

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Física Aplicada

**SÍNTESIS Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE FERRITA
DE BISMUTO (BiFeO₃)**

TESIS

Presentada por:

Bach. Nilton Reymundo Cordova Mamani

Para optar el Título Profesional de:

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

TACNA – PERÚ

2023

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS N° 383

En la ciudad de Tacna, bajo la modalidad virtual bajo la plataforma Google Meet, con el link elaborado y enviado por el Secretario Académico de la Facultad de Ciencias, siendo las 12:00 horas del 09 de enero de 2023, estando presente el jurado calificador nominado por resolución de Facultad N° 10425-2023-FACI-UNJBG, conformado por los siguientes docentes:

Dr. JESÚS ALFREDO CHACALTANA GARCÍA	Presidente
MSc. CARLOS ARMANDO POLO BRAVO	Secretario
Mgr. CARLOS ALBERTO ZAVALETA CABALLERO	Miembro

Con la asistencia del Dr. Eduardo Rodríguez Delgado, Secretario Académico Administrativo de la Facultad de Ciencias y del Dr. Efracio Mamani Flores, asesor de la tesis.

Acto seguido, se dio lectura a la resolución correspondiente, y del mismo modo al Artículo N° 22 del Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad de Ciencias.

Luego, el presidente del Jurado Calificador instó al bachiller NILTON REYMUNDO CORDOVA MAMANI, a exponer la tesis titulada "SÍNTESIS Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3)".

Siendo las 12:40 horas, el tesista concluye su exposición, luego se procede a la formulación de preguntas por parte de los miembros del jurado calificador; terminado este proceso, se invitó al tesista, asesor y secretario académico de la FACI a abandonar temporalmente la reunión virtual a efectos que los miembros del jurado emitan su calificación de acuerdo a reglamento y formatos correspondientes. El promedio de la calificación dio como resultado la nota de quince (15), siendo aprobado por unanimidad con el calificativo de Bueno, de acuerdo a lo establecido en el Reglamento de Grados y Títulos de la facultad de Ciencias.

Siendo las 13:10 horas, se dio por concluido el acto de sustentación de la tesis, firmando los señores miembros del jurado calificador en señal de conformidad.


Dr. JESÚS CHACALTANA GARCÍA
Presidente


MSc. CARLOS POLO BRAVO
Secretario


Mgr. CARLOS ZAVALETA CABALLERO
Miembro

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, Dr. Efracio Mamani Flores, en mi condición de asesor acreditado por la Resolución de Facultad Resolución N°10368-2022-FACI-UN/JBG de la tesis titulado: SÍNTESIS Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3) Presentado por Bachiller Nilton Reymundo Cordova Mamani para optar el título de Licenciado en Física Aplicada. Habiendo cumplido con lo establecido en el reglamento de originalidad y de similitud de trabajos de investigación y producción intelectual, considerando que según la revisión, evaluación y análisis realizado a través del software de similitud textual turnitin cuenta con el nivel de similitud permitido cuyo porcentaje es 9 %. Por lo que CERTIFICO LA SIMILITUD de la tesis, está de acuerdo al nivel PERMITIDO, para continuar con los trámites correspondientes y para su publicación en el repositorio Institucional. Se emite el presente certificado con fines de continuar con los trámites respectivos para su obtención del título de Licenciado en Física Aplicada.

Resumen de fuentes

9%
similitud general

Fuente	Porcentaje
fisica utach.cl	5%
CONACYT de 2017-10-	1%
www.fisicadigital.uned.edu	1%
repositorioinstitucio-	<1%
miquel@ciencias.una	<1%
www.klede.com	<1%
cybertesis.un.edu.pe	<1%

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo sintetizar por el método Sol-gel y determinar sus propiedades microestructurales y ópticas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3). En el proceso se utilizaron 4 precursores principales los cuales fueron Nitrato de Bismuto, Nitrato de Hierro, Ácido nítrico, Ácido Clórico y para remover las impurezas se usó Ácido Acético, el cual se sometió a una temperatura de 700°C y luego se caracterizó a través de la técnica de difracción de Rayos X, se determinaron los parámetros de red según el refinamiento Rietveld utilizando el programa Maud, así mismo se obtuvo el material semiconductor con estructura de BiFeO_3 $\text{R}\bar{3}\text{c}$ simbólica y grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{c}$, adicionalmente con el método de

Página 1 de 29

Tacna, 24 de enero del 2023



Dr. Efracio Mamani Flores

DEDICATORIA



Dedicado a mí esposa Marianela, mi hijo Diego, a mi padre Jorge Cordova, mi madre Luzgarda Mamani, mis hermanos Poyes, Juan, Hitler y Reiner, por su apoyo.



AGRADECIMIENTOS

La presente tesis no se hubiera logrado sin la colaboración de los docentes de la escuela de Física Aplicada, así mismo del personal especializado del Centro de Energías Renovables (CERT) y el Laboratorio de NanoLab perteneciente a la Escuela de Ingeniería Mecánica de la UNJBG, por ello expreso mi sincero agradecimiento.

En memoria del Dr. José Antonio Tiburcio Moreno, por su experiencia, motivación y orientación al área de ciencia de los materiales, gracias profesor desde el cielo siempre me estarás guiando.

Agradecimiento a mi asesor de tesis el Dr, Efracio Mamani Flores, por compartir su conocimiento en el área de la ciencia de los materiales y guiarme para lograr el objetivo trazado.

Agradecimiento a los docentes responsables de los proyectos de investigación:

1. Dr. Jose Antonio Tiburcio Moreno Proyecto “Estudio de materiales ferroelectricos (BiFeO_3 y $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$) y su aplicación en celdas solares”.
2. Dr. Jose Antonio Tiburcio Moreno “Proyecto de investigación orientado a la caracterización óptica de materiales mediante el desarrollo de un modelo teórico para determinar las propiedades ópticas”.
3. Msc. Carlos Armando Polo Bravo Proyecto “Desarrollo de películas delgadas de nanotubos de carbono/ TiO_2 para mejorar la eficiencia de celdas solares sensibilizadas con colorantes(DSSC)”.
4. Dr. Jesús Medina Salas Proyecto “Estudio de la aplicación de la nanotecnología para la purificación del agua con arsénico en la región de Tacna”.

CONTENIDO

	Pág.
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
CONTENIDO	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN.....	13
CAPÍTULO I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
1.1 Antecedentes de la investigación	14
1.2 Problemática de la investigación.....	15
1.3 Formulación del problema	15
1.3.1 Problema principal	15
1.3.2 Problemas secundarios	15
1.4 Justificación e importancia de la investigación.....	16
1.4.1 Justificación de la investigación	16
1.5 Alcances y limitaciones de la investigación.....	16
1.6 Objetivos	17
1.6.1 Objetivo general	17
1.6.2 Objetivos específicos	17
1.7 Hipótesis.....	17
1.7.1 Hipótesis general.....	17
1.7.2 Hipótesis específica.....	17
1.8 Variables e indicadores	18
1.8.1 Variable independiente.....	18

1.8.2	Variable dependiente.....	18
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO		20
2.1	Estructura cristalina de la Perovskita	20
2.2	Materiales multiferroicos	21
2.3	Ferroelectricidad	22
2.4	Semiconductores	24
2.5	Banda prohibida de los semiconductores	25
2.6	Semiconductores intrínsecos.....	27
2.7	Estructura cristalina.....	27
2.8	Ferrita de bismuto (BiFeO ₃).....	29
2.8.1	Propiedades físicas de la ferrita de bismuto (BiFeO ₃)	30
2.9	Método de síntesis Sol – gel.....	30
2.10	Análisis mediante Difracción de rayos X.....	32
2.10.1	Método Rietveld.....	33
2.10.2	Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos X	34
2.10.3	Criterios de ajuste para el refinamiento	35
2.11	Espectroscopia UV/VIS (ultravioleta - visible)	38
2.11.1	Principio Físico.....	39
2.11.2	Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible	40
2.11.3	Teoría de Kubelka-Munk.....	41
2.12	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
CAPITULO III		44
MARCO METODOLÓGICO		44
3.1	Tipo de investigación	44
3.2	Descripción del ámbito de la investigación	44
3.3	Técnicas e instrumentos para la recolección de datos.....	44

3.3.1	Descripción detallada del uso de los materiales y equipos	44
3.3.2	Técnicas de la recolección de datos	45
3.4	Procedimiento experimental.....	46
3.4.1	Método Sol-gel.....	46
3.5	Técnicas de caracterización.....	48
3.5.1	Difracción de rayos X (DRX)	49
3.5.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
3.5.3	Espectroscopia visible ultravioleta (UV)	50
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES		52
4.1	Difracción de rayos X (DRX)	52
4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	57
4.3	Espectroscopia visible ultravioleta (UV)	58
4.3.1	Determinación de la energía de brecha prohibida (E_g).....	60
CONCLUSIONES		62
RECOMENDACIONES.....		63
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		64
ANEXOS.....		67

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 <i>Operacionalización de la Variable Independiente de BiFeO_3</i>	18
Tabla 2 <i>Operacionalización de la Variable Dependiente – Propiedades del BiFeO_3</i>	19
Tabla 3 <i>Distancia entre Planos Cristalinos</i>	27
Tabla 4 <i>Parámetros y Condiciones del Equipo DRX</i>	49
Tabla 5 <i>Análisis elemental del SEM</i>	50
Tabla 6 <i>Condiciones para el equipo UV- Visible</i>	50
Tabla 7 <i>resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld de la ferrita de bismuto (BiFeO_3)</i>	55
Tabla 8 <i>Tamaño promedio del cristalito L de ferrita de bismuto BiFeO_3</i>	56
Tabla 9 <i>Rangos de longitud de onda</i>	59

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Estructura Cristalina de Perovskita	20
Figura 2 Estructura De Perovskita como Células Pseudocúbicas 2x2x2.....	21
Figura 3 Potenciales acoplamientos en materiales multiferroicos.....	22
Figura 4 Estados de polarización en una perovskita.....	23
Figura 5 Comportamiento externo del dipolo.....	24
Figura 6 disposición atómica de los sólidos por su grado	25
Figura 7 Diagramas de Bandas de Energía de los Materiales.....	25
Figura 8 Salto cuántico del Fotón de banda de valencia a la de conducción.....	26
Figura 9 Estructura cristalina de BiFeO ₃	30
Figura 10 Fenómeno de la difracción en cristales según la ley de Bragg.....	32
Figura 11 La forma y la anchura de un pico en el difractograma	36
Figura 12 Representación esquemática de tamaño de las partículas	37
Figura 13 Espectro de la luz ultravioleta y visible.....	39
Figura 14 El modelo de Kubelka-Munk para las interacciones de la luz.	42
Figura 15 Distribución de Tamaño de Partículas de la Ferrita de Bismuto	43
Figura 16 Esquema de Síntesis de Ferrita de Bismuto (BiFeO ₃).....	47
Figura 17 Rampa de Temperatura Vs Tiempo para el Tratamiento de la Muestra	48
Figura 18 Difracción de la ferrita de Bismuto sintetizado vía el método sol-gel.	53
Figura 19 Difractograma del BiFeO ₃ de refinamiento Rietveld vía software Maud	54
Figura 20 Refinamiento de la ferrita de bismuto usando el software de Maud	54
Figura 21 Imágenes de SEM de BiFeO ₃ con aumento de 435,73 nm y 500 nm	58
Figura 22 Espectro de Absorbancia UV-vis de los polvos de BiFeO ₃	59

Figura 23 Espectros de reflectancia difusa de las nanopartículas de BiFeO ₃	60
Figura 24 Correspondiente Gráfico de Tauc para la ferrita de bismuto	61
Figura 25 Esquema de síntesis de la BiFeO ₃ por Co-precipitación.....	67
Figura 26 Difractograma de rayos X del BiFeO ₃ por Co-precipitación	68
Figura 27 Agua ultra pura agregado nitrato de hierro y nitrato de bismuto	69
Figura 28 La solución se agredo ácido nítrico	69
Figura 29 Balanza electrónica peso de ácido critico.....	70
Figura 30 Agregando 10G. de ácido cítrico en la solución	70
Figura 31 Agitación constante durante 30 minutos	71
Figura 32 Agitación a 200rpm a una temperatura de 80°C	71
Figura 33 Formación del gel medio café para clara.....	72
Figura 34 Secado a 150°C por 6 horas	72
Figura 35 Molienda de la muestra con el mortero Ágata por 45 min.	73
Figura 36 Cancilación de la muestra a 700°C por 4 horas	73
Figura 37 Molienda de la muestra por 45 minutos	74
Figura 38 Depósito de la muestra en el frasco.....	74
Figura 39 Filtrado de la muestra de la ferrita de bismuto.....	75
Figura 40 Secado a 80°C por 2 horas	75
Figura 41 Algunos equipos de laboratorio para síntesis	76

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo sintetizar por el método Sol-gel y determinar sus propiedades microestructurales y ópticas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3). En el proceso se utilizaron 4 precursores principales los cuales fueron Nitrato de Bismuto, Nitrato de Hierro, Ácido nítrico, Ácido Cítrico y para remover las impuras se usó Ácido Acético, el cual se sometió a una temperatura de 700°C y luego se caracterizó a través de la técnica de difracción de Rayos X, se determinaron los parámetros de red según el refinamiento Rietveld utilizando el programa Maud, así mismo se obtuvo el material semiconductor con estructura de tipo perovskita romboédrica y grupo espacial $R3c$, adicionalmente con el método de Williamson - Hall se determinó el tamaño del cristalito equivalente a 143.52nm . Por otro lado la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa, el cual se observó que en la fase hexagonal la ferrita de bismuto (BiFeO_3) presenta absorción en la región de la luz visible a temperatura ambiente hasta los 500 nm , aplicando la función de remisión de Kubelka-Munk se obtuvo una banda prohibida de $E_g = 2,1\text{ eV}$, cual indica que el material obtenido es un buen semiconductor, con posibles aplicaciones a fotocatalización y equipos optoelectrónicos e inclusive en la farmacia como son los bloqueadores solares. El valor la Band Gap presenta una mejora respecto a lo reportado por otros autores el BiFeO_3 polvos.

Palabras clave: Difracción de rayos X (DRX), Energía de brecha prohibida, Espectroscopia visible ultravioleta (UV), Microscopia electrónica de barrido (SEM), Sol-gel.

ABSTRACT

The objective of this research work is to synthesize bismuth ferrite (BiFeO₃) by the Sol-gel method and determine its microstructural and optical properties. In the process, 4 main precursors were used, which were Bismuth Nitrate, Iron Nitrate, Nitric Acid, Citric Acid and to remove impurities, Acetic Acid was used, which was subjected to a temperature of 700 ° C and then characterized by a Through the X-ray diffraction technique, the network parameters were determined according to the Rietveld refinement using the Maud program, likewise the semiconductor material with a rhombohedral perovskite structure and space group R3c was obtained, additionally with the Williamson method - Hall will reduce the size of the equivalent crystallite to 143.52nm. The Diffuse Reflectance spectroscopy with wavelength in the UV/VIS range, which showed that the BiFeO₃ phase at room temperature shows absorption in the visible light region up to approximately 500 nm, applying the Kubelka-remission function. Munk obtained a forbidden band of $E_g = 2.1$ eV, which indicates that the material obtained is a good semiconductor, with possible applications in photocatalyst and optoelectronic equipment and even in the pharmacy such as sunscreens. The value of the Band Gap presents an improvement with respect to that reported by other authors in BiFeO₃ powders.

Keywords: Band gap, DRX, Sol-gel, SEM, UV visible

INTRODUCCIÓN

El trabajo de tesis consta de los capítulos siguientes:

Capítulo I: El problema de investigación, se realiza una demarcación sistemática para investigar Ferrita de Bismuto (BiFeO_3) desde el punto vista experimental. Adicionalmente, se justifica la importancia de estudiar el material BiFeO_3 , desde su posible aplicación en fotocatalisis y para dispositivos electrónicos.

Capítulo II: Marco Teórico, ayuda a comprender mejor las propiedades derivadas del material de estudio, que es la ferrita de bismuto (BiFeO_3).

Capítulo III: Se desarrolla la metodología, el cual consistió en sintetizar la ferrita de bismuto (BiFeO_3) por el método de Sol – gel, así mismo se determinó las características microestructurales del material como son la técnica de difracción de rayos X, el cual nos permitió determinar la fase del material, tamaño del cristalito, sus parámetros de red y el tipo de material, de igual manera en la técnica de microscopia electrónica de barrido, nos permitió determinar la morfología y finalmente en la técnica de espectroscopia visible ultravioleta, nos permitió determinar la absorbancia, reflectancia y la energía prohibida del material.

Capítulo IV: En este capítulo se presentan los resultados y discusiones, donde los permitieron corroborar los resultados con los diferentes autores de la literatura.

Finalmente se presentan las conclusiones y las recomendaciones.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Antecedentes de la investigación

La ferrita de bismuto (BiFeO_3) fue sintetizada por primera vez por P. Royen y K. Swars (Royen & Swars, 1957), empleando el método conocido como mezclas de óxidos Bi_2O_3 y Fe_2O_3 a temperatura entre 700 y 800 °C. (Michel et al., 1969), sintetizaron el BiFeO_3 en una sola fase, presentándose la aparición de fases secundarias Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

En los últimos 15 años, se han utilizado los ferroeléctricos como partes de dispositivos de memoria y en pantallas en equipos electrónicos (Fernández Garcia, 2010).

El Óxido de Bismuto Férrico (BFO) cuenta con diferentes fases cristalinas tales como: BiFeO_3 , $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ dentro de las cuales se encuentra el Ferrato de Bismuto (BiFeO_3) que exhibe dos tipos de estructura, romboédrica y tetragonal de tipo perovskita, así mismo esta es la fase que más interés ha despertado en la actualidad debido a que presenta propiedades magnetoeléctricas (Cardona, 2014).

En los últimos años los materiales multiferroicos han sido un campo de estudio intrigante debido a sus propiedades magnetoeléctricas que ofrecen una amplia gama de aplicaciones potencialmente nuevas incluyendo almacenamiento de datos, medios de comunicación y memorias de estados múltiples, el BiFeO_3 , es uno de los pocos materiales conocidos en su fase simple como un material multiferroico, exhibiendo propiedades de ferro

electricidad y un orden magnético a temperatura ambiente, su estructura tipo romboédrica distorsiona y su ancho de banda es de 2,2 eV (Camacho-Escobar et al., 2020).

1.2 Problemática de la investigación

En los últimos años, condensadores, celdas solares, transistores y otros dispositivos electrónicos han sido mejoradas debido a la utilización de Materiales ferroeléctricos, en caso de celdas solares, permitiendo incrementar la eficiencia de conversión de la radiación solar en electricidad, razón por la cual muchos grupos de investigadores están trabajando para lograr ese objetivo, bajo la visión de que cada vez la energía del sol sea más usada y accesible a la población, dadas sus ventajas medio ambientales y energéticas.

Para superar la crisis energética, una de las vías es utilizar las energías renovables, por ejemplo, la energía solar, sin embargo, hasta la fecha muchos de los investigadores buscan modificar sus características estructurales y ópticos del material, en particular se busca que el medio de excitación sea un medio barato, sostenido y amigable con el medio ambiente.

1.3 Formulación del problema

1.3.1 Problema principal

¿Es posible sintetizar por el método Sol-gel y caracterizar sus propiedades estructurales y ópticas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3)?

1.3.2 Problemas secundarios

- a) ¿Al aplicar el método el Sol-gel se podrá sintetizar la ferrita de Bismuto (BiFeO_3)?
- b) ¿Cuáles son las propiedades estructurales y ópticas de la ferrita de Bismuto (BiFeO_3)?

1.4 Justificación e importancia de la investigación

1.4.1 Justificación de la investigación

Dentro de los materiales ferroeléctricos se destaca la ferrita de bismuto (BiFeO_3), el cual su banda prohibida es 2,2 – 2,7 eV, en comparación con otros materiales ferroeléctricos, así mismo se han estudiado cada vez más para aplicaciones en conversión de energía solar, debido a su mecanismo eficiente de separación de cargas, basado en su polarización y en la posibilidad de obtener fotovoltajes superiores correspondientes a su brecha de energía, que en principio, pueden llegar a eficiencias de conversión de energía por encima del límite, 33,7 % valido para celdas solares de silicio y similares (Martínez, 2019).

La investigación se realizó con el fin de buscar un material que absorba la región del espectro solar de la luz visible a temperatura ambiente, a efecto de ver su posible aplicación en celdas solares, materiales fotocatalizadores, dispositivos electrónicos, detectores, láseres, dispositivos ópticos, equipos optoelectrónicos e incluso cosméticos, en los cuales se emplee un semiconductor, así mismo la parte medular son las características microestructurales, quiere decir, tamaño del cristalito, morfología, y el valor de energía de brecha prohibida quien determina cual es la aplicación que puede tener el semiconductor.

1.5 Alcances y limitaciones de la investigación

a) Alcances

Al obtener el material de la ferrita de bismuto (BiFeO_3), nos permite conocer las propiedades estructurales y ópticas, a efecto de ver su posible aplicación, en los cuales se emplee un semiconductor, estos están determinados en buena parte por las características de la microestructura del material.

b) Limitaciones

Los equipos estaban en mantenimiento, así mismo la pandemia del Covid 19, el cual retraso el trabajo de investigación.

Se sintetizo el material, utilizando el método de Co-precipitación, pero los resultados no fueron positivos.

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar sus propiedades estructurales y ópticas de la Ferrita de Bismuto (BiFeO_3).

1.6.2 Objetivos específicos

- A) Sintetizar la ferrita de Bismuto (BiFeO_3) por el método Sol-gel
- B) Caracterizar la muestra sintetizada por difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia visible ultravioleta.

1.7 Hipótesis

1.7.1 Hipótesis general

La síntesis y caracterización de la ferrita de bismuto (BiFeO_3) permite determinar su propiedades estructurales y ópticas.

1.7.2 Hipótesis específica

- A) La síntesis por el método de Sol-Gel permite obtener la ferrita de bismuto (BiFeO_3).
- B) La caracterización de la ferrita de bismuto (BiFeO_3) permite determinar sus propiedades estructurales y ópticas.

1.8 Variables e indicadores

1.8.1 Variable independiente

Ferrita de Bismuto (BiFeO_3)

Tabla 1

Operacionalización de la Variable Independiente de BiFeO_3

Definición	Indicadores	Unidad de medida
La ferrita de bismuto (BiFeO_3): Es el único material multiferroico monofásico que muestra la coexistencia simultánea de ferromagnetismo débil y ferroelectricidad fuerte a temperatura ambiente. BFO posee una estructura de perovskita romboédricamente distorsionada con el grupo espacial $R3c$ a temperatura ambiente (Soibam & Devadatta Mani, 2018).	Peso Porcentaje Espesor, morfología cristalinidad	g. RPM °C Tiempo

1.8.2 Variable dependiente

Propiedades estructurales y ópticas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3)

Tabla 2*Operacionalización de la Variable Dependiente – Propiedades del BiFeO₃*

Definición	Indicadores	Unidad de medida
<p>Propiedades estructurales y ópticas: Son aquellas que se ponen de manifiesto cuando la materia interactúa con la radiación electromagnética.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Tamaño del Cristalito - Morfología - Banda prohibida - Longitud de onda 	<ul style="list-style-type: none"> Å Å eV nm.
<p>Las diferentes estructuras de los materiales, a nivel molecular, hace que la luz se absorba y refleje de diferentes maneras, produciendo efectos variados. La comprensión de estos fenómenos es fundamental en muchas tecnologías actualmente, (Zapata, 2021).</p>		

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

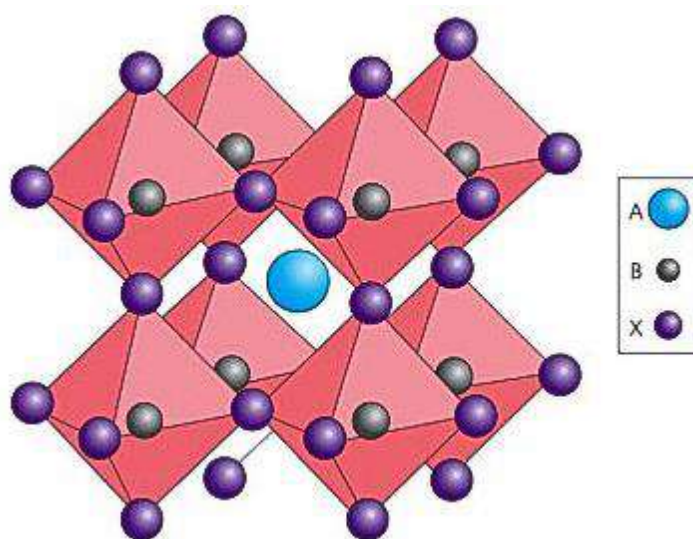
2.1 Estructura cristalina de la Perovskita

La fama de los perovskitas es dada por la versatilidad que presenta al combinar un catión voluminoso A y un catión más pequeño B, junto con un anión adecuado, X, de un halógeno u oxígeno para formar un compuesto con proporción ABX_3 (Espiridión Martínez Aguilar, 2019).

Su fórmula microestructural de la perovskita es ABO_3 , donde la letra A es un catión estructura grande, como Bi^{3+} , Ba^{2+} o Pb^{2+} ; así mismo la letra B es un catión de estructura mediana como Fe^{3+} , Ti^{4+} o Zr^{4+} , estos cationes están ubicados en cajas formadas por una red de aniones de oxígeno tal como se observa en la Figura 1.

Figura 1

Estructura Cristalina de Perovskita

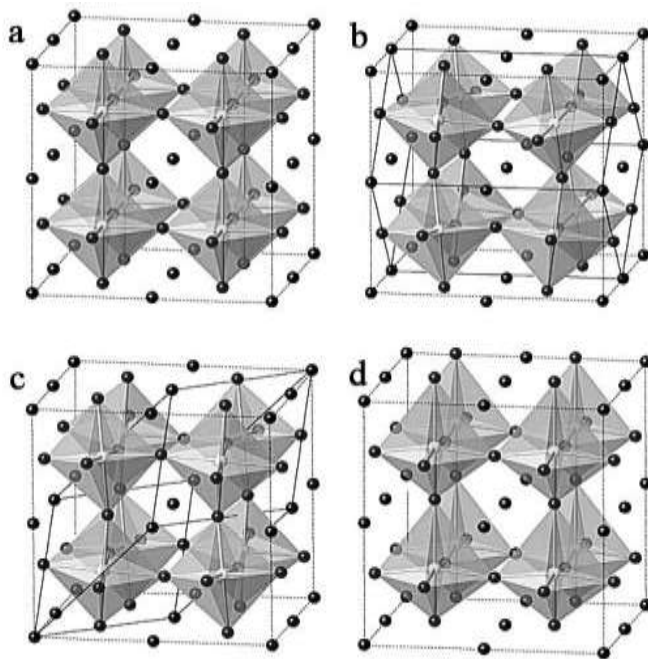


Nota Adaptado de la referencia (Green et al., 2014)

La variación entre los tamaños del catión A y B puede producir una pérdida de simetría y pasar de una estructura cúbica a una no centrosimétrica. Si por el contrario el tamaño del sitio A se incrementa, en lugar de la inclinación octaédrica, el catión produce una distorsión que minimiza la energía total, que generalmente conduce a una estructura tetragonal tal como se observa en la Figura 2, (Ruzmetov & Ramanathan, 2010).

Figura 2

Estructura De Perovskita como Células Pseudocúbicas 2x2x2



Nota. Detalles (a) Pm3m (cúbico), (b) Pbnm (ortorrómbico). (c) R3c (romboédrico), (d) P4mm (tetragonal), adaptado de la referencia (Ruzmetov & Ramanathan, 2010)

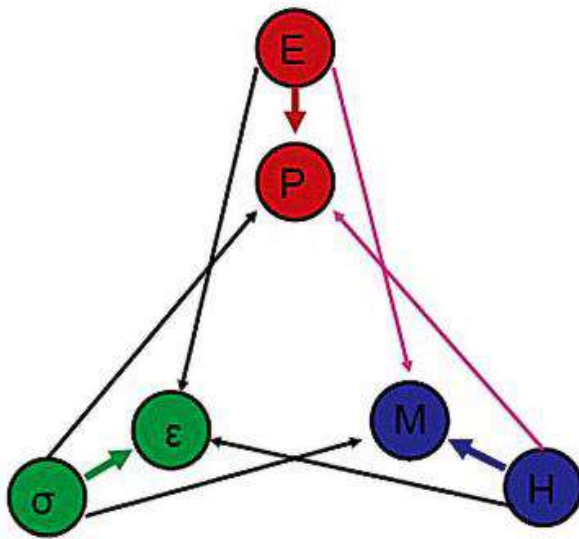
2.2 Materiales multiferroicos

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

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

Figura 3

Potenciales acoplamientos en materiales multiferroicos.



Nota. Adaptado de la referencia (Vopson, 2015)

2.3 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad fue descubierta en 1921, la cual también es llamada electricidad de Seignette o de Rochelle que fue el primer material encontrado con propiedades ferroeléctricas, así mismo la ferroelectricidad es una característica de ciertos materiales que tienen una polarización eléctrica espontánea resultante de la alineación de dipolos, que puede revertirse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, esto se presenta en los materiales ferroeléctricos por debajo de la temperatura de Curie (TC) (Espiridión Martínez Aguilar, 2019), de igual manera los ferroeléctricos en demasía estudiados y utilizados el día de hoy son los óxidos con estructura cúbica tipo perovskita ABO_3 . La ferroelectricidad se origina en el

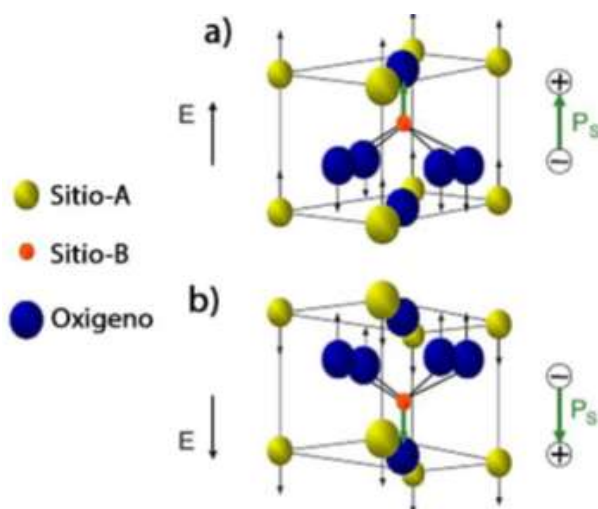
sitio A de la red cristalina del perovskita, por ejemplo, en el BiFeO_3 el orden ferroeléctrico se origina en el par de electrones solitarios de Bi^{3+} (Gumiel Vindel, 2018).

Los iones d^0 tienden a tener un carácter más covalente en su unión, lo que puede conducir a geometrías de coordinación asimétricas que favorecen el desarrollo de una polarización espontánea, los pares de electrones solitarios también pueden producir distorsiones estructurales que favorecen la ferroelectricidad (Safari & Akdoğan, 2008).

Los dos estados entre los que se produce la conmutación aplicando un campo externo se presentan en la Figura 4 para el caso de la estructura perovskita (Larrégola et al., 2012).

Figura 4

Estados de polarización en una perovskita

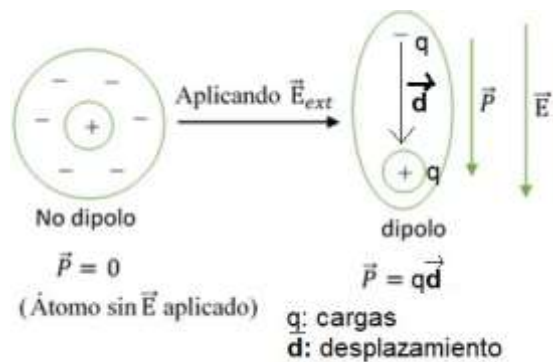


Nota. Adaptado de la referencia (Larrégola et al., 2012)

En la Figura 5, se presentan el comportamiento de los dipolos, el cual son átomos o grupos de átomos en los que el centro de masa de las densidades de carga positiva δ^+ y carga negativa δ^- están separados uno respecto del otro. Al retirar el campo eléctrico del material ferroeléctrico esta retiene una polarización neta (Chen & Lynch, 1998).

Figura 5

Comportamiento externo del dipolo



Nota. Adaptado de la referencia (Chen & Lynch, 1998).

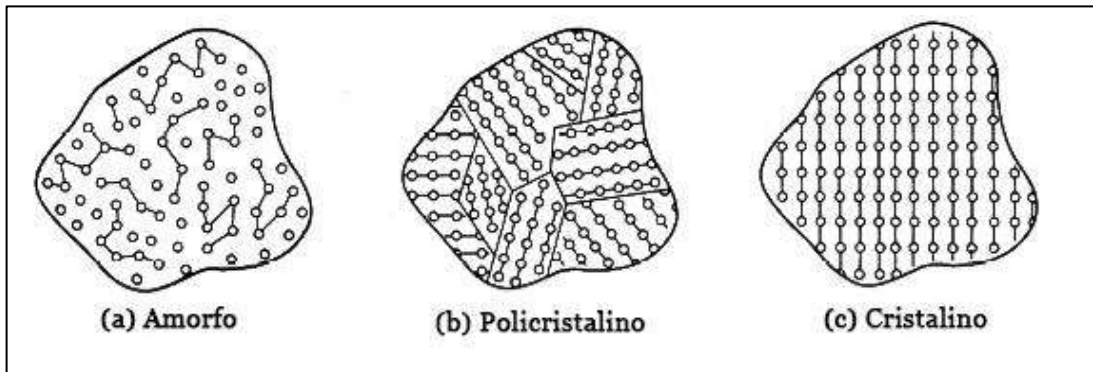
2.4 Semiconductores

Poseen una resistividad a temperatura ambiente en el rango de 10^{-12} a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, fuertemente dependiente de la temperatura, son aquellos que dan lugar al paso de la corriente en un sentido y no en el otro (Green & Gunn, 1972). De acuerdo con la disposición atómica los sólidos (semiconductores), cual se puede apreciar en la Figura 6, se clasifican en:

- Amorfo: No hay un orden a largo de la estructura.
- Policristalino: hay un orden total por cada segmento.
- Cristalino: Forman un conjunto completamente ordenado los átomos en el sólido cristalino.

Figura 6

disposición atómica de los sólidos por su grado



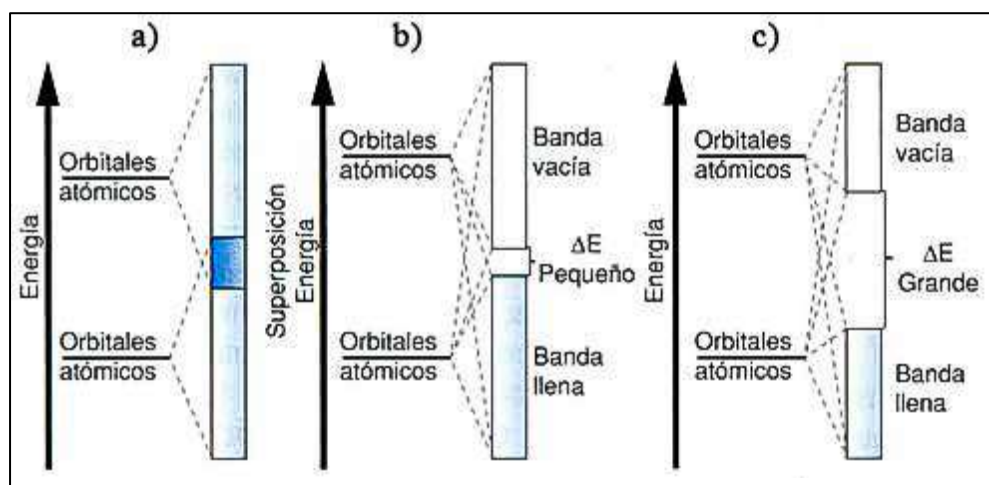
Nota. Adaptado de la referencia (Callister Jr & Rethwisch, 2002).

2.5 Banda prohibida de los semiconductores

Estas órbitas se solapan entre sí, surgiendo la aparición de bandas continuas en las que se pueden encontrar los electrones las cuales se les llaman bandas de energía o banda prohibida (de LA FUENTE, 2012), tal como se observa en la Figura 7.

Figura 7

Diagramas de Bandas de Energía de los Materiales



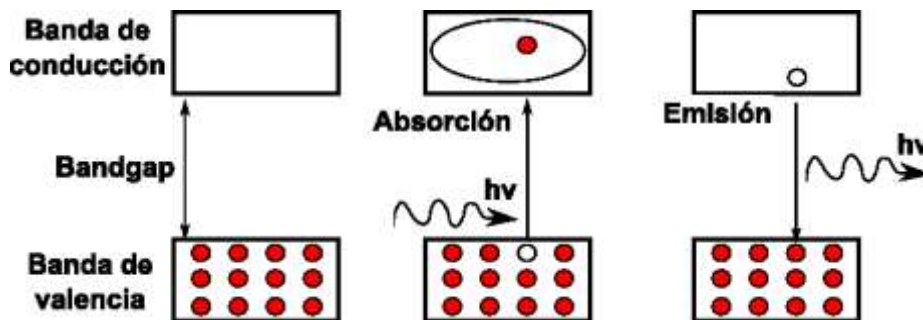
Nota. a) Metales, b) Semiconductores y c) Aislantes. Adaptado de la referencia (Wu et al., 2020).

Por lo tanto, se llama banda prohibida E_g a la separación entre la energía de la banda de conducción más baja y la banda de valencia más alta, que es uno de los resultados más importantes en la física de los semiconductores (Wu et al., 2020), así mismo este movimiento de electrones crea una corriente eléctrica” (Abdullahi et al., 2016).

Para que suceda esta interacción, desde la banda de valencia habrá un salto de electrones hacia la banda de conducción, se necesita mínima cantidad de energía para que suceda este salto cuantico. En la Figura 8 se presenta el proceso de la emisión de un fotón con energía igual a la banda prohibida (E_g).

Figura 8

Salto cuántico del Fotón de banda de valencia a la de conducción



Nota. Adaptado de la referencia (Portela Carlosena, 2015)

Los semiconductores que se emplean en células fotovoltaicas, son aquellos que tienen una banda prohibida (E_g) en el rango de 1,4 - 2,3 eV (Portela Carlosena, 2015).

2.6 Semiconductores intrínsecos

Para el caso de semiconductores intrínsecos el número de electrones en la banda de conducción (n) es igual al número de huecos en la banda de valencia (p) (Chatterjee et al., 2014).

2.7 Estructura cristalina

Los cristales son arreglos entre átomos donde los niveles de energía de las capas electrónicas influyen en su conductividad y en sus propiedades ópticas. Estos arreglos se conocen como la red de Bravais, son 14 tipos de redes. Estas celdas se pueden transformar en un espacio de Fourier que se denomina el espacio de la red recíproca.

La ley de Bragg, relaciona el ángulo de difracción con la densidad del pico, esto permite conocer los parámetros de red y las posiciones dentro de los átomos de cada celda, en la ecuación (1), θ representa el ángulo de difracción, λ longitud de onda y d_{hkl} , la distancia entre los planos cristalinos, la distancia entre los planos cristalinos d_{hkl} , se muestra en la Tabla 1, en relación al sistema cristalino de la ferrita de Bismuto.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad (1)$$

Tabla 3

Distancia entre Planos Cristalinos

Sistema cristalino	Expresión para d_{hkl}
Cubica	$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Ortorrómico

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

Para las condiciones de difracción en cristales cuando los \mathbf{k}' y \mathbf{k} , son los vectores de onda reflejados e incidentes respectivamente y la diferencia es dado por $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, cuando se cumple simultáneamente estas tres ecuaciones.

$$\vec{a} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi h, \quad (2)$$

$$\vec{b} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi k, \quad (3)$$

$$\vec{c} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi l. \quad (4)$$

La red recíproca está dada por la expresión.

$$\Delta\vec{k} = h\vec{A} - k\vec{B} + l\vec{C}. \quad (5)$$

Donde \vec{A} , \vec{B} y \vec{C} son vectores fundamentales de la red recíproca,

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{v}; \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{v}; \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{v}. \quad (6)$$

Por otro lado, los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , son los vectores primitivos de la estructura cristalina, $v = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ es el volumen de la red directa. Los vectores \vec{G} de la red recíproca en el espacio de Fourier se definen

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (7)$$

Los puntos de red $\vec{\rho}_i$, conformado por cada elemento entero que conforma la red cristalina están relacionados con la siguiente expresión.

$$\vec{\rho}_i = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (8)$$

La intensidad de la espectrografía de rayos X es proporcional al cuadrado del factor de estructura S_G .

$$S_G = \sum_j f_j e^{(-i\rho_j \cdot G)} \quad (9)$$

Los programas, como Mach pueden identificar las fases de los cristales con un análisis cualitativo, esto es posible con el uso de la base de datos conocida como ICDD y COD donde se encuentran una extensa información recopilada de espectrografías, también CaRIne® es un simulador de intensidades de difracción cuando se introduce el tipo de red cristalina con sus elementos.

2.8 Ferrita de bismuto (BiFeO_3)

Es el único material multiferroico monofásico que muestra la coexistencia simultánea de ferromagnetismo débil y ferroelectricidad fuerte a temperatura ambiente. BFO posee una estructura de perovskita romboédricamente distorsionada con el grupo espacial R3c a temperatura ambiente (Soibam & Devadatta Mani, 2018).

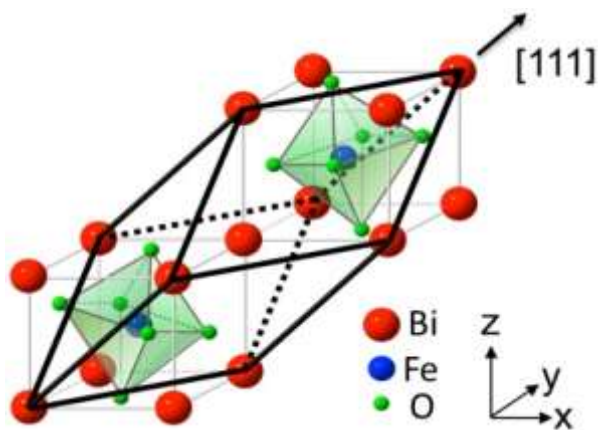
La ferrita de bismuto (BiFeO_3), se encuentra entre los compuestos multiferroicos homogéneos más estudiados, cual pertenecen al grupo espacial R3c. En su estado presenta orden ferroeléctrico y antiferromagnético a temperatura ambiente, así mismo es uno de los materiales multiferroicos más estudiados en los últimos años. El elevado interés por este material reside en las elevadas temperaturas de transición de fase ($T_{\text{Néel}} = 370 \text{ °C}$ y $T_{\text{Curie}} = 830 \text{ °C}$) que presenta, lo que lo convierte en un potencial y prometedor candidato para ser utilizado como material multiferroico a temperatura ambiente (Gumiel Vindel, 2018).

2.8.1 Propiedades físicas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3)

Cristalinidad: La ferrita de bismuto se funde de forma incongruente, pero puede crecer a partir de un fundente rico en óxido de bismuto (por ejemplo, una mezcla 4: 1: 1 de Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y B_2O_3 a aproximadamente 750 - 800 °C). Los monocristales de alta calidad han sido importantes para estudiar las propiedades ferroeléctricas, antiferromagnéticas y magnetoeléctricas de la ferrita de bismuto.

Figura 9

Estructura cristalina de BiFeO_3



2.9 Método de síntesis Sol – gel

En 1971, el proceso de producción de los llamados sílice de baja densidad que implica la hidrólisis de tetraetoxisilano (TEOS) en la presencia de tensoactivos catódicos, fue patentado (Sutka & Mezinskis, 2012).

La técnica sol-gel permite obtener productos de muy diversas características según el camino seguido para su obtención, así mismo proporciona una ruta alternativa para la producción de materiales cerámicos y vidrios, el cual es comparado con los métodos tradicionales, la ruta sol-gel ofrece un gran número de ventajas importantes que hacen el método interesante para el diseño de materiales con las propiedades necesarias para aplicaciones específicas, logrando con esta gran versatilidad una aplicación cada vez mayor, estos recubrimientos se presentan como una alternativa para la protección frente a la corrosión de diferentes metales y aleaciones en una amplia variedad de ambientes agresivos (Zamora Rivera, 2014), así mismo estas condiciones las cumplen partículas con tamaños comprendidos entre 1 y 100 nm, correspondiente a una densidad de 10^3 a 10^9 átomos por partícula (Zamora Rivera, 2014).

El proceso sol-gel, supone la formación de una suspensión coloidal (sol) y la posterior transformación de ésta para formar una red tridimensional inmersa en una fase líquida continua (gel). Este gel, después de pasar por los tratamientos térmicos de secado y/o densificación, da lugar a la formación de un material oxídico, ya sea puramente inorgánico o con características híbridas, orgánico-inorgánico, según el diseño del material a obtener.

La segunda de las vías comentadas es la más ampliamente utilizada. En ella se parte de derivados metalorgánicos, generalmente alcóxidos metálicos en disolución alcohólica acuosa, y catalizada en medio ácido o básico. Estos reactivos de partida, tras ser mezclados, comienzan a generar reacciones de hidrólisis de los derivados metalorgánicos, y posteriormente se producen las reacciones de polimerización por condensación, que dan lugar a la formación del gel.

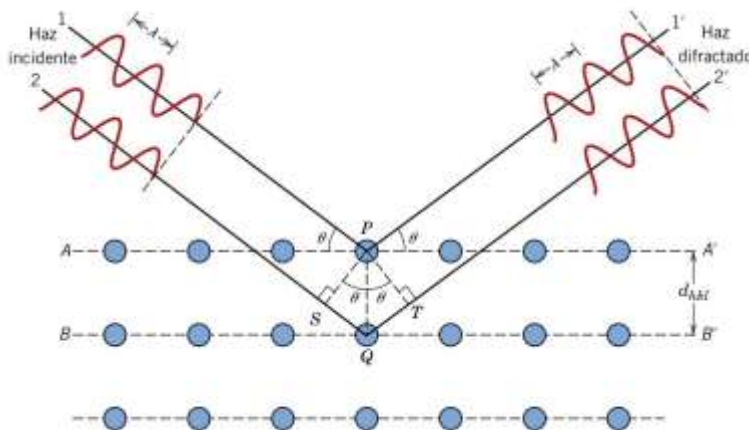
2.10 Análisis mediante Difracción de rayos X

Es un fenómeno físico producido por la interacción un haz de rayos x, teniendo en cuenta una longitud definida de onda, con el volvo cristalino. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas elásticamente estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción (Lipson, 1971).

La ley Bragg, enuncia de manera clara y digerible las condiciones mínimas para que ocurra el fenómeno físico de la difracción en los microcristales. Quiere decir que la difracción se produce cuando la longitud de onda de los cristales es igual a la distancia que hay entre los planos atómicos. Estas condiciones deben de satisfacer la ecuación de Bragg:

Figura 10

Fenómeno de la difracción en cristales según la ley de Bragg



Según la figura 10 se cumple que:

$$n\lambda = \mathbf{SQ} + \mathbf{QT} \quad (10)$$

$$\text{Seno } \theta = \frac{\mathbf{SQ}}{\mathbf{PQ}} \quad (11)$$

$$|\mathbf{SQ}| = |\mathbf{PQ}| \text{ Seno } \theta \quad (12)$$

$$|\mathbf{PQ}| = d_{hkl} \quad (13)$$

$$\text{Sen} \theta = \frac{QT}{d_{hkl}} \quad (14)$$

Sustituyendo las ecuaciones (14) y (12) en la ecuación (10), se obtiene la ecuación (15),

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad (15)$$

Donde n representa el orden de la difracción, la diferencia de trayectoria de recorrido entre dos haces que difractan a partir de planos adyacentes, es un número entero n de longitud de onda λ , d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalinos adyacentes y θ el ángulo de difracción (Kittel, 2004).

La difracción de rayos X es una técnica para determinar la estructura de los materiales. También es posible determinar la posición de los átomos en la celda unitaria y la orientación de los planos cristalinos en la película delgada, así como la posible identificación de la composición del material debido a la existencia de la gran cantidad de información en las tablas o patrones internacionalmente aceptados (Kittel, 2004).

2.10.1 Método Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados (Rietveld, 2014). Las características microestructurales que

contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción (Mccusker et al., 1999).

Este método considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales de cada fase y se extrae la información sin separar en componentes. La función se aplica por mínimos cuadrados el cual se define como residuo, cuyo símbolo es S_y se calcula tal como se muestra en la ecuación (16):

$$S_y = \sum_i W_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)})^2 \quad (16)$$

2.10.2 Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos X

Rietveld sugirió la medición cuidadosa (muy lenta) de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas y vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción) (De La Fuente, 2012).

2.10.3 Criterios de ajuste para el refinamiento

Existen criterios de ajuste durante el refinamiento que indican el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuando se debe detener el refinamiento. Estos criterios corresponden a valores numéricos llamados valores de R y los más usados son los siguientes (De La Fuente, 2012):

2.10.3.1 Residuo del factor de Bragg R_B :

Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. Si $R_B < 10$ el refinamiento es bueno y aceptable. La ecuación (17) es para calcular el residuo del factor de Bragg (De La Fuente, 2012).

$$R_B = \frac{\sum |Y_{k(obs)} - Y_{k(cal)}|}{\sum Y_{k(obs)}}, \quad (17)$$

Dónde:

$Y_{k(obs)}$ se define como la k ésima reflexión de intensidad observada.

$Y_{k(cal)}$ se define como la k ésima reflexión de intensidad determinada

2.10.3.2 Residuo del patrón ponderado R_{wp} :

Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula a partir de la ecuación 18 (De La Fuente, 2012),

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)})^2}{\sum W_i (Y_{i(obs)})^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

Dónde:

$Y_{i(obs)}$ es la intensidad de paso observada

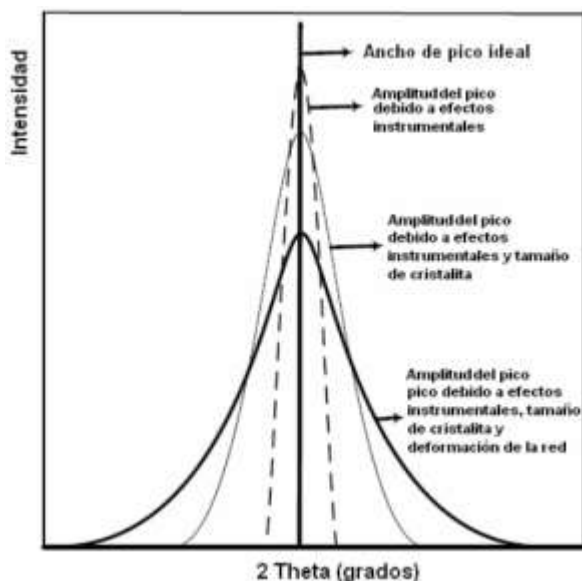
$Y_{i(cal)}$ se define como la i -ésima intensidad determinada en el paso

2.10.3.3 Tamaño de Cristalitos y las Microdeformaciones de la Red:

La anchura y la forma de los picos de un difractograma se debe principalmente a tres factores; tamaño de cristalito, microdeformación de la red de una muestra policristalina y efectos instrumentales del equipo, como se puede observar en la Figura 11 (De La Fuente, 2012).

Figura 11

La forma y la anchura de un pico en el difractograma



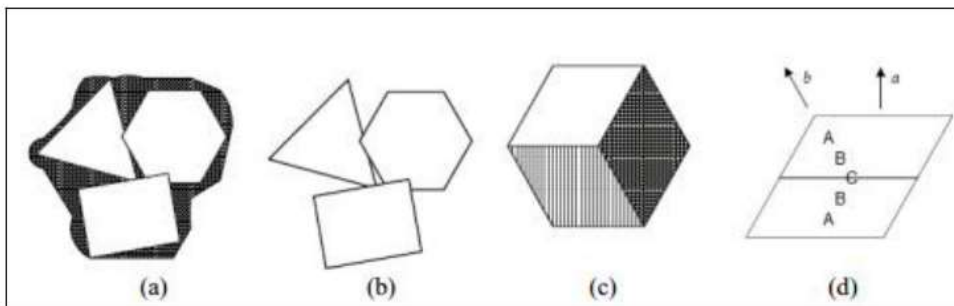
Nota. Adaptado de la referencia (Sen et al., 2020)

2.10.3.4 Tamaño del Cristalito de una muestra Policristalina

La definición de tamaño de partícula, tamaño de cristal o grano, tamaño de la cristalito y tamaño de dominio.

Figura 12

Representación esquemática de tamaño de las partículas



Nota. La relación: (a) tamaño de partícula o grano > (b) tamaño del cristal > (c) tamaño del cristalito > (d) tamaño del dominio. Adaptado de la referencia (Himabindu et al., 2021)

Una partícula consiste en uno o más cristales o granos primarios (Figura 12a). Los diferentes cristales o granos son separados por grandes bordes angulares, así como también por interfases amorfas o cristalinas, el tamaño de partícula en sí mismo no puede ser detectado por el método de difracción de rayos X. Un cristal o grano (Figura 12b) consiste en una o más cristalitas y también el tamaño del cristal no es accesible por difracción de rayos X y es en general, igual o menor que el tamaño de la partícula. El cristalito corresponde a los planos o dominio en donde ocurre la difracción coherente y donde cada dominio tiene diferente orientación (Figura 12c); el tamaño de cristalito es en general igual o menor que el tamaño del cristal.

2.10.3.5 Microdeformaciones de una muestra Policristalina.

La microdeformación presenta tensiones residuales en el material, después de haber sido sometido a un esfuerzo externo, ya sea de tensión o compresión, también debido al método de preparación, la inclusión de impurezas, entre otras. Los efectos que causan tensiones internas son de tipo microscópico: dislocaciones, fallas de apilamiento, vacancias, gradientes de composición o de tensión, entre otras. Tales defectos provocan el ensanchamiento del pico por deformación. Hay que tener siempre presente que el tamaño de cristalito y microdeformación pueden representar un valor promedio para una determinada dirección cristalográfica cuando se aplica el método para dos o más órdenes de una misma reflexión de Bragg, o bien, para un conjunto de direcciones cuando se consideran varias o todas las reflexiones del perfil de difracción (De La Fuente, 2012).

2.10.3.6 Método de Williamson-Hall

Una forma de determinar el tamaño de estos parámetros en forma simultánea es a través del método de Williamson - Hall, el cual es muy sencillo y principalmente tiene un enfoque cualitativo, supone un comportamiento de tipo lineal al considerar que el ancho integral (ancho medio a la altura máxima o FWHM) asociado al error instrumental, es la suma de las contribuciones por efecto de tamaño de cristalita y la microdeformación (Himabindu et al., 2021).

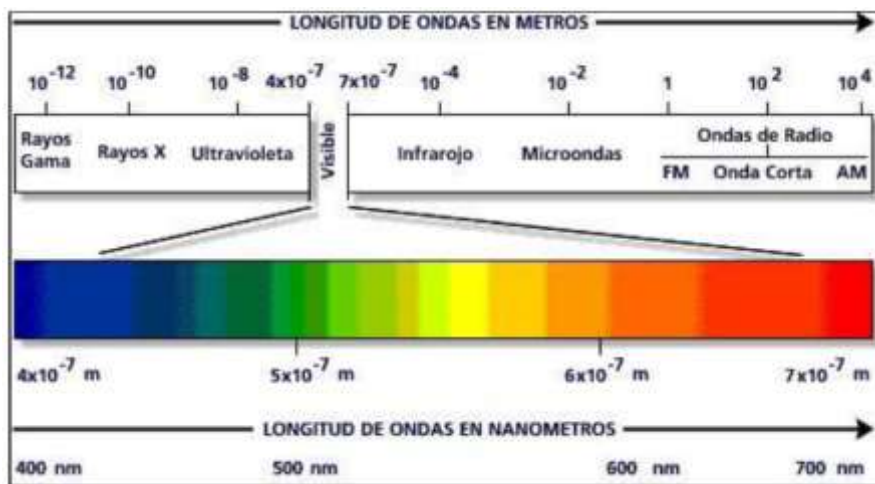
2.11 Espectroscopia UV/VIS (ultravioleta - visible)

Utiliza radiación electromagnética de la región visible y ultravioleta cercana del espectro electromagnético (Picollo et al., 2019). La espectroscopia ultravioleta visible es una espectroscopia de emisión de fotones. La radiación ultravioleta es la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm y los 15 nm. Se divide funcionalmente e instrumentalmente en ultravioleta cercano (NUV),

lejano (FUV) y el extremo (EUV). La zona del ultravioleta cercano, es la región del espectro electromagnético comprendido entre los 200 y los 400 nm. Por otro lado, el espectro visible corresponde a la región del espectro electromagnético que el ojo humano es capaz de percibir. Y está comprendida por longitudes de onda desde los 400 a 700 nm aproximadamente. En la Figura 13, se puede observar el espectro electromagnético del ultravioleta y el visible (De La Fuente, 2012):

Figura 13

Espectro de la luz ultravioleta y visible



Nota. Adaptado de referencia (Picollo et al., 2019).

2.11.1 Principio Físico

El principio físico de la espectroscopia UV/VIS involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. Por lo que se considera una técnica de excitación que produce saltos electrónicos entre niveles cuánticos, ya que se irradia con luz de energía conocida suficiente como para provocar transiciones electrónicas, es decir un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía (Romero, 2021).

La absorción de un cuanto apropiado de energía puede producir el movimiento de un electrón de un orbital de valencia a otro o más adecuadamente puede alterar el estado electrónico del sistema. Las transiciones que se presentan en esta zona corresponden a transiciones electrónicas de muy baja energía. Si tenemos una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía, sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida en cada longitud de onda o energía. Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella (Romero, 2021).

2.11.2 Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida, reflejada o transmitida por una muestra. Esta utiliza radiaciones del campo UV de 200 a 400 nm y de luz visible de 400 a 800 nm. Los cuatro componentes principales de un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible son (Romero, 2021):

2.11.2.1 Fuentes de radiación

Su función es generar radiación policromática intensa. Se utilizan 2 fuentes de radiación para cubrir toda la región. Para la zona ultravioleta-cercana se utiliza un tubo de descarga de hidrógeno o deuterio (^2H). Para la región entre 400 y 1100 nm se utiliza una lámpara incandescente de tungsteno (W), generalmente del tipo halógeno (De La Fuente, 2012).

2.11.2.2 Monocromador

Separa las bandas de longitud de onda deseada del resto del espectro y la dispersa al compartimiento de la muestra Como elementos dispersivos pueden utilizarse prismas o redes de difracción (De La Fuente, 2012).

2.11.2.3 Compartimiento para la muestra

Los espectros pueden obtenerse en fase gaseosa, líquida o sólida, así que dependiendo de la naturaleza de la muestra se elige el compartimiento adecuado (De La Fuente, 2012).

2.11.2.4 Fotodetector

encargado de medir cuantitativamente la radiación que pasa por la muestra.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre la materia, la interacción entre ésta y la materia puede producirse por: Absorción, Transmisión, Reflexión, Refracción y Dispersión. Para la realización de este trabajo se utiliza la radiación reflejada, por lo que solo nos referiremos a la espectroscopia de reflectancia, esto como consecuencia a que la muestra en estudio corresponde a un sólido particulado (De La Fuente, 2012).

2.11.3 Teoría de Kubelka-Munk

El intento por comprender el comportamiento de la luz en medios dispersivos ha resultado en el desarrollo de varias teorías que intentan describir este fenómeno. La determinación de la longitud del camino óptico recorrido por la luz en este tipo de sistemas es muy difícil de establecer, sobre todo si los tamaños de las partículas que constituyen la muestra son heterogéneos, así mismo la aproximación más ampliamente adoptada consiste en la resolución simultánea de ecuaciones diferenciales de primer orden que describen la disminución de la intensidad de luz dentro de la muestra debido a la dispersión y la absorción (De La Fuente, 2012). Una de las que ha tenido mayor aceptación y difusión se conoce como teoría de Kubelka-Munk (Dai et al., 2018), de igual manera la teoría funciona mejor para

materiales ópticamente gruesos donde más del 50 % de la luz se refleja y menos del 20 % se transmite (Alcaraz de la Osa et al., 2020).

Entonces, si se considera que el espesor o grosor de la capa es infinito (el sólido es ópticamente grueso) y una capa en la interface completamente opaca, se cumple lo siguiente:

$$FKM = F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (19)$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty}(muestra)}{R_{\infty}(standard)} \quad (20)$$

Dónde:

$F(R_{\infty})$: es una función de remisión por lo que FKM es conocida como la función de remisión de Kubelka-Munk,

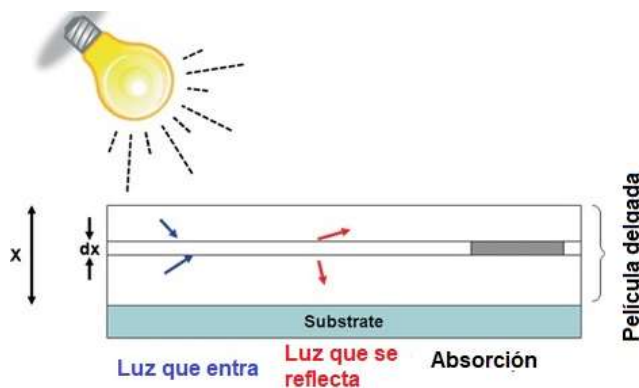
R_{∞} : Es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa

k y s : Son las constante de absorción y dispersión, respectivamente.

Esta función de la reflectancia difusa para muestras ópticamente gruesas guarda una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. La función Kubelka Munk es calculada a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y nos permite estimar el valor de la banda prohibida o band gap de una muestra (Baños, 2019), así mismo el modelo de Kubelka-Munk para las interacciones de la luz tal como se aprecia en la figura 14.

Figura 14

El modelo de Kubelka-Munk para las interacciones de la luz.

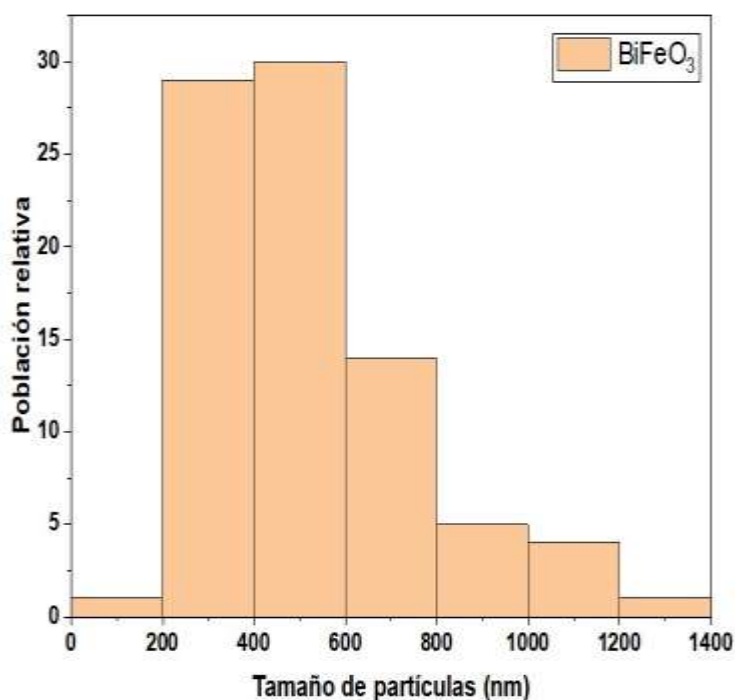


2.12 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica permite determinar de manera directa el tamaño de partícula o de grano, revela información sobre las características de la superficie externa, la textura y la topografía de un material, el SEM involucra un haz de electrones finamente colimado que se enfoca en una pequeña sonda que escanea la superficie de una muestra, así mismo las interacciones entre el haz y el material dan como resultado la emisión de electrones y fotones a medida que los electrones penetran en la superficie, las partículas emitidas se recogen con el detector apropiado para obtener información sobre la superficie (Ayala et al., 2020). El producto final de la colisión del haz de electrones con la topología de la superficie de la muestra es una imagen de la superficie (Ebnesajjad, 2014).

Figura 15

Distribución de Tamaño de Partículas de la Ferrita de Bismuto



Nota. Tamaño de nanopartículas usando el software ImageJ y Origin (Edwards, 2002).

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 Tipo de investigación

Se realizó un estudio experimental, que comprende la síntesis del material vía el método sol-gel y las técnicas de caracterización de la ferrita de bismuto (BiFeO_3)

3.2 Descripción del ámbito de la investigación

La descripción de la investigación está enmarcado dentro del desarrollo de las líneas de investigación priorizadas por la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, el cual consta en la síntesis y la caracterización de un nuevo material, como ejemplo en aplicación en celdas solares, siendo la Física una ciencia básica con un desarrollo transversal en el campo ciencia de materiales y la nanotecnología, el desarrollo de la síntesis de las muestras se realizó en el Centro de Energías Renovables de la Facultad de Ciencias, consecutivamente, se aplicaron las técnicas de caracterización por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia visible ultravioleta, dichos resultados fueron analizados sus propiedades microestructurales, como es el tamaño del cristalito, morfología, banda de la energía de prohibida y su longitud de onda.

3.3 Técnicas e instrumentos para la recolección de datos

3.3.1 Descripción detallada del uso de los materiales y equipos

3.3.1.1 Materiales utilizados

Nitrato de Bismuto

Nitrato de Hierro

Hidróxido de potasio

Agua destilada.

Ácido Nítrico

Ácido cítrico

3.3.1.2 Herramientas y equipos

Difractometro de rayos X

Espectroscopia visible ultravioleta (UV)

Microscopia eletrônica de barrido (SEM)

1 Horno para el secado,

1 Horno para la calcinación de la marca protherm modelo eco 110/9 con una temperatura máxima hasta 1100 °C

2 agitadores

1 balanza electrónica

1 Pipeta

3 Crisoles

Vasos precipitados de 50 ml, 100 ml, 200ml y 1000 ml

Guantes quirúrgicos

Un mortero de Ágata

3.3.2 Técnicas de la recolección de datos

La técnica de recolección de datos se realizó experimentalmente, manipulando la relación entre las variables independientes y dependientes, buscando la mejor estabilidad de encontrar una buena calidad y buenas propiedades de los materiales utilizados, así mismo se realizaron diversos ensayos para encontrar muestras que sean de fase estable para poder realizar el proceso de caracterización, propiedades estructurales y ópticas, de igual manera se utilizó los equipos e instrumentos del laboratorio de Energías renovables, adquiridos del financiamiento del proyecto de investigación , de igual manera se utilizó el laboratorio de NanoLab, perteneciente a la Escuela de Ingeniería Mecánica de la UNJBG.

El trabajo de investigación se empleó como diseño experimental, el cual se manipula la variable independiente y su influencia con la variable dependiente, así mismo usando el método de Sol-gel, se utilizaron 4 precursores, Nitrato de hierro, Nitrato de bismuto, ácido nítrico, ácido cítrico y para remover las impurezas de la muestra se utilizó ácido acético.

3.4 Procedimiento experimental.

3.4.1 Método Sol-gel

Utilizando el método de Sol-gel, desarrollamos el proceso para la obtención del material en polvo del BiFeO_3 .

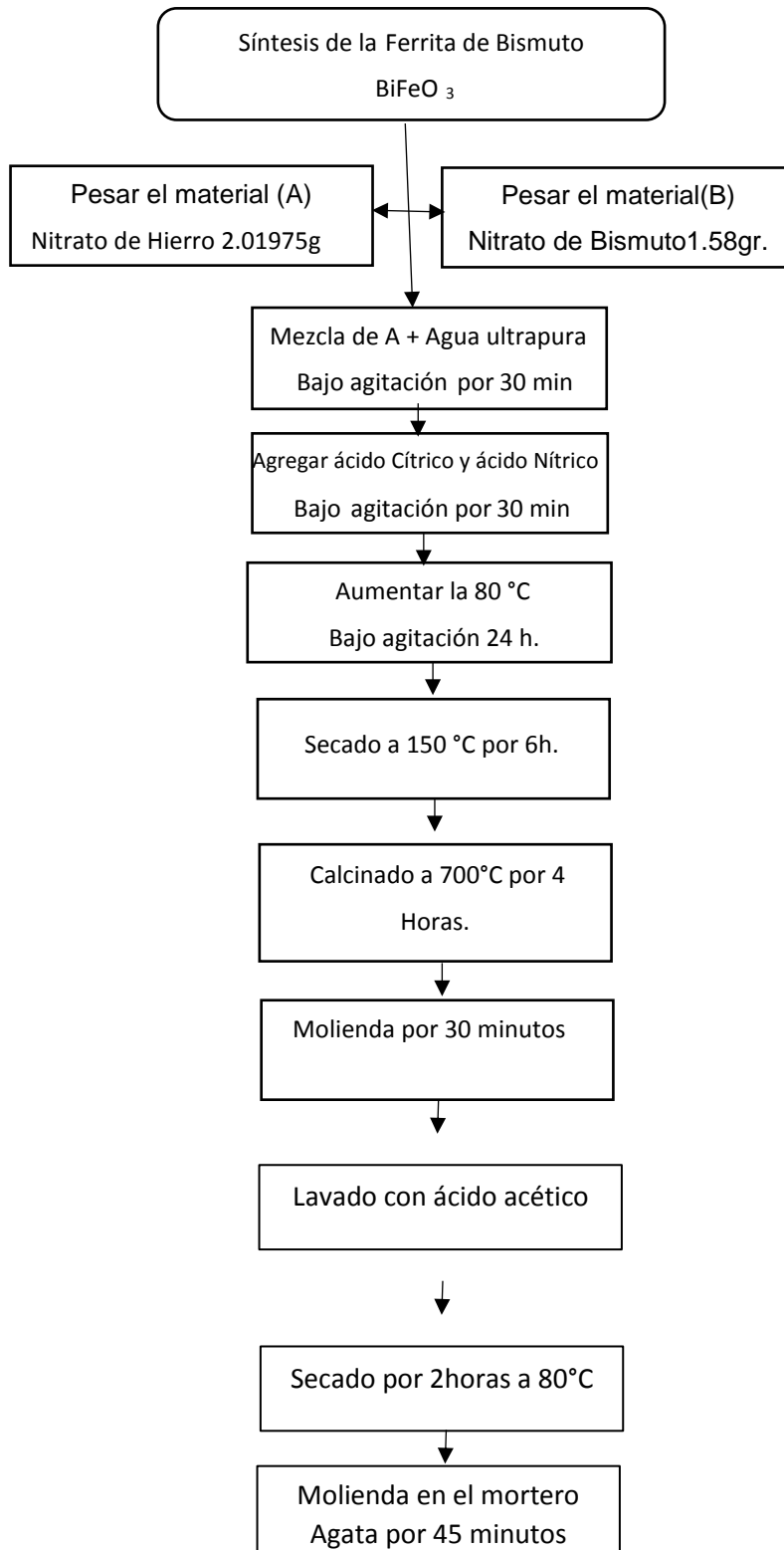
Para la síntesis, se preparó el material en estado líquido, teniendo como reactivos principales el nitrato de bismuto, nitrato de hierro, ácido nítrico, agua ultrapura y para remover las impurezas se utilizó ácido acético, tal como se detalla a continuación:

Primeramente se realizó el pesado en la balanza electrónica Nitrato de Hierro 2,01975 g, así mismo 1,58 g de Nitrato de Bismuto, cuales se mezclaron en un vaso precipitado de 1000 ml y luego se agregó 25 ml de agua ultrapura, posteriormente, se agregó nitrato de hierro 2,01975g. y nitrato de bismuto 1,58g., se puso a agitar la solución por un período de 30 min, después se agregó 10g de ácido Cítrico, 20 ml de ácido Nítrico en agitación constante, la solución en agitación constante a una temperatura de 80°C se dejó durante 24 horas, así mismo la campana con el fin de que absorba los gases, se observó que se formó un gel medio café, a continuación, se procedió a moler en el mortero por 30 minutos, después la muestra se calcinó por 4 horas a una temperatura de 700°C , posteriormente se lavó el material con 10ml de ácido acético para remover las impurezas, la muestra se ha molido en el mortero ágata y

posteriormente se depositó en el frasco pequeño, para los análisis correspondientes. Tal como se observa en la figura 16.

Figura 16

Esquema de Síntesis de Ferrita de Bismuto (BiFeO_3)



3.4.1.1 Programa para la calcinación del BiFeO_3

La rampa de temperatura se programo en función al tiempo de calcinación el cual fué de 4 horas a una temperatura de 700°C , se le resto 25°C que es la temperatura ambiente, obteniendo 675°C , dividiendo entre 5°C , se obtuvo 135°C , así mismo el tiempo para estabilizar la temperatura fué de 2 horas y finalmente para el enfriamiento fue de 2 horas a temperatura ambiente, tal como se observa en la figura 17.

Figura 17

Rampa de Temperatura Vs Tiempo para el Tratamiento de la Muestra



3.5 Técnicas de caracterización

La información del material sintetizado se puede obtener a partir del uso de diferentes técnicas de caracterización, para confirmar la obtención del producto esperado, las estrategias que se utilizaron para obtener las propiedades estructurales y ópticas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3) fueron:

3.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de DRX se hicieron empleando un difractómetro de la marca PANalytical modelo aries, con detector de estado sólido pixel, los parámetros y condiciones para que opere el difractograma tal como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4

Parámetros y Condiciones del Equipo DRX

Parámetros	Condiciones
Ángulo de incidencia	2θ
Rango de medida	$10.0064^\circ - 79.997^\circ$
Tamaño del paso	0.011°
Tiempo de integración	0.2 s

Donde:

Rango de medida: Es el ángulo inicial y el ángulo final

Tamaño de paso: nos indica la resolución

Tiempo de integración: tiene que ver en función a la intensidad y el ruido

3.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de muestras fue observada por microscopía electrónica por misión de campo fesel, modelo 4S, operada a 30 Kvol y en alto vacío

Es una técnica experimental, que sirve para obtener información morfológica de una muestra y además la composición atómica de ella, a la escala de un micrón.

Tabla 5

Análisis elemental del SEM.

Parámetros	Condiciones
Marca	Termoscientifica
Modelo	4S
Las muestras se analizan	En alto vacío
Se opera a	30 K vol.

3.5.3 Espectroscopia visible ultravioleta (UV)

Espectroscopia visible ultravioleta (UV) de la marca termoscientifica, modelo evolución 220, el cual cuenta con una espera de integración isa 220, así mismo el barrido que se realizo es desde 200nm hasta los 1000nm, con un paso de 0.5nm, con un tiempo de integración de 0.1s.

Tabla 6

Condiciones para el equipo UV- Visible.

Parámetros	Condiciones
Inicio de la Longitud de Onda	200.00 nm
Fin de la longitud de Onda	1000.00 nm
Tiempo de integración	0.1 s
Intervalo de datos	0.50 nm.
Velocidade de barrido	300.00 nm/min
Tiempo estimado	171.2 s

Para calcular la energía de la brecha prohibida (E_g) de un semiconductor, es un parámetro óptico importante, donde se genera una energía mínima del fotón con el fin de excitar electrónicamente un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, cual determina su posible aplicación en los dispositivos electrónicos, tales como las celdas solares, Por lo tanto, para determinar el band gap se aplicó el modelo de Kubelka-Munk.

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = A(h\nu - E_g) \quad (21)$$

Donde:

A es la constante de proporcionalidad

R_∞ es la reflectancia difusa

$F(R_\infty)$ se denomina función de Kubelka-Munk

E_g : Representa el coeficiente de absorción

ν : representa a la frecuencia de la luz visible

h: representa a l constante de Planck

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

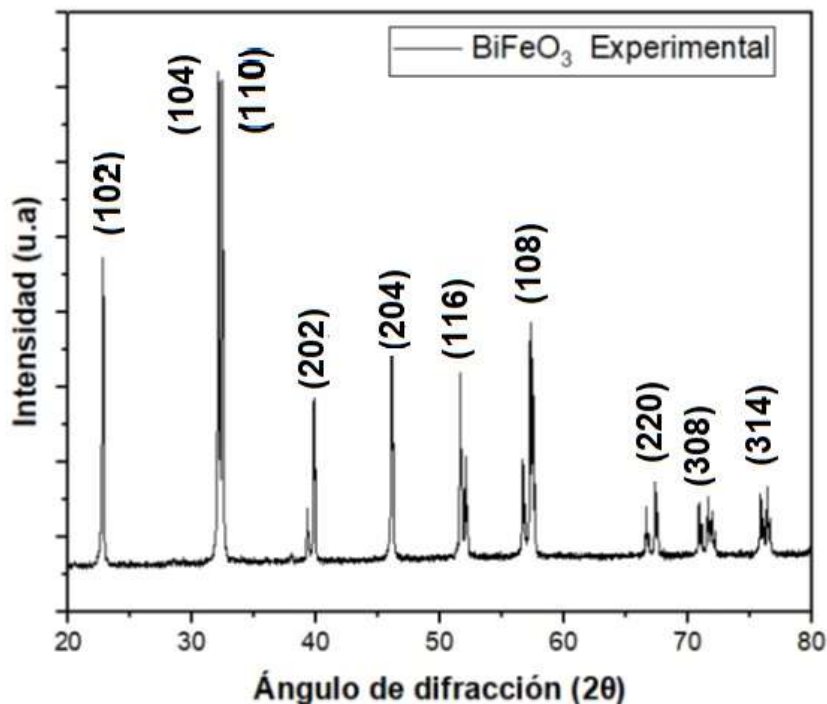
En este capítulo se describe los resultados y discusiones, la muestra sintetizada por el método Sol-gel, nos permite estudiar sus propiedades microestructurales. Además se usa el software Match, conjuntamente con el programa Origen y el software Maud para la determinación del tamaño del cristalito, morfología, longitud de onda y la energía de la brecha prohibida del BiFeO₃.

4.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 18 se observa la difracción de rayos x para las nanopartículas de BiFeO₃ sintetizado vía el método sol-gel, los picos en el patrón de difracción corresponden a estructura romboédrica de BiFeO₃ con grupo espacial R3c tal como los otros autores lo reportaron (Sosnowska, y otros, 2013) y con COD ID: 4336775 (*Crystallograph Open Database*). Los tres picos prominentes en el difractograma están indexados a los planos (102), (104) y (110) las cuales corresponden a los ángulos 2θ de 22,5 31,8 y 32,2 respectivamente. Por otro lado, se aprecia los picos de baja intensidad, como son (202), (204), (116), (108), (220), (308) y (314). Los parámetros de red y sus ángulos de la muestra sintetizada fueron calculados usando el software Match, estos valores obtenidos son $a = b = 5,5868793 \text{ \AA}$, $c = 13,889712 \text{ \AA}$ y los ángulos entre ejes son $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120$. Estos parámetros están en buena concordancia, según (Ayala et al., 2020) y así mismo es corroborado por (Orgu et al., 2022)

Figura 18

Difracción de la ferrita de Bismuto sintetizado vía el método sol-gel.



Nota. Estos difractogramas son obtenidos usando el software Match conjuntamente con el programa Origen.

Adicionalmente, se realizó los cálculos de refinamiento Rietveld, para ello se utilizo la data experimental DRX de la muestra ferrita de bismuto formato. xy junto con la data teórica en formato .cif.

En la figura 19, se puede apreciar los resultados del refinamiento Rietveld con una convergencia aceptable, para ello, se utilizaron los siguientes criterios de ajuste:

a) Para nuestro refinamiento se há obtenido el residuo del patrón pesado $R_{wp} (\%) = 3,670447$.

Figura 19

Difractograma del BiFeO_3 de refinamiento Rietveld vía software Maud

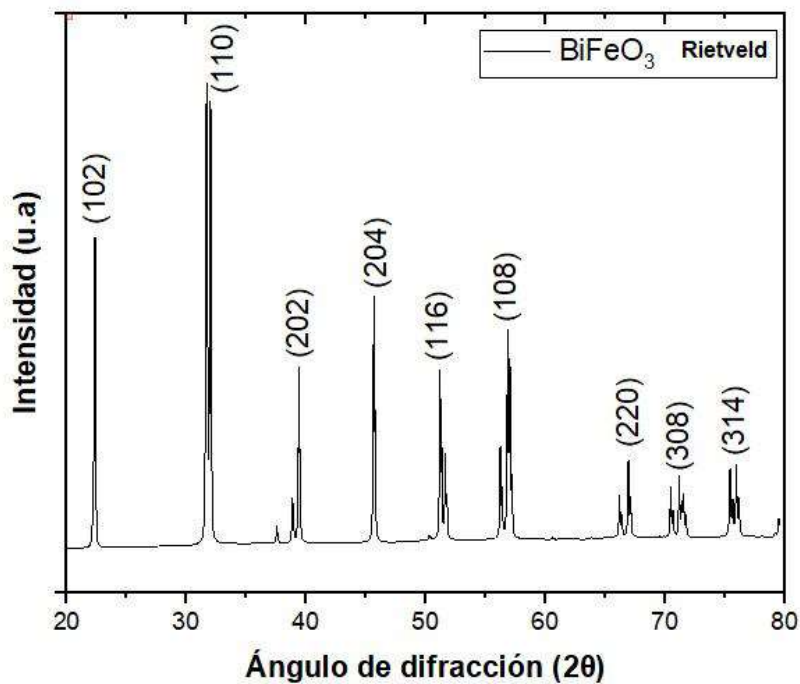
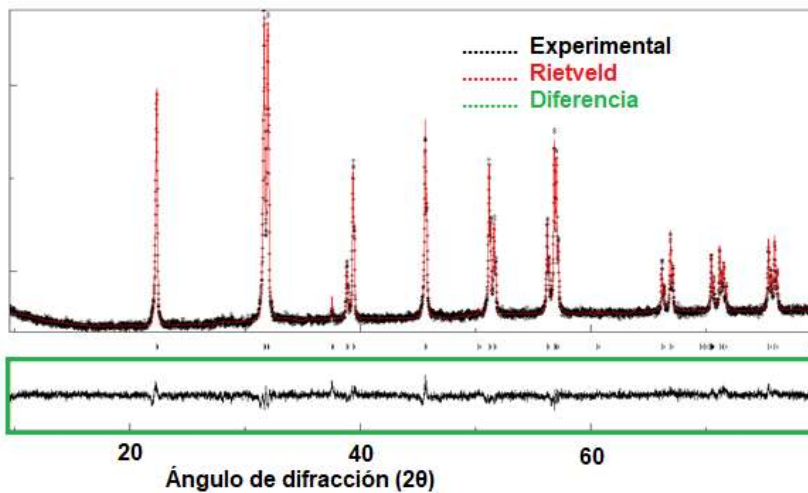


Figura 20

Refinamiento de la ferrita de bismuto usando el software de Maud



Nota. Además del software de Maud, se utilizó el programa Match.

En el refinamiento se obtuvo $R_{\text{exp}} (\%) = 2,4906054$, el cual el criterio del investigador refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción. Ahora, se extrajo un

ajuste de “bondad” (χ^2) de 1,4737169, donde este criterio de ajuste realiza una comparación entre difractograma experimental y el refinado.

b) Finalmente, el residuo del factor de Bragg (R_B (%) = 2,8530617), este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red (ver Tabla 7), posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde.

Tabla 7

resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld de la ferrita de bismuto ($BiFeO_3$)

Nombre del mineral	Fórmula	Valor del parámetro refinado
		a = 5,5868793 Å
		b = 5,5868793 Å
		c = 13,889712 Å
Romboédrico	$BiFeO_3$	Tamaño promedio de cristalito (L) 143,52 nm Microdeformación $6,0350867 \times 10^{-5}$

Los tamaños de los cristalitas se determinan usando la ecuación de Scherrer, ecuación (28), se sabe que cuando el tamaño cristalitas es menor a 1000 Å, se produce un ensanchamiento en los picos de difracción, es posible relacionar la anchura a altura media de los picos para obtener el tamaño de cristalito, para nuestro material de estudio ver Tabla 8, según la ecuación, nos permite calcular en diferentes ángulos el tamaño del cristalito.

$$L = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

Dónde:

L= tamaño del dominio cristalito

K= Constante de forma

 2θ = ángulo de Bragg

B= Anchura a mitad de altura (FWHM)

 λ = Longitud de onda del haz incidente**Tabla 8***Tamaño promedio del cristalito L de ferrita de bismuto BiFeO₃*

K	λ (Å)	N°	Posición del pico	FWHM medido	L (nm)
			2θ (°)	B(°)	
0,89	1,541	1	22,34965	0,14277	178,5074594
		2	31,67876	0,14741	164,971315
		3	32,00219	0,1474	165,1375442
		4	37,5598	0,18913	90,86480393
		5	38,8529	0,1718	112,5864007
		6	39,3962	0,14283	185,346824
		7	45,67252	0,19555	87,21262913
		8	51,19765	0,18929	95,22395483
		9	56,24377	0,15338	160,2948989
		10	57,02166	0,16512	132,821695
		11	66,9318	0,14358	205,7519979

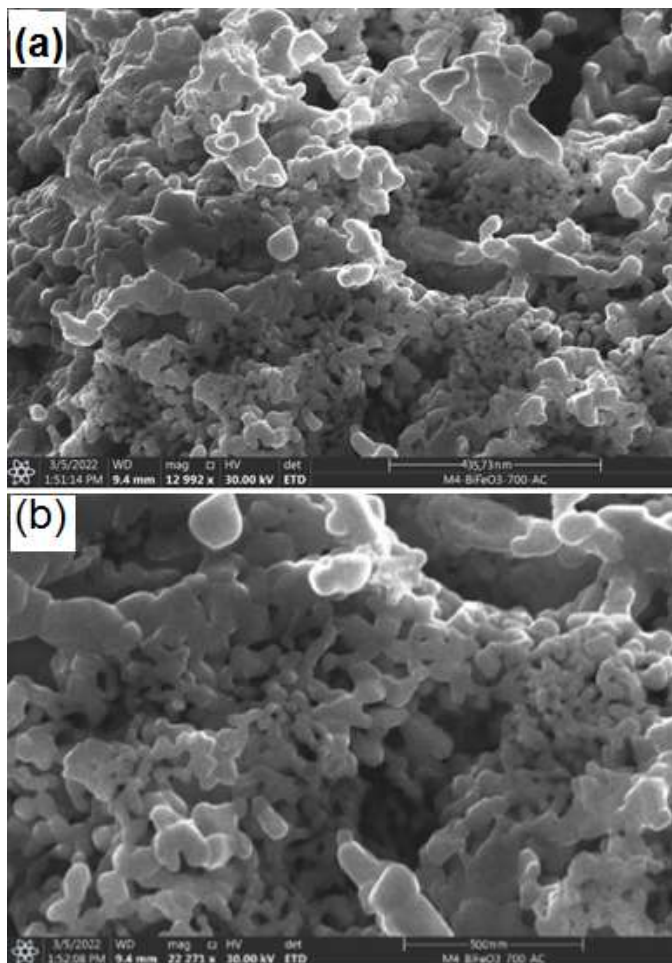
Las muestras coinciden exactamente para la posición de pico estándar para el Bi, Fe y O, se encontró las componentes elementales de la muestra: bismuto es de 13,63 %, ferrita corresponde a 15,07 % y oxígeno es de 71,30 %. Por lo tanto, la proporción de Bi, Fe y O son de 1: 1: 3, lo que indica que la fórmula química principal de la muestra es BiFeO_3 , así mismo los resultados del DRX verifican la alta pureza.

4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se ilustra la micrografía de la superficie a temperatura ambiente el material medido utilizando el SEM, se observa claramente a partir de las imágenes microestructurales, donde se observa en la figura de la parte (a) partículas aglomeradas compactos cerrados sin grandes huecos en toda la superficie de la muestra. Además, se ve claramente en la micrografía que los granos tienen diferentes formas y tamaños, lo que sugiere fuertemente la formación de buena calidad del material. El tamaño de grano promedio de los materiales evaluados con la ayuda del software de análisis de imágenes llamado "ImageJ" resulta como 435.73 nm aproximadamente, así mismo la aglomeración de partículas de BiFeO_3 se atribuye debido a la evaporación en el momento de síntesis de la muestra, en la parte (b) se puede apreciar partículas esféricas aglomeradas e interconectadas con las partículas de tamaño medio de 500 nm. Por otro lado, basado en la revisión de la literatura, tiene un tamaño de grano comparativamente menor, el cual indica que la aglomeración de las partículas de la ferrita de bismuto conduce a una disminución del tamaño de las partículas, el cual se corrobora según (Kumar et al., 2018), así mismo (Edwards, 2002).

Figura 21

Imágenes de SEM de BiFeO_3 con aumento de 435,73 nm y 500 nm



4.3 Espectroscopia visible ultravioleta (UV)

La espectroscopia de absorción ultravioleta y visible (Uv-Vis) es la técnica mediante la cual medimos la atenuación de la luz que pasa a través de una muestra, como se puede apreciar los rangos correspondientes en la Tabla 9. Ambas partes (Uv y Vis) de la luz son energéticas y pueden excitar electrones a niveles de energía más altos. Por ejemplo, para fabricar algún dispositivo electrónico, se requiere conocer las propiedades ópticas del material usado en el dispositivo. Adicionalmente, con la ayuda de esta técnica se puede calcular la brecha de la

banda prohibida óptica, esta propiedad óptica es de suma importancia en las aplicaciones de la celda solar, aparatos optoelectrónicas.

Tabla 9

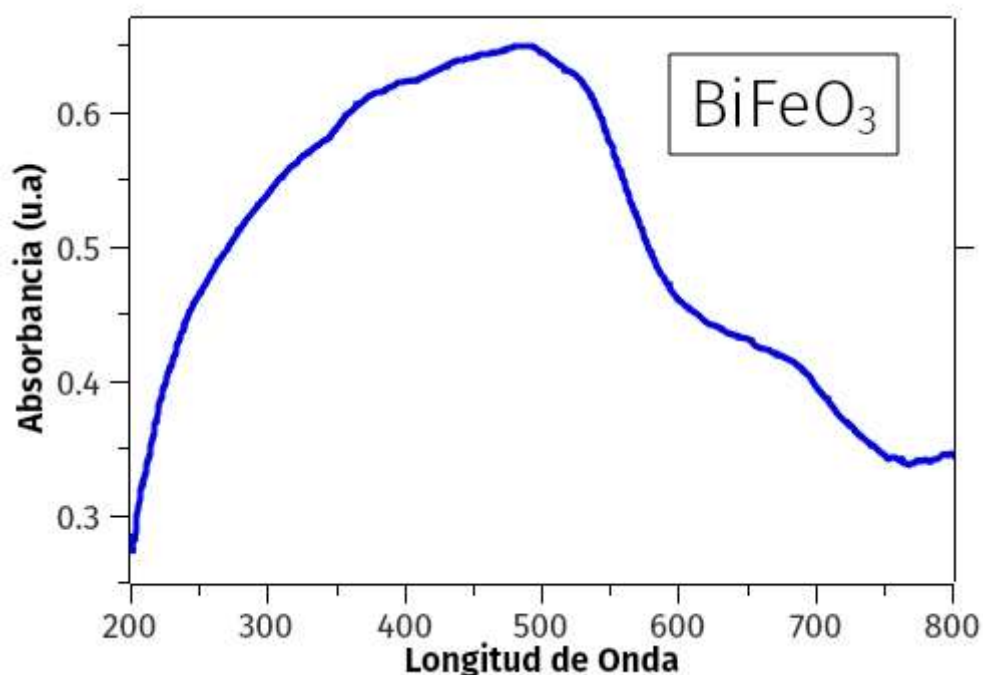
Rangos de longitud de onda

Luz	Longitud de onda (nm)
Ultravioleta	200 – 400
Visible	400 – 800

Cuando la luz cae sobre la muestra de ferrita de bismuto, absorbe un rango específico de luz y muestra el comportamiento correspondiente. Los electrones del átomo se excitan hacia los estados de mayor energía (LUMO) desde el estado de menor energía (HOMO). La Figura 24 muestra el espectro de absorción del rango de 200 nm a 800 nm a temperatura ambiente. La mayor absorbancia de 0,65 se da en longitud de onda de 500 nm cual confirma que tiene una buena absorbancia en la región visible.

Figura 22

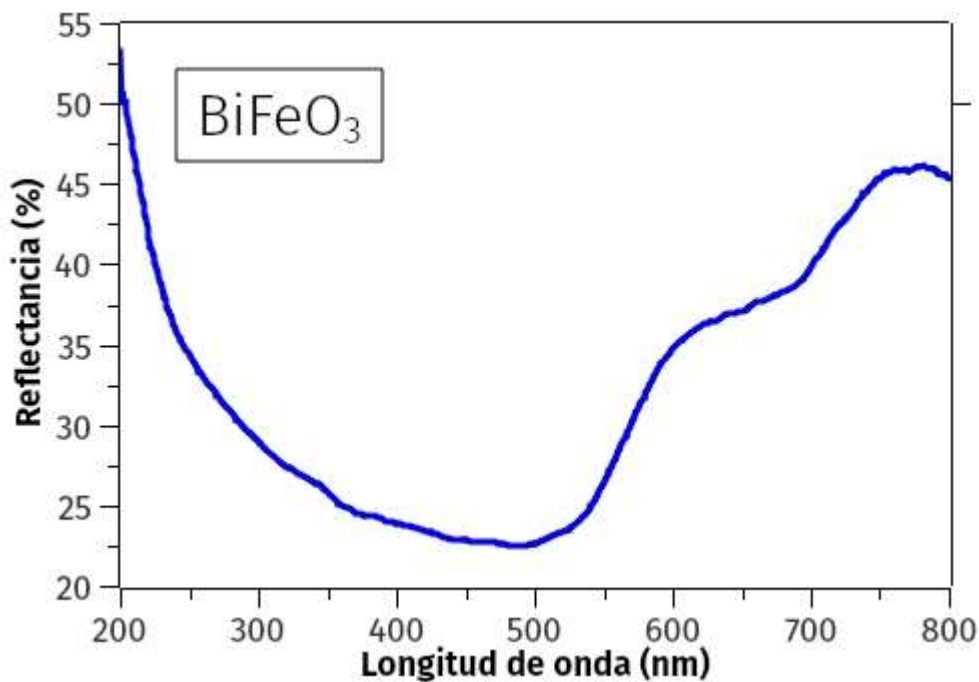
Espectro de Absorbancia UV-vis de los polvos de BiFeO₃



La Figura 23 muestra los espectros de reflectancia difusa (DRS) de la ferrita de bismuto, cual exhiben casi un 10-20 % de reflectancia en la región Ultravioleta. La reflectancia aumenta en la región de longitud de onda de 400 a 600 nm, donde no se observa ningún borde afilado en los espectros medido para el rango de visible.

Figura 23

Espectros de reflectancia difusa de las nanopartículas de BiFeO_3



4.3.1 Determinación de la energía de brecha prohibida (E_g)

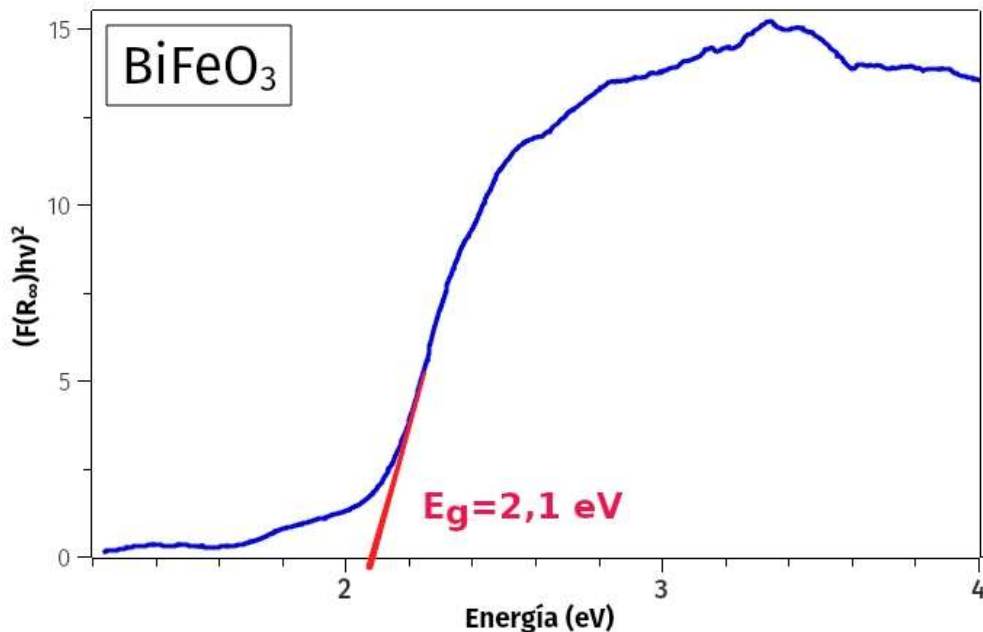
Se determinaron el valor de la banda prohibida (E_g), utilizando la función del científico Kubelka y su técnico Munk que está representado por $F(R)$ y la ecuación de Tauc, se graficó la energía del foton de la luz visible en el eje X y la función de $(F(R_\infty)h\nu)^2$ en el eje Y.

Se traza el gráfico, donde se extrae la brecha de banda de energía E_g , 1.2eV, así mismo el valor de la brecha de banda calculada se utilizó la relación de Tauc $[F(R)h\nu]^n$ y $(h\nu - E_g)$ con $n = 2$ para banda prohibida directa, se presenta gráficamente en la Figura 26. Por otro lado, el

resultado obtenido en concordancia según (Ayala et al, 2020) y similarmente con (Moyano, 2015), debiéndose principalmente a los 4 precursores utilizados.

Figura 24

Correspondiente Gráfico de Tauc para la ferrita de bismuto



Como observamos en DRX, SEM y UV-Visble, a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, el tamaño de las nanopartículas de BiFeO_3 crecen, mientras que los parámetros de red disminuyen levemente, por lo tanto, hace que el borde de absorción sea más pronunciado, estos resultados son acorde a la literatura según (Ortiz, 2012) y (Bismibanu, Vanga, Selvalakshmi, Ashok, & Alagar, 2018). Esto puede explicarse ya que estas nanoestructuras son más cristalinas y puras; deben tener el área superficial específica más pequeña y el orden cristalino más alto en el contacto entre partículas, así mismo la energía de la brecha prohibida esta del rango según obtenido por (Portela, 2015).

CONCLUSIONES

Satisfactoriamente se ha sintetizado y obtenido el polvo de la ferrita de bismuto, utilizando el método de Sol-gel, al agregar el ácido acético, nos ha permitido lograr el material del BiFeO_3 totalmente en fase hexagonal, evadiendo algunas impurezas.

La fase pura de ferrita de bismuto ha sido confirmada por los análisis de difracción de rayos X, adicionalmente, se realizó el análisis de refinamiento Rietveld utilizando el programa Maud, este refinamiento nos permitió modelar los parámetros estructurales y posicionamiento de los átomos de lo experimental de la ferrita de bismuto, así mismo los resultados del refinamiento Rietveld se obtuvo un ajuste de $\chi^2 = 1,47$ con respecto al data experimental, por otro lado las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de polvos de BiFeO_3 , muestran una distribución de tamaño de grano relativamente uniforme (aprox. 500nm), lo que indica que para sintetizar los polvos de ferrita de bismuto es un buen método el sol-gel.

Estudios de las propiedades ópticas mediante la espectroscopia UV visible, se observó que la ferrita de bismuto tiene mayor absorción en el rango de 500 – 600 nm del espectro de reflectancia difusa a temperatura ambiente, lo que indica buen material para posibles aplicaciones en celdas solares, materiales optoelectrónicos y fotocatalizadores, además, usando la teoría de Kubelka-Munk junto con ecuación de Tauc se determinó la banda prohibida E_g para la ferrita de bismuto 2,1 eV cual recae en el rango de la luz visible.

RECOMENDACIONES

Para eliminar las fases amorfas o impuras del BiFeO_3 se recomienda 15 lavadas ó enjuagadas para obtener el 100% de pureza de la ferrita de bismuto, así mismo trabajar con una centrifuga, con el fin de evitar la pérdida del material.

Para futuras investigaciones, se recomienda dopar el material o realizar un sistema de core-shell con otros materiales, como puede ser el titanato de bario, óxido de cromo, óxido de zinc, etc., con el fin de reducir la energía de brecha prohibida E_g , los cuales tienen grandes aplicaciones, en aparatos optoelectrónicos, materiales fotocatalizadores, aparatos electrónicos, e inclusive en la farmacia de la cosmetología como el bloquear solar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdullahi, S. S., Güner, S., Musa, Y., Adamu, B. I., & Abdulhamid, M. I. (2016). Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *NAMP J*, 35, 241–246.
- Alcaraz de la Osa, R., Iparragirre, I., Ortiz, D., & Saiz, J. M. (2020). The extended Kubelka–Munk theory and its application to spectroscopy. *ChemTexts*, 6(1). <https://doi.org/10.1007/s40828-019-0097-0>
- Ayala Z., Peñalva J., Hernández J. M., Loro H. and Eyzaguirre C. (2020). Study of the optical and photovoltaic properties in nanoparticles of BiFeO₃. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1558/1/012010>
- Baños, M. en C. Esperanza (2019). Modulación de las propiedades magnéticas de Y₃Fe₅O₁₂ mediante dopaje isovalente
- Bismibanu, A., Vanga, P. R., Selvalakshmi, T., Ashok, M., & Alagar, M. (2018). Investigations on Structural, Optical and Multiferroic Properties of Bismuth Ferrite Nanoparticles Synthesized by Sonochemical Method. *Journal of Electronic Materials*,
- Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2002). Callister's materials science and engineering. In *Ciência e Engenharia de Materiais*.
- Camacho-Escobar, L., Palma-Goyes, R. E., Ortiz-Landeros, J., Romero-Ibarra, I., Gamba-Vásquez, O. A., & Vazquez-Arenas, J. (2020). Unraveling the structural and composition properties associated with the enhancement of the photocatalytic activity under visible light of Ag₂O/BiFeO₃-Ag synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 521. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146357>
- Cardona Ramírez, D. (2014). *Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de óxido de bismuto férrico*. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Chatterjee, S., Bera, A., & Pal, A. J. (2014). p-i-n heterojunctions with BiFeO₃ perovskite nanoparticles and p-and n-type oxides: Photovoltaic properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(22). <https://doi.org/10.1021/am506066m>
- Chen, W., & Lynch, C. S. (1998). A micro-electro-mechanical model for polarization switching of ferroelectric materials. *Acta Materialia*, 46(15). [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00207-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00207-9)
- Dai, S., Pan, X., Ma, L., Huang, X., Du, C., Qiao, Y., & Wu, Z. (2018). Discovery of the linear region of near infrared diffuse reflectance spectra using the Kubelka-Munk theory. *Frontiers in Chemistry*, 6(MAY). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00154>
- de LA FUENTE, B. J. P. (2012). *Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi₂YNbO₇*.
- Edwards, P. M. (2002). Origin 7.0: Scientific graphing and data analysis software. In *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* (Vol. 42, Issue 5). <https://doi.org/10.1021/ci0255432>

- Espiridión Martínez Aguilar. (2019). *Estudio teórico-experimental sobre propiedades estructurales, ferroeléctricas y ópticas del BiFeO₃ mediante impurificaciones con metales de transición.*
- Fernández García, R. (2010). *Preparación y propiedades de láminas ultradelgadas policristalinas ferroeléctricas de PbTiO₃.*
- Green, M. A., & Gunn, M. W. (1972). Four point probe Hall effect and resistivity measurements upon semiconductors. *Solid State Electronics*, 15(5). [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(72\)90159-1](https://doi.org/10.1016/0038-1101(72)90159-1)
- Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. In *Nature Photonics* (Vol. 8, Issue 7). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>
- Gumiel Vindel, C. (2018). *Láminas delgadas de materiales multiferroicos basados en BiFeO₃ procesadas en medio acuoso.* Telecomunicacion.
- Himabindu, B., Latha Devi, N. S. M. P., & Rajini Kanth, B. (2021). Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson-Hall models; A review. *Materials Today: Proceedings*, 47. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.256>
- Kumar N., Shukla A., Sahoo S., Hajra S. (2018) R.N.P. Choudhary, Structural, Electrical and Ferroelectric Characteristics of Bi(Fe_{0.9}La_{0.1})O₃, *Ceram. Int.* 44 21330–21337.
- Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition. Wiley & Sons, New York, NY.
- Larrégola, S. A., Pedregosa, J. C., Algueró, M., Jiménez, R., García-Hernandez, M., Fernández-Díaz, M. T., & Alonso, J. A. (2012). Novel near-room-temperature type i multiferroic: Pb(Fe_{0.5}Ti_{0.25}W_{0.25})O₃ with coexistence of ferroelectricity and weak ferromagnetism. *Chemistry of Materials*, 24(14). <https://doi.org/10.1021/cm300470f>
- Lipson, H. S. (1971). X-ray diffraction by B. E. Warren. *Acta Crystallographica Section A*, 27(2). <https://doi.org/10.1107/s0567739471000445>
- Mccusker, L. B., von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1). <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>
- Michel, C., Moreau, J. M., Achenbach, G. D., Gerson, R., & James, W. J. (1969). The atomic structure of BiFeO₃. *Solid State Communications*, 7(9). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90597-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90597-3)
- Moyano, M. (2015). Processing, structural characterization and study of the electrical conductivity of the ceramic material Bi_{0.7}La_{0.3}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_{3.05} (undergraduate thesis). National Polytechnic School
- Orgu A., Maxim F., Matei C., Ferreira L., Ferreira P., Cruz M. Berger D. (2015). Fast synthesis of rare-earth (Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ and Gd³⁺) doped bismuth ferrite powders with enhanced magnetic properties
- Ortiz, J. (2012). Nanoparticulas magnéticas de Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ y BiFeO₃
- Piccolo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2019). UV-Vis spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*, 4(4). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>

- Portela Carlosena, D. (2015). *Síntesis y caracterización de materiales fotovoltaicos para paneles solares de bajo coste y alta eficiencia.*
- Rietveld, H. M. (2014). The Rietveld method. In *Physica Scripta* (Vol. 89, Issue 9). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>
- Royen, P., & Swars, K. (1957). Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd. *Angewandte Chemie*, 69(24), 779–779. <https://doi.org/10.1002/ANGE.19570692407>
- Romero, Luis Antonio (2021). Estudio experimental de estructuras plasmónicas de nanopartículas de Au soportadas en ópalos de SiO₂
- Ruzmetov, D., & Ramanathan, S. (2010). Metal-insulator transition in thin film vanadium dioxide. In *Thin Film Metal-Oxides: Fundamentals and Applications in Electronics and Energy*. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0664-9_2
- Safari, A., & Akdoğan, E. K. (2008). Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications. In *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76540-2>
- Sen, S. K., Paul, T. C., Dutta, S., Hossain, M. N., & Mia, M. N. H. (2020). XRD peak profile and optical properties analysis of Ag-doped h-MoO₃ nanorods synthesized via hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(2). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02694-y>
- Shen, J., Li, Y., & He, J. H. (2016). On the Kubelka-Munk absorption coefficient. *Dyes and Pigments*, 127. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.11.029>
- Soibam, I., & Devadatta Mani, A. (2018). Optimisation and the Effect of Addition of Extra Bismuth on the Dielectric and Optical Properties of Bismuth Ferrite (BFO). *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2064–2073. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2017.09.202>
- Spaldin, N. A., & Fiebig, M. (2005). The renaissance of magnetoelectric multiferroics. In *Science* (Vol. 309, Issue 5733). <https://doi.org/10.1126/science.1113357>
- Sutka, A., & Mezinskis, G. (2012). Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. In *Frontiers of Materials Science* (Vol. 6, Issue 2). <https://doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3>
- Vopson, M. M. (2015). Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40(4). <https://doi.org/10.1080/10408436.2014.992584>
- Wu, W., Gong, S., & Sun, Q. (2020). Electronic band structure phase diagram of 3D carbon allotropes from machine learning. *Diamond and Related Materials*, 108, 107990. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2020.107990>
- Zamora Rivera, C. A. (2014). Evaluación de distintas técnicas de deposición de recubrimientos sol-gel en aleaciones de aluminio. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Zapata, Fanny (2021). Propiedades ópticas de los materiales.

ANEXOS

Método de Co-precipitación

En un vaso precipitado de 100ml se agregó agua ultrapura, mas hidróxido de potasio 5,6 g en agitación constante por 30 min, así mismo en otro vaso precipitado de 100 ml, se mesclo 90 ml de agua ultrapura con 10 ml de ácido Nítrico, todo con agitación constante, después se agregó 1,462 g. de Nitrato de Bismuto, mas 0,404 g de nitrato de Hierro, tal como se muestra en la Figura 25.

Figura 25

Esquema de síntesis de la BiFeO_3 por Co-precipitación

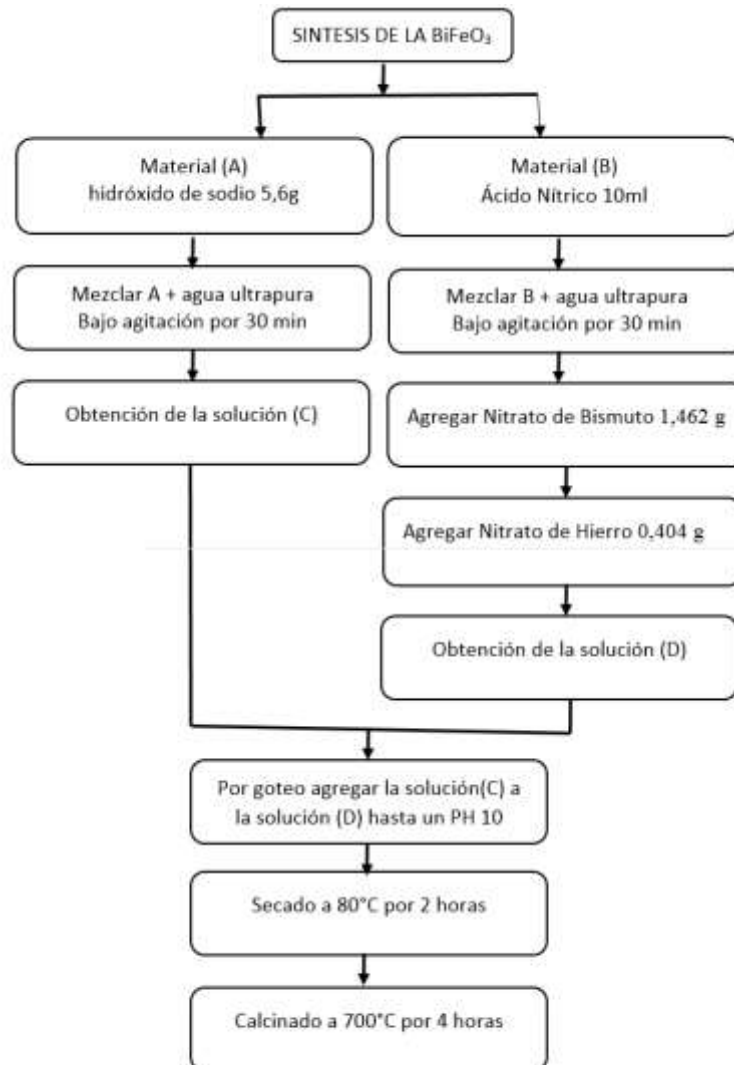
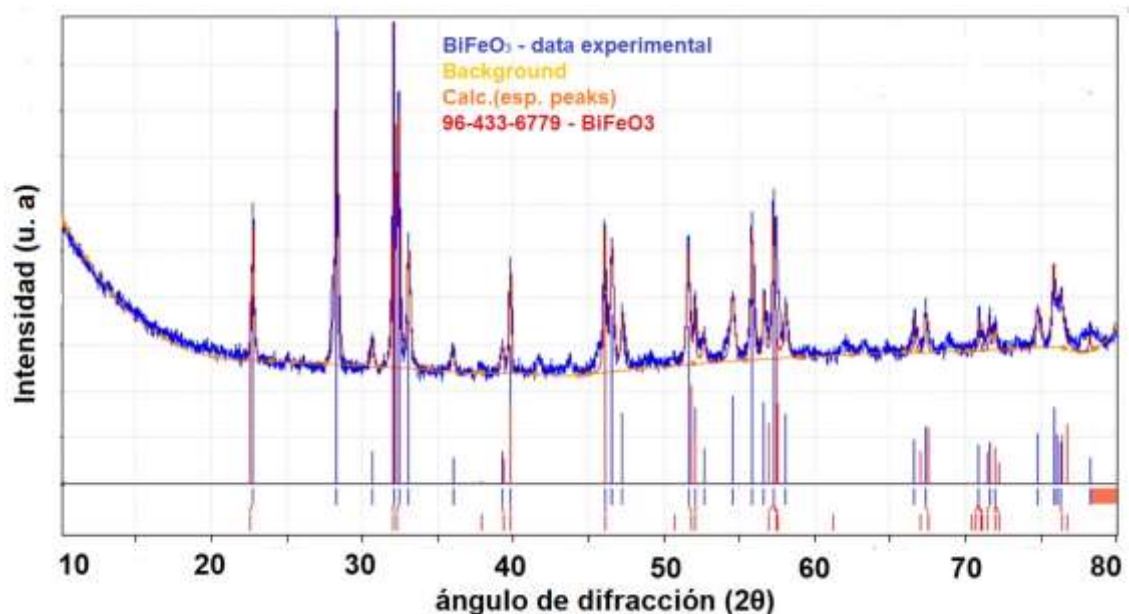


Figura 26

Difractograma de rayos X del BiFeO₃ por Co-precipitación



Nota. Patrón de difracción de rayos X la ferrita de bismuto sintetizada por el método co-precipitación a temperatura de 80 °C, analizado con en el programa de Match.

Se realizó la búsqueda de alguna fase de la ferrita de bismuto, para ello se utilizó el software Match, tal como se observa en la Figura 26, así mismo se puede ver la difracción de la data experimental de BiFeO₃ con una impureza de 93,1 %, en otras palabras la muestra que se sintetizo no corresponde a ferrita de bismuto, claramente se aprecia que la posición de pico en 28 ° no pertenece a ninguna de las fases de la ferrita de bismuto, cabe señalar que las posición de los picos tiene la información de una las propiedades importantes, tales como el parámetro de la red, por ello es crucial asegurarse de que el material que se está estudiando sea puro. Se realizó varios testes de síntesis por el método de co-precipitación sin suceso, donde la muestra tiene un 93 % de impurezas, razón por lo cual ya no se prosiguió caracterizar las propiedades restantes.

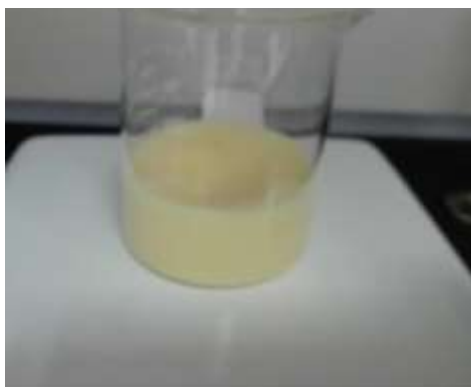
Procedimiento de síntesis para el BiFeO₃ por el Método Sol-Gel

Paso 1:

Se pesó en una balanza electrónica Nitrato de Hierro 2.01975g., así mismo se pesó Nitrato de Bismuto 1.58gr., en un paso precipitado de 100ml se puso 25ml de agua ultra pura, así mismo se agregó nitrato de hierro y nitrato de bismuto., por un tiempo de 30 minutos, a agitación constante, tal como se observa en la figura 27:

Figura 27

Agua ultra pura agregado nitrato de hierro y nitrato de bismuto



Paso 2:

Después de media hora en agitación constante hasta que homogenice la solución, se agregó 20ml de ácido Nítrico, tal como se observa en la figura 28.

Figura 28

La solución se agregó ácido nítrico



Paso 3:

Se pesó 10g. de ácido cítrico, tal como se muestra en la figura 29.

Figura 29

Balanza electrónica peso de ácido cítrico



Paso 4:

Se agregó 10g. de Ácido Cítrico en la solución, tal como se observa en la figura 30.

Figura 30

Agregando 10G. de ácido cítrico en la solución

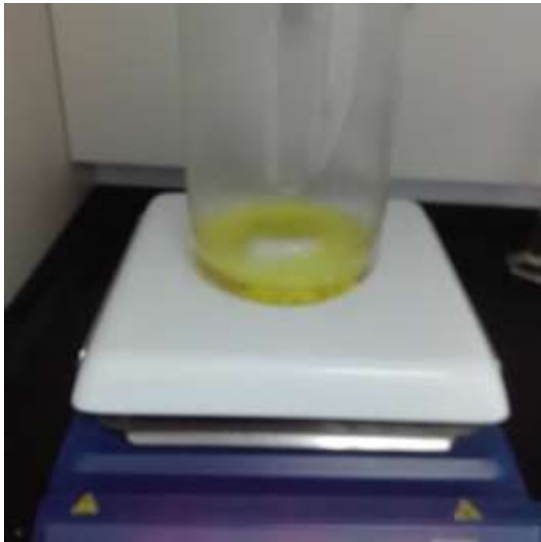


Paso 5:

La solución obtenida se dejó en agitación constante durante 30 minutos, tal como se observa en la figura 31.

Figura 31

Agitación constante durante 30 minutos



Paso 5:

Teniendo la solución en el agitador magnético a 200 rpm, se aumentó la temperatura de 80 °C, obteniendo una solución clara transparente media café pero clara, tal como se observa en la figura 32.

Figura 32

Agitación a 200rpm a una temperatura de 80°C



Paso 6:

En la campana para los gases de la solución se disipen, se dejó durante 24 horas, se formó un gel medio café que va para clara, tal como se observa en la figura 33.

Figura 33

Formación del gel medio café para clara

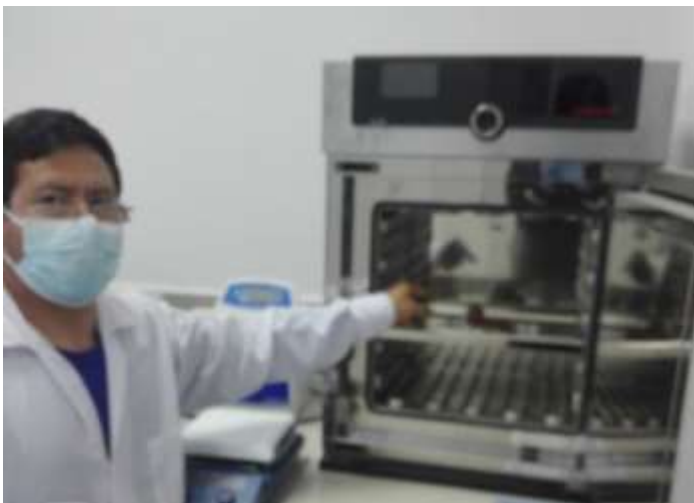


Paso 7:

Sacando el Imán magnético del vaso precipitado de 100ml, se procedió al secado a una temperatura de 150 °C por 6 horas, tal como se observa en la figura 34.

Figura 34

Secado a 150°C por 6 horas



Paso 8:

Se procedió a moler en el mortero por 30 minutos, tal como se observa en la figura 35.

Figura 35

Molienda de la muestra con el mortero Ágata por 45 min.



Paso 9:

Se pasó a la calcinación por 4 horas a una temperatura de 700°C ($700^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C} = 675/5 = 135^{\circ}\text{C}$) (2 horas para estabilizar la temperatura y 2 horas de enfriamiento), total suman 6 horas, tal como se observa en la figura 36.

Figura 36

Calcinación de la muestra a 700°C por 4 horas



Paso 10:

La muestra se muele en el mortero, tal como se observa en la figura 37.

Figura 37

Molienda de la muestra por 45 minutos



Finalmente, la muestra se depositó en el frasco pequeño, para los análisis correspondientes, tal como se observa en la figura 38.

Figura 38

Depósito de la muestra en el frasco



En el estudio de caracterización por difracción de Rayos X, la ferrita de bismuto salió con 10% de impureza, por lo tanto, se realizó un tratamiento, tal como se describe a continuación:

En un vaso de 100ml se agregó 90ml de agua ultra pura y 10ml de ácido acético se preparó a la solución por goteo, después con una probeta y el embudo y un filtro de papel, se puso la muestra de la ferrita de bismuto y se agregó la solución enjuagando a la ferrita de bismuto durante 15 veces.

Figura 39

Filtrado de la muestra de la ferrita de bismuto



Luego se procedió al secado a 80°C por 2 horas, tal como se observa en la figura 40.

Figura 40

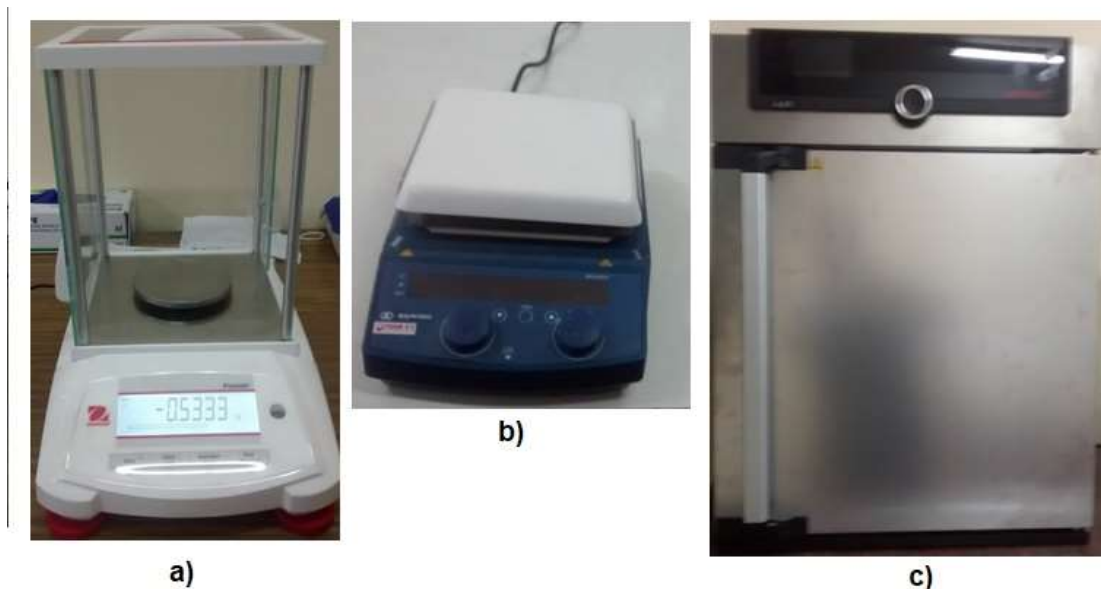
Secado a 80°C por 2 horas



Equipos de laboratorio

Figura 41

Algunos equipos de laboratorio para síntesis



NOTA. Los equipos son a) balanza electrónica, b) agitador magnético, c) horno para el secado de las muestras sintetizadas.



NOTA. Análisis del Difractorgrama en el Laboratorio de ingeniería mecánica, nos ayuda a determinar la fase, el tamaño y los parámetros del de red del cristalito,