structural, optical, electrical and magnetic properties of BiFeO₃; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (6): 3827-3839. doi: 10.1007/s10854-015-2909-3.
- [114] Bhushan, B.; Wang, Z.; Tol, J.; Dalal, N.; Basumallick, A.; Vasanthacharya, N.; Kumar, S.; Das, D. (2012): Tailoring the Magnetic and Optical Characteristics of Nanocrystalline BiFeO₃ by Ce Doping; *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (6): 1985-1992. doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05132.x.
- [115] Karthik, T.; Durga, T.; Srinivas, A.; Asthana, S.; (2012): A-Site Cation disorder and Size variance effects on the physical properties of multiferroic Bi_{0.9}RE_{0.1}FeO₃ Ceramics (RE= Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺), *Universidade Cornell*, 12, disponible en: <http://arxiv.org/abs/1206.5606>

-
- [116] Chiang, Y.; Birnie, D.; Kingery, W.; (1997): *Physical Ceramics-Principles for Ceramic Science and Engineering*; New York: USA. John Wiley & Sons Inc.
- [117] Shimizu, Y.; Takano, Y.; Ueda, K. (2013): UV emission from Gd³⁺ ions in Gd³⁺-Pr³⁺ codoped YAlO₃ perovskite, *Journal of Luminescence*, 141,44-47, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.03.030
- [118] Haye, E.; Capon, F.; Barrat, S.; Boulet, P.; Andre, E.; Carteret, C.; Bruyere, S. (2016): Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance; *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 631-638, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.135
- [119] Woodward, P. M.; (1997): Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces; *Acta Crystallographica Section B - Structural science*, 53 (1): 44-66. doi: 10.1107/S0108768196012050.
- [120] Karimi, S.; Reaney, I.; Han, Y.; Pokorny, J.; Sterianou, I.; (2009): Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped BiFeO₃ ceramics; *Journal of Materials Science*, 44 (19): 5102-5112, doi: 10.1007/s10853-009-3545-1
- [121] Catalan, G.; Scott, J. F. (2009): *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*; *Advanced Materials*, 21 (24), 2463–2485. doi: 10.1002/adma.200802849.
- [122] Himeda, A. (2012): Size-strain analysis using the fundamental parameter (FP) method; *The Rigaku Journal*, 28 (2): 11-14. Disponible en: http://www.rigaku.com/downloads/journal/RJ28-2/RJ28-2_11-14.pdf.
- [123] Kumar, V.; Kumari, S.; Kumar, P.; Kar, M.; Kumar, L. (2015): Structural analysis by rietveld method and its correlation with optical properties of nanocrystalline zinc oxide; *Advanced Materials Letters*, 6 (2): 139-147. doi: 10.5185/amlett.2015.5632.
- [124] Bhargava, R.N. (2000): "Quantum-confined atoms: novel luminescent centers for future II-VI devices; *Journal of Crystal Growth*, 214-215 (1-2): 926-930. doi: 10.1016/S0022-0248(00)00258-X.
- [125] Cao, G. (2004): *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*; London: United Kingdom. Imperial College Press.
- [126] Zolotoyabko, E.; Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J. (2012): Interrelationship between grain size-induced and strain-induced broadening of X-ray diffraction profiles: What we can learn about nanostructured materials?; *Scripta Materialia*, 66 (3-4): 190–193. doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.10.037.

-
- [127] Dormann, J. L.; Nogues, M. (1990): Magnetic structures in substituted ferrites; *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2 (5): 1223-1237. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/5/014>.
- [128] Nieto, A. M.; Ortiz, J. F. (2012): Acoplamiento magnetoelectrico en el BiFeO₃ debido a la sustitución catiónica, Tesis de pregrado, Universidad del Cauca, Colombia.
- [129] Beniwal, A.; Bangruwa J. S.; Vasisth, B.; Gairola, S. P.; Verma, V. (2016): Modification in Structural, Electrical and Magnetic Properties of Pr Doped Bismuth Ferrites; *International Journal of Engineering Research & Technology*, 5 (3): 56-60. doi: <http://dx.doi.org/10.17577/IJERTV5IS030101>.
- [130] Uniyal, P.; Yadav, K. L. (2009): Observation of the room temperature magnetoelectric effect in Dy doped BiFeO₃; *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 21 (1): 1-4. doi: 10.1088/0953-8984/21/1/012205.
- [131] Cvejić, Ž.; Rakić, S.; Jankov, S.; Skuban, S.; Kapor, A. (2008): Dielectric Properties of Nanosized ZnFe₂O₄; *Processing and Application of Ceramics*, 2 (1): 53–56. Doi: 10.2298/PAC0801053C.
- [132] Jia, D.; Xu, J.; Ke, H.; Wang, W.; Zhou, Y. (2009): Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders; *Journal of the European Ceramic society*, 29 (14): 3099-3103. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.023>.
- [133] Arora, M.; Sati, P.C., Chauhan, S.; Chhoker, S.; Panwar, A.K.; Kumar, M. (2012): Structural, Optical and Multiferroic Properties of BiFeO₃ Nanoparticles Synthesized by Soft Chemical Route; *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26 (2): 443-448. doi: 10.1007/s10948-012-1761-4.
- [134] Bai, X. (2016): Size and doping effect on the structure, transitions and optical properties of multiferroic BiFeO₃ particles for photocatalytic applications; Doctoral Thesis, Universite Paris-Saclay, Châtenay-Malabry.
- [135] Kumar, P.; Panda, C.; Kar, M. (2015): Effect of Rhombohedral to Orthorhombic Transition on Magnetic and Dielectric Properties of La and Ti co-substituted BiFeO₃; *Smart Materials and Structures*, 24 (4): 1-12. doi: <https://doi.org/10.1088/0964-1726/24/4/045028>.
- [136] Rao, T. D.; Karthik, T.; Asthana, S. (2013): Investigation of structural, magnetic and optical properties of rare earth substituted bismuth ferrite; *Journal of Rare Earths*, 31 (4): 370-375. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60288-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60288-9).

-
- [137] Ramirez, M. O.; Kumar, A.; Denev, S. A.; Podraza, N. J.; Xu, X. S.; Rai, R. C.; Chu, Y. H.; Seidel, J.; Martin, L. W.; Yang, S. Y.; Saiz, E.; Ihlefeld, J. F.; Lee, S.; Klug, J.; Cheong, S. W.; Bedzyk, M. J.; Auciello, O.; Schlom, D. G.; Ramesh, R.; Orenstein, J.; Musfeldt, J. L.; Gopalan, V. (2009): Magnon sidebands and spin-charge coupling in bismuth ferrite probed by nonlinear optical spectroscopy; *Physical Review B*, 79 (22):1-9. doi: 10.1103/PhysRevB.79.224106.
- [138] Ramachandran, B.; Ramachandra, M. S. (2012): Chemical pressure effect on optical properties in multiferroic bulk BiFeO₃, *Journal of Applied Physics*, 112 (7):1-5. doi: 10.1063/1.4757589.
- [139] Anandan, S.; Ikuma, Y.; Niwa, K. (2010): An Overview of Semi-Conductor Photocatalysis: Modification of TiO₂ Nanomaterials; *Solid State Phenomena*, 162, 239-260. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.162.239.
- [140] Zhang, N.; Chen, D.; Niu, F.; Wang, S.; Qin, L.; Huang, Y. (2016): Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd doped BiFeO₃ nanoparticles and mechanism insight; *Scientific Reports*, 6, 1-11. doi: 10.1038/srep26467.
- [141] Vuojola, J. (2013): Luminescent Lanthanide Reporters: New Concepts for Use in Bioanalytical Applications; Finland: Turku, University of Turku.
- [142] Meng, W.; Hu, R.; Yang, J.; Du, Y.; Li, J.; Wang, H. (2016): Influence of lanthanum-doping on photocatalytic properties of BiFeO₃ for phenol degradation; *Chinese Journal of Catalysis*, 37 (8), 1283–1292. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62449-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62449-X).
- [143] Heeg, B.; DeBarber, P. A.; Rumbles, G. (2005): Influence of fluorescence reabsorption and trapping on solid-state optical cooling; *Applied Optics*, 44 (15): 3117-24. doi: <https://doi.org/10.1364/AO.44.003117>.
- [144] Rochkind, M.; Pasternak, S.; Paz, Y. (2015): Using Dyes for Evaluating Photocatalytic Properties: A Critical Review; *Molecules*, 20 (1): 88-110, doi: 10.3390/molecules20010088.
- [145] Soltani, T.; Entezari, M. H. (2013): Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation; *Chemical Engineering Journal*, 223, 145-154. doi: 10.1016/j.cej.2013.02.124.
- [146] López, I.; Ruiz, P. (1982): Dimeric States of Rhodamine B; *Chemical Physics Letters*, 87 (6): 556-560. doi: 10.1016/0009-2614(82)83177-1.

-
- [147] Zhang, J.; Gondal, M. A.; Wei, W.; Zhang, T.; Xu, Q.; Shen, K. (2012): Preparation of room temperature ferromagnetic BiFeO₃ and its application as an highly efficient magnetic separable adsorbent for removal of Rhodamine B from aqueous solution; *Journal of Alloys and Compounds*, 530, 107–110. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.104>.
- [148] Chandra, P.; Arora, M.; Chauhan, S.; Kumarn, M.; Chhoker, S. (2014): Structural, magnetic, vibrational and impedance properties of Pr and Ti codoped BiFeO₃ multiferroic ceramics, *Ceramics International*, 40(6): 7805-7816, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.12.124.
- [149] Gordy, W. (1946): A Relation between Bond Force Constants, Bond Orders, Bond Lengths, and the Electronegativities of the Bonded Atoms, *The journal of chemical physics*, 14(5): 305-320, doi: 10.1063/1.1724138.
- [150] Woodward, D. I.; Reaney, I. M. (2005): Electron diffraction of tilted perovskites; *Acta Crystallographica Section B – Structural Science*, 61 (4): 387–399. doi: 10.1107/S0108768105015521.
- [151] Simões, A. Z.; Cavalcante, L. S., Moura, F., Longo, E., Varela, J. A. (2011): Structure, ferroelectric/magnetoelectric properties and leakage current density of (Bi_{0.85}Nd_{0.15})FeO₃ thin films *Journal Alloys Compound*, 509 (17): 5326-5335, doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.030.
- [152] Taraka, Y.; Venkateswara, R. K.; Sai Kumar, V. S.; Siva Kumari, B. (2014): X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation; *World Journal of Nano Science and Engineering*, 4 (1): 21-28; doi: 10.4236/wjnse.2014.41004.
- [153] Suryanarayana, C.; Norton, M.G. (1998): *X-ray Diffraction: A Practical Approach - Part II Experimental Modules 6*; New York: USA. Plenum Press.
- [154] Janus, M.; Nejman, E. K.; Morawski, A. W. (2011): Determination of the photocatalytic activity of TiO₂ with high adsorption capacity; *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 103 (2): 279–288. doi: 10.1007/s11144-011-0326-z.