



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE FERRITA DE BISMUTO DOPADA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICA Y ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE BISMUTO DOPADA CON LANTANO

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO**

XIMENA ALEXANDRA BASTIDAS VACA

ximena.bastidas@epn.edu.ec

DIRECTOR: MARÍA JOSÉ BENÍTEZ ROMERO

maria.benitezr@epn.edu.ec

DMQ, AGOSTO 2023

CERTIFICACIONES

Yo, XIMENA ALEXANDRA BASTIDAS VACA, declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

Ximena Alexandra Bastidas Vaca

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Ximena Alexandra Bastidas Vaca, bajo mi supervisión.

María José Benítez Romero
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el(los) producto(s) resultante(s) del mismo, es(son) público(s) y estará(n) a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

Ximena Alexandra Bastidas Vaca

María José Benítez Romero

DEDICATORIA

A Walter Fabián, mi abuelo y ahora ángel,
por criarme como su hija e inculcarme
la importancia de estudiar.

A Sonia Ximena, mi madre,
por apoyarme a luchar día a día por mis sueños
y levantarme en cada caída.

A María Lastenia, mi abuela,
por llenarme de cuidados y amor
desde mi primer día en el mundo.

A Nicolás, mi compañero peludo,
por acompañarme y hacerme sonreír.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi madre por siempre confiar en mis capacidades, alentarme en todo momento y demostrarme que con esfuerzo y amor las dificultades se superan de a poco. Agradezco a mi abuela, por cuidarme desde que tengo memoria, amarme incondicionalmente y cuidarme como a su propia hija. Agradezco a mi padre Miguel por procurarme y apoyarme siempre a la distancia. Agradezco infinitamente a mi abuelo, porque durante el tiempo que él habitó conmigo este mundo, no hubo día en el que no se preocupara por mí. Gracias a su recuerdo tuve el valor para completar este trabajo con el cual ahora cumplo uno de nuestros sueños.

A mis tíos, Patricio y Alexandra, y a mis primos Bryan y Belén que alegraron mis fines de semana y comprendieron los momentos en los que no pude estar. Agradezco a Juan, mi mejor amigo y estas alturas hermano, por su presencia y aliento desde el primer día que decidí estudiar física. A mis amigas, Mela y Heidy, por inspirarme a soñar con grandes metas. Agradezco especialmente a mis amigos de la carrera, Pame, Andrés y Jack por ser mi lugar seguro y por no dudar en acompañarme en los días difíciles. A Edu, el compañero con el que no esperaba compartir mi camino pero que rápidamente se convirtió en mi refugio.

Agradezco a la Dr. María José Benítez por su guía y paciencia durante cada etapa de la realización de este trabajo. A los profesores y profesoras que me contagiaron su pasión y entusiasmo por la física.

RESUMEN

Nanopartículas monodispersas de ferrita de bismuto dopada con lantano fueron sintetizadas por el método de nanocasting, empleando el molde de óxido de silicio SBA-15. La caracterización estructural del SBA-15, BLFO@SBA-15 y BLFO se realizó mediante difracción de rayos X a bajos ángulos. La difracción de rayos X a altos ángulos evidenció la formación de fase cristalina en las muestras de BLFO@SBA-15 y BLFO. El análisis semicuantitativo de la cristalinidad y fases se realizó mediante el software DIFFRAC.EVA hallando los parámetros óptimos de 15% de concentración de dopaje para reducir las fases secundarias y temperatura de evaporación de 120°C para obtener alta cristalinidad. Por el refinamiento Rietveld, se encontró que los parámetros de red incrementan conforme el dopaje lo hace y la composición química de las muestras fue verificada. La morfología fue caracterizada por medidas de microscopía electrónica de transmisión en las que se halló la formación de nanopartículas de tamaño entre 3.47 nm y 8.35 nm acompañadas por estructuras de forma irregular. Mediante espectroscopia UV-Vis se hallaron valores de band gap entre 2.49 eV y 2.56 eV para transiciones directas y entre 2.2 eV y 2.22 para transiciones indirectas. Se evidenció el potencial del nanocasting para controlar el tamaño de nanopartículas, mantener la cristalinidad de las muestras al incrementar el dopaje de lantano y para estabilizar la fase pura de BFO.

Palabras clave: nanopartículas, ferrita de bismuto, nanocasting, dopaje, lantano, refinamiento Rietveld, brecha energética.

ABSTRACT

Monodisperse lanthanum-doped bismuth ferrite nanoparticles were synthesized by the nanocasting method using the silicon oxide mold SBA-15. Structural characterization of SBA-15, BLFO@SBA-15 and BLFO was performed by low-angle X-ray diffraction. Wide-angle X-ray diffraction evidenced the crystalline phase of BLFO@SBA-15 and BLFO samples. Semiquantitative analysis of crystallinity and phases was performed using the DIFFRAC.EVA software finding the optimum parameters of 15% doping concentration to reduce secondary impurities and evaporation temperature of 120°C for obtaining high crystallinity. Rietveld refinement was performed finding that lattice parameters increase as the doping does. In addition, the chemical composition of the samples was verified. The morphology was characterized by transmission electron microscopy measurements where the nanoparticles sizes ranged from 3.47 nm to 8.35 nm. The particles were accompanied by irregularly shaped structures. By UV-Vis spectroscopy, band gap values between 2.49 eV and 2.56 eV for direct transitions and between 2.2 eV and 2.22 for indirect transitions were found. The potential of nanocasting for controlling nanoparticle size, maintaining sample crystallinity while increasing lanthanum doping and stabilizing the pure BFO phase was evidenced.

Keywords: bismuth nanoparticles, ferrite, nanocasting, doping, lanthanum, Rietveld refinement, bandgap.

Índice general

1. Descripción del componente desarrollado	1
1.1. Objetivo general	2
1.2. Objetivos específicos	2
1.3. Alcance	3
1.4. Marco teórico	4
1.4.1. Nanocasting	5
1.4.2. Estructura cristalina de la ferrita de bismuto (BiFeO ₃ , BFO)	12
1.4.3. Difracción de rayos X (DRX)	16
1.4.4. Método de Rietveld	21
1.4.5. Espectroscopia UV-Visible	23
1.4.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM, "Transmission Electron Microscopy")	25
2. Metodología	27
2.1. Síntesis del molde mesoporoso SBA-15	27
2.2. Síntesis de nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano (BLFO, Bi _{1-x} La _x FeO ₃ con x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) por el método de nanocasting	30
2.3. Remoción del molde mesoporoso ordenado SBA-15-100	33

2.4. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX)	34
2.5. Caracterización óptica mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	36
3. Resultados, conclusiones y recomendaciones	37
3.1. Resultados	37
3.1.1. Caracterización estructural	37
3.1.2. Caracterización morfológica	54
3.1.3. Caracterización óptica	59
3.2. Conclusiones y recomendaciones	61
A. Lista de Contribuciones a Conferencias	63
Bibliografía	64

Índice de figuras

1.1. Casting a escala macroscópica	6
1.2. Esquema del nanocasting o método de templado duro	6
1.3. Moldes de diferente estructura y arreglo de mesoporos	7
1.4. Esquema de la síntesis del molde mesoporoso ordenado de sílice	8
1.5. Esquema del segundo paso del nanocasting o método de templado duro: Impregnación del molde mesoporoso y conversión al material objetivo	10
1.6. Esquema del último paso del nanocasting o método de templado duro: Remoción del molde mesoporoso	11
1.7. Estructura de BiFeO_3 : perovskita con distorsión romboédrica	13
1.8. Representación gráfica de la sección de un cristal	17
1.9. Patrones de difracción experimentales de BiFeO_3 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	19
1.10 Patrón de difracción experimental a bajos ángulos del molde mesoporoso SBA-15 calcinado a 823 K	20
1.11 Espectro de reflectancia transformado de acuerdo a la ecuación de Kubelka-Munk	24
1.12 TEM de alta resolución del molde mesoporoso SBA-15.	26
1.13 TEM de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizadas por ruta química húmeda a baja temperatura	26

2.1. Fotografías de las sustancias y montaje experimental para la síntesis del molde mesoporoso SBA-15-100.	28
2.2. Fotografías de las sustancias y montaje experimental para la síntesis de las muestras de BFO.	31
2.3. Fotografías de las sustancias y montaje experimental para la remoción del molde mesoporosos de sílice.	34
2.4. Equipo y preparación de muestra para difracción de rayos X.	35
2.5. Equipo y preparación de muestra para espectroscopia UV-Vis	36
3.1. Difractogramas de rayos X a bajos ángulos de las muestras de SBA-15 y BiFeO ₃ @SBA-15 con diferentes dopajes de lantano (normalizados).	38
3.2. Difractogramas de rayos X a bajos ángulos de las muestras de SBA-15 y BiFeO ₃ @SBA-15 con diferentes dopajes de lantano (sin normalizar).	39
3.3. Difractogramas normalizados de rayos X a bajos ángulos de los moldes SBA-15 utilizados en la síntesis y muestras de Bi _{0,85} La _{0,15} Fe@SBA-15 secadas a diferentes temperaturas.	40
3.4. Difractogramas de rayos X de muestras de Bi _(1-x) La _x FeO ₃ @SBA-15 con distintos valores de dopaje de La.	41
3.5. Patrones de difracción de rayos X de muestras de BiFeO ₃ @SBA-15 y Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃ @SBA-15 sintetizadas con y sin el soporte del molde mesoporoso SBA-15 (normalizados).	43
3.6. Difractogramas de rayos X de muestras de Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃ @SBA-15 sintetizadas a 75°C, 110°C y 120°C (normalizados).	44
3.7. Difractogramas normalizados de rayos X a bajos ángulos de las muestras de BiFeO ₃ (líneas) y BiFeO ₃ @SBA-15 (líneas entrecortadas) con diferentes dopajes de lantano.	45
3.8. Patrones normalizados de difracción de rayos X de la muestra Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃ @SBA-15 sintetizada a 75°C (antes de remover el molde) y Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃ (después de remover el molde).	46

3.9. Difractogramas de rayos X de muestras de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con distintos valores de dopaje de La y valores de desplazamiento de los picos (104) y (202).	48
3.10. Refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) realizado con FullProf y representación esquemática de las estructuras de las muestras realizada con VESTA.	53
3.11. TEM de muestras de BiFeO_3 dopada con lantano en concentraciones de 3 %, 5 % y 20 %, y análisis del tamaño de partículas.	56
3.12. TEM de muestras de BiFeO_3 dopada con 15 % de lantano. Superior: Impregnada en SBA-15 y secada a 110°C. Inferior: Después de la remoción del molde y secada a 75°C.	57
3.13. TEM de muestras de BiFeO_3 sintetizadas con concentraciones de 0 %, 10 % y 15 % de dopaje de lantano y muestra sintetizada sin dopaje y sin molde mesoporoso.	58
3.14. Método de Tauc para estimar la brecha energética para transiciones directas de las muestras de BFO y BLFO-X.	59
3.15. Método de Tauc para estimar la brecha energética para transiciones indirectas de las muestras de BFO y BLFO-X.	60

Índice de cuadros

1.1. Parámetros estructurales de muestras de SBA-15 preparadas a diferentes temperaturas en el tratamiento hidrotérmal	9
1.2. Revisión bibliográfica de nanoestructuras de BiFeO ₃ dopada en el sitio A.	14
2.1. Cantidad en mmol de precursores y AT, y cantidades en mol de solventes para síntesis de BLFO para distintas concentraciones de dopaje de lantano.	32
2.2. Cantidad en mmol de precursores y AT, y cantidades en mol de solventes para síntesis de BLFO para distintas concentraciones de dopaje de lantano. Variaciones en la síntesis para el estudio de la importancia del molde mesoporoso y la impregnación para la formación de fases de BFO.	32
2.3. Parámetros para la caracterización mediante difracción de rayos X a altos y bajos ángulos.	35
3.1. Análisis semicuantitativo de fase cristalina de las muestras de BLFO-X@SBA-15 (segunda columna) y de BLFO-X (tercera columna) después de remover el molde.	46
3.2. Análisis de fases semicuantitativo de las muestras de BLFO-X realizado mediante el software DIFFRAC.EVA.	47

3.3. Parámetros estructurales obtenidos por refinamiento Rietveld para las muestras $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Parámetros de red y volumen, factores R, longitud de enlace y χ^2	50
3.4. Parámetros estructurales obtenidos por refinamiento Rietveld para las muestras $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Posiciones (x, y, z) y ocupación normalizada teórica y experimental de los átomos.	51

Capítulo 1

Descripción del componente desarrollado

La ferrita de bismuto (BiFeO_3 , BFO) es un multiferroico que presenta ferroelectricidad y antiferromagnetismo [1] a temperatura ambiente por lo cual, sintetizar la fase pura de este compuesto y mejorar sus propiedades físicas es de gran interés para su estudio a nivel fundamental [2, 3, 4, 5] y diversas aplicaciones [6, 7, 8, 9, 10, 11]. La BFO tiene estructura cristalina de perovskita ABO_3 con distorsión romboédrica y pertenece al grupo espacial $R3c$ [12]. La estructura magnética de este compuesto presenta una modulación cicloidal de espín [13] que resulta en un promedio espacial nulo de efecto magnetoelectrico lineal [12]. Además, las propiedades de BFO son deterioradas debido a la formación de fases secundarias [14].

Para superar estos obstáculos, se ha demostrado que al sustituir los iones de Bi^{+3} y Fe^{+3} con iones de elementos de tierras raras y elementos de transición respectivamente [15] se logra estabilizar la fase pura [4, 15, 16] y generar cambios en los parámetros de orden ferroico [17]. Al sustituir iones de bismuto del sitio A, se han reportado modificaciones en la estructura cristalina [18], brecha energética [15] y tamaño de partícula [19, 20]. En específico, se ha indicado que al dopar en el sitio de Bi con iones de menor radio los parámetros de red y volumen decrecen [21, 22, 18].

Modificar la estructura cristalina de BFO al doparla es importante porque produce el colapso de la estructura magnética cicloidal que provoca mejoras en las propiedades magnéticas como el apareamiento de ferro-

magnetismo débil [17, 23]. Por otra parte, reducir la brecha energética mediante el dopaje de BFO [10] es conveniente porque de esta depende la actividad fotocatalítica [12]. También, se ha observado que al reducir el tamaño de partícula la respuesta magnética incrementa [12].

1.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de la concentración del dopaje con lantano en la estructura cristalina, brecha energética y morfología de nanopartículas de ferrita de bismuto.

1.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar el molde mesoporoso de dióxido de silicio, SBA-15
2. Realizar la caracterización estructural del molde mesoporoso SBA-15 mediante difracción de rayos X a bajos ángulos
3. Sintetizar nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano por el método Nanocasting
4. Realizar la caracterización estructural de las nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano dentro del molde mesoporoso mediante difracción de rayos X a altos y bajos ángulos
5. Remover el molde mesoporoso SBA-15 de las muestras de ferrita de bismuto dopada con lantano
6. Realizar la caracterización estructural de las nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano mediante difracción de rayos X a altos y bajos ángulos
7. Realizar el refinamiento Rietveld de los patrones de difracción a altos ángulos de las nanopartículas
8. Estudiar la morfología de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)

9. Realizar la caracterización óptica de las nanopartículas mediante espectroscopia UV-VIS
10. Utilizar el método Kubelka-Munk para hallar el gap energético

1.3. Alcance

En este trabajo se utiliza el método de nanocasting que involucra tres etapas. Para la primera, se sintetiza el molde mesoporoso ordenado de sílice SBA-15-100 mediante el método de templado suave según el procedimiento reportado por Deng et al. [24]. La segunda etapa involucra la síntesis de nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano a concentraciones: 3 %mol, 5 %mol, 10 %mol, 15 %mol y 20 %mol. Se emplea el procedimiento publicado por Cadenbach et. al [10] y se varían los parámetros de temperatura de evaporación y uso de molde, para estudiar su influencia en la pureza de la fase principal. La cantidad de reactivos necesarios para las síntesis de ferrita de bismuto dopada se realiza según los cálculos presentados por Tüysüz [25] y considerando que se llena el 10% de volumen de poro. Para la última etapa, se remueve el molde mesoporoso de las muestras mediante un proceso de lavado con solución de NaOH de acuerdo a lo presentado por Deng et al. [24].

La estructura y fases de las muestras son estudiadas mediante difracción de rayos X (DRX) a bajos y altos ángulos respectivamente. Se utiliza difracción de rayos X a bajos ángulos para caracterizar a las muestras durante las tres etapas y difracción de rayos X a altos ángulos para las muestras durante la segunda y tercera etapa de síntesis. A través del software DIFFRAC.EVA se realiza un análisis semicuantitativo para hallar la cristalinidad, el porcentaje y código (COD) de las fases presentes en la muestra. Los patrones de difracción obtenidos de las muestras al finalizar la etapa tres son refinados mediante el método de Rietveld utilizando el software se FullProf y el código de fase principal para cuantificar los parámetros estructurales de la etapa.

Para la caracterización morfológica se realizan medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras al finalizar la etapa tres. Para hallar la brecha energética de las muestras sintetizadas, se rea-

liza medidas de espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis) y se trabaja con el método Kubelka-Munk. Además, se encuentran parámetros óptimos de temperatura de evaporación y dopaje para obtener una mayor cristalinidad y disminuir el porcentaje de impurezas respectivamente.

1.4. Marco teórico

Los multiferroicos son materiales que presentan, de manera simultánea y en la misma fase, más de un parámetro de orden ferroico como ferromagnetismo, ferroelectricidad y ferroelasticidad. A diferencia de los piezoeléctricos y piezomagnéticos, los materiales que combinan ferroelectricidad y ferromagnetismo son menos comunes pero de gran interés porque su acoplamiento permite estudiar el efecto magnetoelectrico en el cual un campo eléctrico y un campo magnético son capaces de inducir o modificar la magnetización y la polarización respectivamente [26].

La ferrita de bismuto (BiFeO_3 , BFO) es considerada el primer material multiferroico moderno [26] presentando ferroelectricidad y antiferromagnetismo [1] a temperatura ambiente. Smolenskii en 1959 fue el primero en estudiar a la ferrita de bismuto [27] y Achenbach en 1976 logró preparar su fase pura al remover las fases indeseadas con ácido nítrico HNO_3 [28]. A inicios de los 2000, el interés en este material crece debido al artículo de Wang et al. en el cual se reportó una polarización espontánea en películas delgadas de BiFeO_3 en un orden de magnitud mayor a la observada previamente en material bulk [29]. Este artículo inspiró una gran cantidad de trabajos teóricos y experimentales sobre BFO.

Debido al interés de este compuesto en la física fundamental, se ha estudiado la naturaleza de su brecha energética (bandgap), polarización espontánea, gradiente de campo eléctrico [2], reorientación del eje de fácil imanación al reorientar la polarización ferroeléctrica [3], ferromagnetismo débil [4, 5], entre otros. Además, los nanomateriales basados en BFO presentan un gran potencial para aplicaciones en dispositivos ferroeléctricos de alta densidad como memorias no volátiles [6, 7], sensores [8], celdas solares [9], procesos de fotocatalisis [30] y espintrónica [11]. Este progreso se debe al desarrollo en la teoría de materiales y métodos de síntesis

[26].

La dificultad de sintetizar ferrita de bismuto en fase pura ha sido reportada [12] y para superarla se sugiere controlar las condiciones de síntesis para evitar la descomposición de la ferrita [31]. También, la sustitución de iones de bismuto y hierro con elementos de tierras raras y metales de transición respectivamente, ha demostrado estabilizar la fase pura [4, 15]. Por esta razón, en el presente trabajo se sintetiza ferrita de bismuto dopada con lantano a distintas concentraciones para estudiar su influencia en la reducción de fases secundarias o impurezas. Además, al dopar a la BFO se reportan cambios en los parámetros de orden ferroico [17], propiedades ópticas [15] y transiciones de fase estructurales [18]. Entonces, considerando el alcance de este trabajo, se realiza la síntesis, caracterización estructural y óptica de muestras de BFO dopada con lantano para estudiar la influencia de este elemento de tierra rara en la estructura cristalina y brecha energética, y para evaluar el potencial de este dopante para la estabilización de la fase pura.

En comparación a las cerámicas y películas delgadas de ferrita de bismuto, las nanoestructuras de BiFeO_3 presentan propiedades distintas como mayor magnetización, menor bandgap y efecto fotovoltaico más fuerte debido a que tienen mayor área superficial y variedad de morfologías [12, 1]. Por esto, en la actualidad aún se discuten métodos de síntesis que permitan controlar el tamaño y morfología de las nanoestructuras de este compuesto. El método de nanocasting o templado duro es una técnica ideal para este propósito porque permite el crecimiento controlado de nanopartículas monodispersas o de nanohilos. Por tal antecedente, en este trabajo se empleará esta técnica para sintetizar nanopartículas de ferrita de bismuto y se realiza la caracterización morfológica de estas.

1.4.1. Nanocasting

El nanocasting es un método de síntesis, también llamado método de templado duro, que se relaciona con el proceso de casting a escala macroscópica en el cual el vacío de un molde rígido (figura 1.1-izquierda) es llenado con uno o varios materiales. Cuando estos solidifican, el molde es removido para obtener una réplica negativa de la estructura hueca

(figura 1.1-derecha) [32]. Este procedimiento se denomina “nanocasting” cuando el tamaño del vacío y el espesor de las paredes del molde es del orden de nanómetros [24, 32, 33].

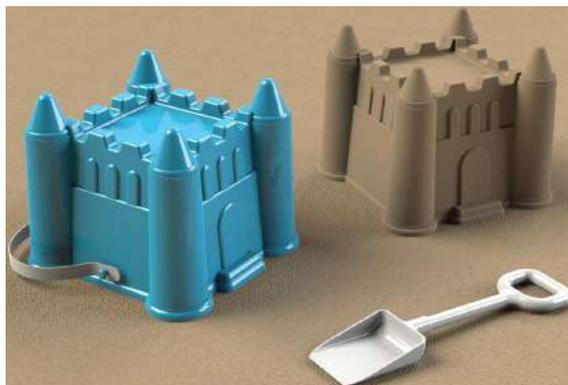


Figura 1.1: Casting a escala macroscópica [34].

La síntesis de nanoestructuras por este método comprende tres pasos principales: i) preparación del molde que generalmente, es un material inorgánico mesoporoso ordenado (figura 1.2-izquierda), ii) impregnación de los poros con precursores del compuesto objetivo y su conversión a un sólido (figura 1.2-centro) y iii) remoción del molde para la obtención de una réplica (figura 1.2-derecha) [32].

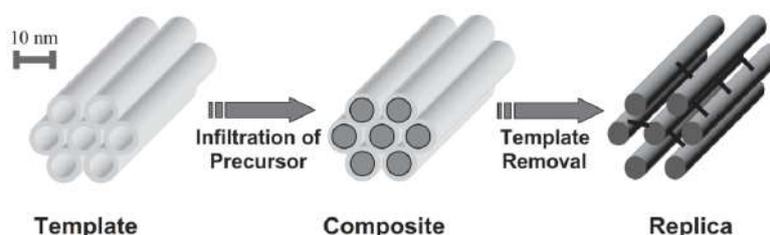


Figura 1.2: Esquema del nanocasting o método de templado duro [32].

Preparación del molde

La fabricación del molde es importante en este método porque su morfología y propiedades influirán en la morfología, parámetros estructurales y propiedades de los materiales porosos replicados [24, 32].

Los sólidos inorgánicos porosos ordenados como zeolitas, membranas de aluminio, sílice mesoporosa ordenada y carbón mesoporoso ordenado son ampliamente usados como molde en la nanoescala [32]. Uno de los

moldes más versátiles es el óxido de silicio, SiO_2 , o sílice mesoporosa ordenada, pues se lo puede preparar en formas diversas como esferas, varilla o fibras [32]. Entre los diferentes moldes se encuentran [24]:

- MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41) compuesto de aluminosilicato mesoporoso ordenado con simetría hexagonal bidimensional $p6mm$ y poros de diámetro entre 1.5 y 3.5 nm (figura 1.3-izquierda)
- KIT-6 (Korea Advanced Institute of Science and Technology - 6) compuesto por sílice mesoporosa de estructura cúbica con simetría $Ia\bar{3}d$ tridimensional, poros de diámetro entre 4.0 y 12.0 nm y microporos interconectados (figura 1.3-centro)
- SBA-15 (Santa Barbara Amorphous type materials - 15) formado por sílice mesoporosa ordenada con simetría hexagonal bidimensional $p6mm$, poros de diámetro entre 6.0 y 10.0 nm y microporos interconectados (figura 1.3-derecha) y un ancho mayor de las paredes entre los canales del poro en comparación con el molde MCM-41



Figura 1.3: Moldes de diferente estructura y arreglo de mesoporos [35].

Entre las ventajas de emplear el molde de sílice se encuentran su estabilidad térmica y química al ser inerte a metales de transición bajo temperaturas relativamente altas. Estas propiedades confinan el crecimiento del material deseado dentro de los poros y permite sintetizar nanopartículas mesoporosas con forma controlada. Sin embargo, el uso de sílice como molde es limitado porque se remueve bajo condiciones altamente alcalinas o con ácido fluorhídrico HF que no suelen ser compatibles con diferentes óxidos ya que también son atraídos por estos agentes [32]. El molde de sílice mesoporosa ordenada SBA-15 es usualmente sintetizado

por el método de templado suave (figura 1.4). Comúnmente para este molde, se usa el bloque de copolímeros (Poli(etilenglicol) - poli(propilenglicol) - poli(etilenglicol)) o P123 como agente director de estructura y TEOS como fuente de sílice [24]. Una solución acuosa con precursores de sílice es añadida a una solución homogénea que contiene un surfactante [24].

Después, se añade tetraetilo ortosilicato o *TEOS*. La interacción de oligómeros de iones de silicato y el surfactante resulta en micelas en forma de varilla o *rod-like*. El empaquetamiento de estas micelas cubiertas con sílice produce la fase hexagonal. La hidrólisis y polimerización de TEOS ocurre para formar las paredes de sílice. Tras la precipitación, el sólido se recolecta mediante filtración y es lavado con agua desionizada. Finalmente, el surfactante se remueve mediante calcinación [32, 24].

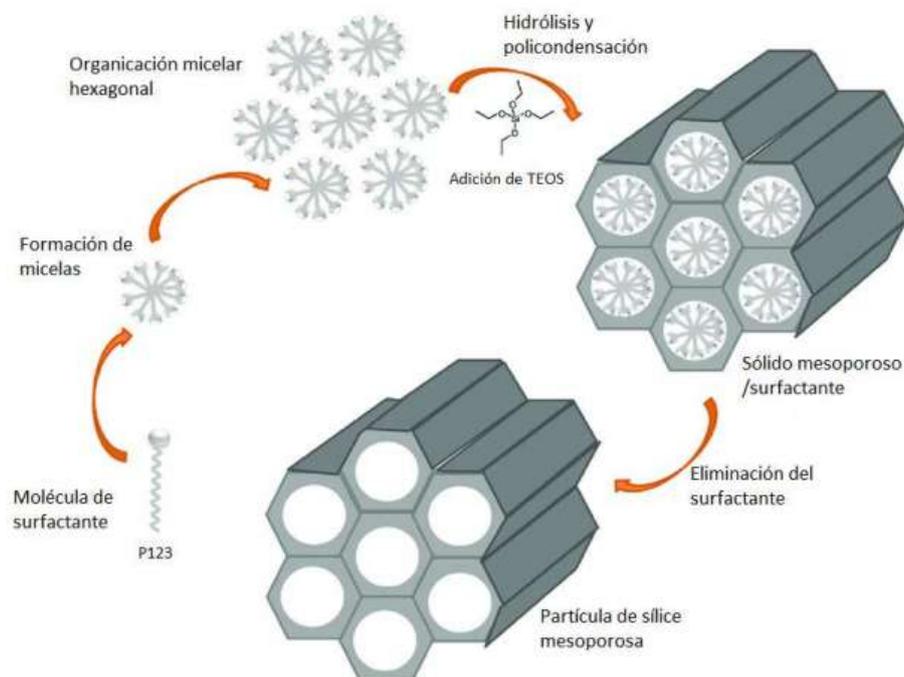


Figura 1.4: Esquema de la síntesis del molde mesoporoso ordenado de sílice [32].

La porosidad complementaria resultante es cercana al 30 % del volumen total del poro. Adicionalmente, es posible ajustar la morfología de esta porosidad secundaria al cambiar las condiciones de síntesis [36]. Incluso, la simetría, tamaño del poro y ancho de la pared de la sílice se controla fácilmente al ajustar las condiciones experimentales como condiciones hidrotermales, especie del surfactante y agentes directores de estructura [24, 37].

Muestra	Temperatura de envejecimiento (°C)	Volumen total del poro (cm³/g)
SBA-15-40	40	0.597
SBA-15-60	60	0.622
SBA-15-80	80	0.693
SBA-15-100	100	0.930

Tabla 1.1: Parámetros estructurales de muestras de SBA-15 preparadas a diferentes temperaturas en el tratamiento hidrotermal [24].

Impregnación del molde y conversión al compuesto objetivo

El siguiente paso del método de nanocasting consiste en impregnar (llenar total o parcialmente) los mesoporos ordenados del molde de sílice con precursores del material objetivo de la síntesis. Los precursores deben ser gaseosos, altamente solubles o líquidos para que logren infiltrarse en los canales [32]. A diferencia de métodos de síntesis como el proceso sol-gel, en el método de templado duro existen más opciones de precursores como cloruros metálicos, nitratos metálicos, acetatos metálicos, complejos organometálicos y otros [33].

Generalmente, una solución es preparada al disolver los precursores en solventes como ácido nítrico (figura 1.5-izquierda) y luego es transportada al interior de los canales mesoporosos del molde de sílice debido a la capilaridad, que es la fuerza que impulsa el movimiento de los precursores hacia los poros (figura 1.5-centro). Dependiendo del tipo e intensidad de interacción entre las paredes del molde de sílice y los precursores, estos pueden adherirse en el interior de los mesoporos, bloquear los canales o mantenerse fuera de los mesoporos [33]. Las interacciones entre las paredes de sílice y los precursores están determinados por varios factores [33]:

- Puentes de hidrógeno: En las paredes de sílice, debido a su naturaleza amorfa, hay grupos hidroxilos (Si-OH) y los puentes de hidrógeno pueden formarse entre átomos de hidrógeno y átomos electronegativos como los oxígenos de los precursores. La formación de estos enlaces resulta en una mejor impregnación de los precursores.
- Enlaces de coordinación: Los grupos hidroxilos también son buenos ligandos para la producción de “complejos” (complexes) con los iones

metálicos de los precursores. Al mejorar la función de coordinación, el porcentaje de llenado de poro de los precursores incrementa.

- **Interacción coulombiana:** Debido a la naturaleza amorfa de las paredes de sílice, hay una cantidad abundante de aniones de oxígeno distribuidos en su superficie. Cuando la impregnación está en proceso, las interacciones coulombianas entre las paredes de sílice y los precursores inorgánicos influirán en el porcentaje de llenado de poro.
- **Fuerzas de Van der Waals:** Esta fuerza es de gran importancia para la migración de iones metálicos de los precursores en la superficie de los canales mesoporosos. La migración durante el proceso de impregnación debe ser continua para que los precursores sean completamente transferidos al interior de los mesoporos. Además, tal migración es la fuerza conductora para enlazar nanopartículas en una etapa de templado posterior. Una adecuada selección de precursores puede elevar las fuerzas de Van der Waals, con lo cual se favorece un llenado completo de los canales [33].

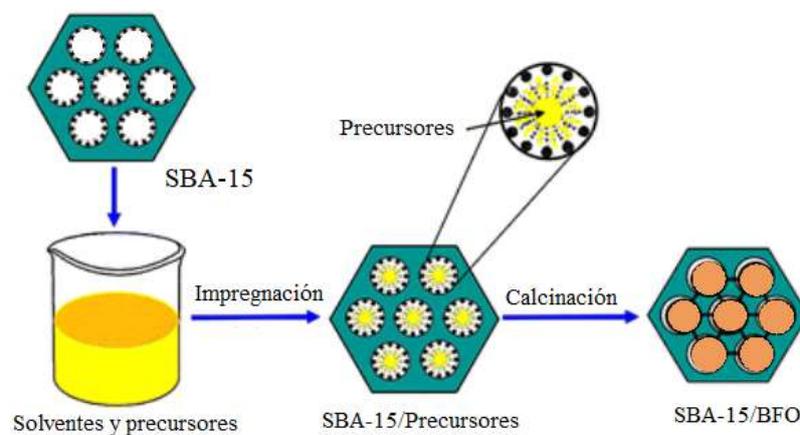


Figura 1.5: Esquema del segundo paso del nanocasting o método de templado duro: Impregnación del molde mesoporoso y conversión al material objetivo [38].

Luego del proceso de agitación, el solvente de la solución de precursores impregnados en el molde es evaporado consiguiendo que los mesoporos se encuentren total o parcialmente llenos [33]. Al variar el porcentaje de llenado de los precursores en los poros, la estructura del material resultante puede variar. A bajos porcentajes se formarán nanopartículas

y a altos porcentajes se tendrán arreglos ordenados como nanovarilas o nanohilos [33, 39, 32]. Además, es posible controlar la composición del material deseado al ajustar la cantidad de precursores empleada [24].

Posteriormente, los precursores son descompuestos y convertidos en el material objetivo sólido mediante un tratamiento térmico (calcinación) (figura 1.5-derecha). Los precursores no reaccionan químicamente con el molde de sílice debido a la estabilidad química de este. Los productos secundarios en general, se retiran de los canales en fase gaseosa. Finalmente, las nanoestructuras resultantes crecen por las interconexiones entre cada nanocrystal confinado a crecer en el interior de los mesoporos [32, 24, 33].

Remoción del molde

El último paso del método de nanocasting consiste en remover el molde para obtener una réplica negativa formada por el material objetivo de la síntesis (figura 1.6) [24, 33]. El molde debe removerse fácil y completamente para que los nanomateriales puedan mantener completamente las topologías de los moldes y lograr réplicas mesoestructuradas [33]. Esto se logra mediante métodos químicos como lavado con diferentes agentes o combustión [32].

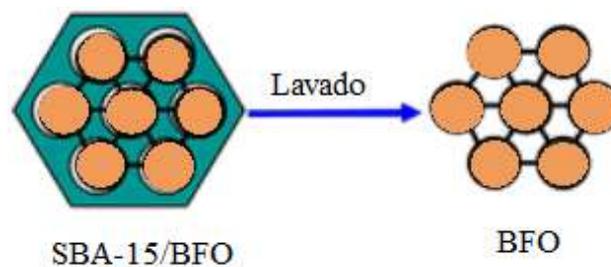


Figura 1.6: Esquema del último paso del nanocasting o método de templado duro: Remoción del molde mesoporoso [38].

Los moldes de sílice usualmente son removidos al disolverlos en soluciones de hidróxido de sodio NaOH o ácido fluorhídrico HF. Por tanto, es importante que los materiales que componen la réplica sean estables con respecto a estos agentes químicos. Cuando la sílice mesoporosa es disuelta, los nanocristales han formado una réplica negativa del molde

resultando en estructuras como nanopartículas, nanovarillas o nanohilos [33].

Es por esto que el nanocasting es un método de síntesis de gran utilidad para obtener materiales difíciles de preparar mediante procesos convencionales [32]. En comparación con métodos como el de templado suave, el método de templado duro es ventajoso para preparar mesoestructuras rígidas con alta cristalinidad.

1.4.2. Estructura cristalina de la ferrita de bismuto (BiFeO_3 , BFO)

La ferrita de bismuto tiene estructura de perovskita ABO_3 con distorsión romboédrica descrita por el grupo espacial $R3c$ con parámetro de red $a = 5.63 \text{ \AA}$, y el ángulo romboédrico de $\alpha = 89.45^\circ$ a temperatura ambiente [12]. En esta estructura, los iones de hierro Fe^{3+} en el sitio B, se encuentran rodeados por seis iones de oxígeno O^{2-} formando octaedros de FeO_6 . Entre estos, se encuentran iones de bismuto Bi^{3+} en el sitio A (figura 1.7).

La hibridación entre el par solitario de Bi^{3+} (orbital $6s$) y O^{2-} (orbital $2p$) resulta en un desplazamiento de los cationes Bi^{3+} de las posiciones centrosimétricas que induce una polarización ferroeléctrica a lo largo de la dirección [111]. El plano antiferromagnético (tipo-G) perpendicular a la dirección de la polarización proviene de los cationes Fe^{3+} . La dirección del espín del plano antiferromagnético es modulado espacialmente para formar un cicloide con periodo de 62 nm [12]. La sustitución de los iones Bi^{3+} y Fe^{3+} por otros elementos en el sitio A y B respectivamente, afecta a las propiedades físicas y estructurales de la BFO. Cuando el radio iónico y electronegatividad de los dopantes es similar a la de Bi^{3+} , los dopantes tienden a ocupar el sitio A reemplazando a Bi^{3+} . Entonces, un gran número de trabajos han puesto atención en la sustitución por elementos lantánidos de tierras raras que tienen el radio iónico similar como La, Sm y Dy [12]. La conducción electrónica se verá afectada por el enlace químico entre iones de Fe^{3+} y O^{2-} . En el dopaje en el sitio A, la sustitución por iones de menor radio iónico reduce el ángulo de enlace Fe-O-Fe.

Dado que la mayoría de radios en el sitio A son más pequeños que el de

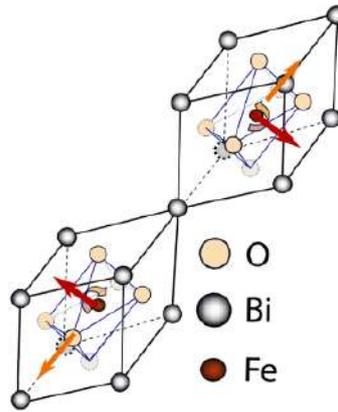


Figura 1.7: Estructura de BiFeO_3 : perovskita con distorsión romboédrica [40].

Bi^{3+} , los iones más pequeños no pueden llenar por completo el espacio vacío entre los octaedros FeO_6 e inducen mayor deformación entre los octaedros de oxígeno. Como resultado, las sustituciones inducen cambios de fase estructurales. Una transición estructural de fase romboédrica a fase ortorrómbica ha sido reportada en estudios de ferrita de bismuto dopada con tierras raras como Sm, Nd, Ho y Er [12].

Por otro lado, cuando el tamaño iónico y electronegatividad de los iones de metales de transición como Mn y Ti es similar a la de Fe^{3+} , estos tienden a ocupar los sitios B reemplazando el catión Fe^{3+} [12]. Debido a que el estado del orbital d de los iones de Fe^{3+} influye en la banda de conducción de la ferrita de bismuto, la sustitución en el sitio B tiende a modificar las propiedades físicas al cambiar la estructura electrónica cerca del nivel de Fermi [17].

Dado que en este trabajo se dopará a la ferrita de bismuto en el sitio A con La, en la tabla 1.2 se presenta una revisión bibliográfica de nanoestructuras de BFO dopada en el sitio con elementos elementos de tierras raras y bario. La motivación de estos estudios es mejorar las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de BiFeO_3 . Se observa una tendencia a reducir los valores de parámetros de red a medida que incrementa el dopaje, con excepción de las muestras de lantano sintetizadas por el método hidrotermal [41]. Para la mayoría de métodos de síntesis, la estructura de la BFO es romboédrica de grupo espacial R3c. En el caso de las muestras dopadas con bario y sintetizadas por el método sol-gel, se evidencia una transición estructural de fase romboédrica a tetragonal [42].

Dopante	Concen- tración dopante x	Método de síntesis	Morfología	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de red			Interés de investigación	Ref.
						a_R [Å]	α_R [°]	a_P [Å]		
Ba	0	Molten solid-state	Partículas cúbicas o rectangulares	Romboédrica	R3c	-	-	-	Reducir la corriente de fuga y mejorar magnetización.	[31]
	0.05					5.6308	59.4323	4.9948		
	0.10					-	-	-		
	0.15					-	-	-		
	0.20					5.6177	60.0048	5.0050		
-2* Ba	0	Método sol-gel	Aglomeraciones de partículas redondas	-2* Romboédrica	-2* R3c	a_{hex} [Å]	c_{hex} [Å]	Reducir el tamaño de partículas y mejorar propiedades eléctricas y magnéticas.	-2* [20]	
	0.10					5.5859	13.811			
Ba	0.05	Método sol-gel	Aglomeraciones de partículas con forma irregular	Romboédrica	-	a [Å]	c [Å]	Mejorar propiedades dieléctricas y magnéticas.	[42]	
	0.10					5.64387	13.69272			
	0.15					5.63859	13.70418			
	0.20					5.64283	13.73763			
	0.25					2.81597	3.98477			
	0.30					2.8288	3.99492			
La	0.1	Técnica de sol-gel	-	Romboédrica	-	5.500	13.980	Reducir la corriente de fuga y aumentar magnetización.	[43]	
	0.2					5.495	13.975			
	0.3					5.489	13.768			
La	0.05	Metodo Pechini	Aglomeraciones de partículas con forma irregular	Romboédrica	R3c	a [Å]	c [Å]	Estudiar la influencia del dopaje en el tamaño de partícula, estructura cristalina y permitividad eléctrica.	[19]	
	0.10					5.5769	13.8419			
	0.15					5.5761	13.8266			
La	0	Método hidrotermal	Cilindros Nanovarillas	Romboédrica	R3c	-	-	Mejorar propiedades magnéticas.	[44]	
	0.05					-	-			
La	0	Método hidrotermal	Aglomeraciones esferoidales de partículas	Romboédrica	R3c	a [Å]	c [Å]	Incrementar la constante dieléctrica y mejorar el momento magnético.	[41]	
	0.1					5.58	13.87			
	0.1					5.59	13.92			
	0.2					5.63	13.99			
	0.3					5.65	14.02			
Y	0.05	Ruta sol-gel seguida por autocombustión	Aglomeraciones de partículas redondas	-	-	5.6011	13.6472	Mejorar propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.	[45]	
	0.15					5.6019	13.6429			
	0.15					5.5942	13.6386			

Tabla 1.2: Revisión bibliográfica de nanoestructuras de BiFeO₃ dopada en el sitio A.

Con respecto a la morfología de las muestras, la mayoría presenta partículas cúbicas o de forma irregular a escala nanométrica en aglomeraciones micrométricas esferoidales o de forma irregular. Es importante señalar que en las fuentes revisadas, las muestras sintetizadas por los distintos métodos no reportan "nanopartículas". Para este trabajo, se utiliza el término "nanopartículas" para referirse a partículas a escala nanométrica (menores a 100 nm) redondas y monodispersas y se espera obtenerlas mediante el método de nanocasting debido a que se puede controlar su crecimiento dentro de los mesoporos del molde.

1.4.3. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es un fenómeno físico en el cual un haz de luz de longitud de onda entre 1 pm y 10 nm es dispersado por la materia de forma coherente a ciertos ángulos de incidencia. La condición para que ocurra difracción fue formulada por W. L. Bragg y es conocida como Ley de Bragg (ecuación 1.1) [46].

Se asume un haz monocromático y perfectamente paralelo de rayos X de longitud de onda λ (comparable a las separaciones interatómicas) que incide sobre una muestra cristalina a un ángulo θ , formado entre el haz incidente y los planos del cristal (figura 1.8) [46]. Cada átomo actúa como una fuente de radiación dispersiva, por tanto, el haz abandona la muestra en un ángulo θ [47, 46]. Los rayos dispersados por átomos en distintos planos (plano A y B de la figura 1.8) interfieren de manera constructiva cuando su diferencia de camino óptico de valor $2d\text{sen}\theta$ (distancia en rojo de la figura 1.8) sea igual a un valor n múltiplo de longitudes de onda del haz incidente [46].

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

Para cada arreglo atómico, los ángulos que cumplen esta condición selectiva son llamados ángulos de Bragg. Los rayos dispersados por la muestra a estos ángulos están completamente en fase y al interferir forman el haz difractado. En valores distintos de θ , los haces dispersados están fuera de fase o interfieren destructivamente [46]. Por tanto, la difracción de rayos X es utilizada como un método no destructivo para identificar las características físicas y químicas de materiales. Por ejemplo, es útil para determinar el tipo de fases presentes en la muestra y su cuantificación, la celda unitaria cristalográfica, la estructura cristalina, el tamaño del cristal, la textura cristalográfica, entre otros [48].

La distancia entre planos (d , d_{hkl}) de los cristales se relaciona con los parámetros de red a , b , c , α , β y γ mediante trigonometría. Para una celda unitaria romboédrica ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma$) con la cual frecuentemente se presentan los parámetros de red la BFO, se obtiene la expresión 1.2 [47].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)} \quad (1.2)$$

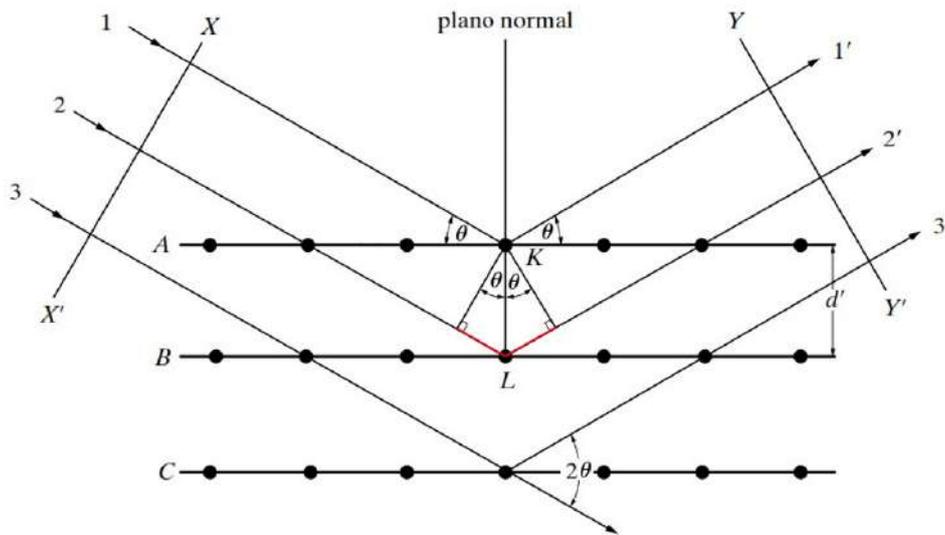


Figura 1.8: Representación gráfica de la sección de un cristal en la que sus átomos se encuentran en planos paralelos y separados por una distancia d . Los rayos X inciden sobre el cristal en un ángulo θ y los átomos los dispersan en el mismo ángulo. También se aprecian los frentes de onda XX' y YY' de los haces incidente y dispersado respectivamente [46].

Las ecuaciones 1.1 y 1.2 [47] indican que los posibles ángulos en los que hay difracción ($2\theta_{hkl}$) para cualquier patrón de difracción dependen únicamente en el tamaño y la forma de la celda unitaria [47].

Para un monocristal, se obtienen los haces de intensidad difractada en una dirección específica cuando la Ley de Bragg es satisfecha. Para un material policristalino, la orientación aleatoria de los cristalitos significa que estos haces son promediados en conos concéntricos. En un experimento de difracción de muestras en polvo, un detector escanea a través de estos conos para producir un diagrama de intensidad difractada versus frente a los ángulos 2θ : un patrón de difracción de muestra en polvo. Para los análisis de datos, los patrones son normalmente tratados como series de valores de intensidades $y_{obs,i}$ a N pasos discretos de 2θ [47].

La intensidad I_{hkl} de cada reflexión hkl es determinada por la identidad y posición de los átomos dentro de la celda unitaria a través del factor de estructura F_{hkl} (ecuación 1.3) [47]. x_j , y_j y z_j son valores fraccionarios que corresponden a las coordenadas atómicas del átomo j y f_j describe el factor de dispersión del átomo j como una función de $\sin\theta/\lambda$. El término t_j toma en cuenta el hecho de que los átomos vibran alrededor de su posición promedio en muestras reales, con lo cual decrecen las intensidades

I_{hkl} [47].

$$F_{hkl} = \sum_j t_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1.3)$$

Una corrección isotrópica para este término es $t_j = \exp (- B \sin^2 \theta / \lambda^2)$, donde el parámetro de desplazamiento atómico B ("factor de temperatura." "factor de Debye-Waller") es expresado como $B=8\pi^2 u$ y u es la raíz cuadrática media del desplazamiento atómico [47].

Es importante mencionar que este parámetro es pobremente determinado a partir de datos experimentales de rayos X en muestras de polvo, en un rango corto de 2θ , B se correlaciona altamente con el factor de escala global y puede ser fuertemente afectado por factores como la absorción de la muestra y cualquier superficie áspera en una geometría de reflexión experimental [47].

Para un experimento de difracción de muestra en polvo, varios factores usualmente aparecen en la constante de proporcionalidad entre $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$: un factor de escala global, factores que describen la geometría de difracción llamado factor de polarización de Lorentz, y la multiplicidad de reflexión m (ecuación 1.4) [47].

$$I_{hkl} = scale \times LP \times m \times |F_{hkl}|^2 \quad (1.4)$$

En un experimento real de difracción, cada reflexión hkl es observada sobre un pequeño rango de valores de 2θ resultando en un pico de ancho finito. La forma del pico es causada por una convolución de efectos debido a la fuente de radiación, los componentes del difractómetro y la muestra. Para la forma del pico se presenta una aproximación experimental en la que un pico es descrito analíticamente por la combinación de una función Gaussiana y una función Lorentziana llamada función pseudo-Voigt [47].

Adicionalmente, la forma de los picos contiene información con respecto al tamaño del cristal el cual aumenta cuando el ancho del pico disminuye. A pesar de que el ensanchamiento del pico puede tener otros orígenes, es posible estimar el tamaño de la partícula D usando la ecuación de Scherrer (ecuación 1.5) y asumiendo que es simétrica [36]. κ es la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente, β es el ancho del pico a media altura y θ el ángulo de difracción de Bragg.

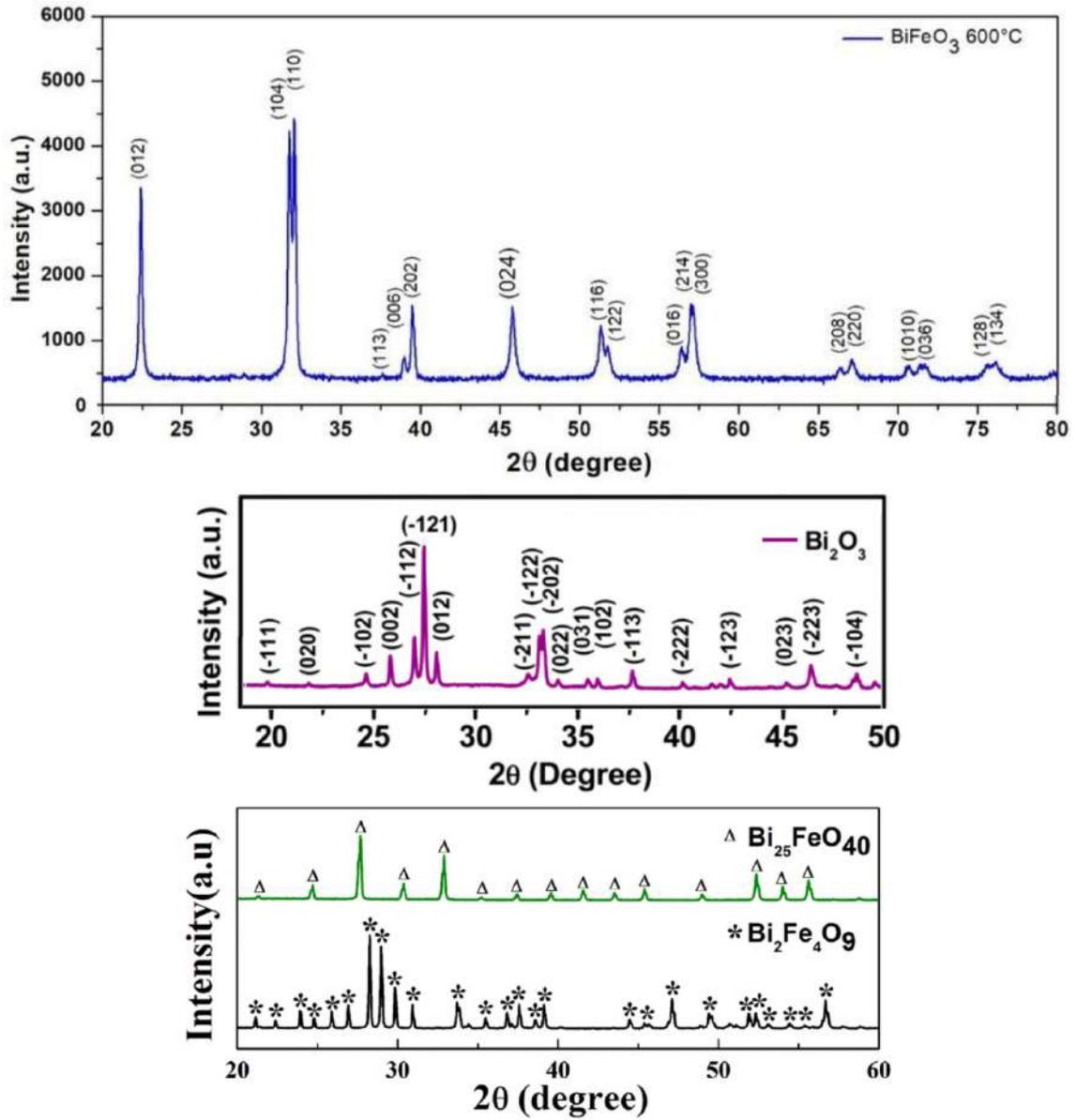


Figura 1.9: Patrones de difracción experimentales de BiFeO₃ [49], Bi₂O₃ [50], Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₅FeO₄₀ [51].

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1.5)$$

En la figura 1.9, se encuentran patrones de difracción experimentales de los compuestos que serán relevantes para este trabajo. En la parte superior se encuentra el difractograma de la ferrita de bismuto (BiFeO₃, BFO) [49] que es la fase objetivo. Los patrones de Bi₂O₃ [50], Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₅FeO₄₀ [51] son fases no deseadas en la muestra, también llamadas impurezas o fases parásitas. La intensidad de estas fases en la muestra

dependerá del porcentaje de impurezas en esta.

Difracción de rayos X a bajos ángulos (SAXRD, "Small-angle X-ray diffraction")

La interferencia constructiva de rayos X dispersados por arreglos ordenados de átomos y moléculas picos de difracción resulta en picos de difracción intensos. Las fluctuaciones en la densidad electrónica en distancias del orden de 100 Å o mayores pueden ser lo suficientemente grandes para producir intensidades de rayos X apreciables a ángulos $2\theta < 5^\circ$. Estas variaciones se pueden deber a la diferencias de densidad, diferencias de composición o ambas. Las estructuras largas y periódicas pueden producir picos de intensidad en la región de bajos ángulos [46].

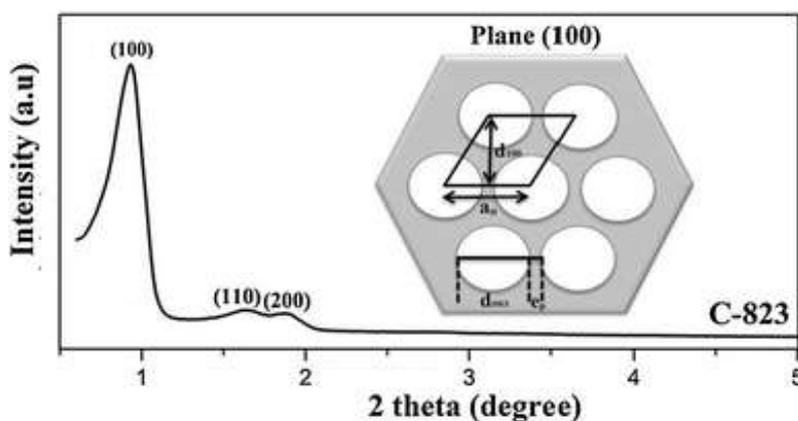


Figura 1.10: Patrón de difracción experimental a bajos ángulos del molde mesoporoso SBA-15 calcinado a 823 K. d_{100} es la distancia interplanar del plano (100), a_0 es la distancia entre los centros de dos poros adyacentes, d_{DRX} el diámetro de poro y e_p el ancho de la pared entre dos poros adyacentes [52].

La distribución angular y cantidad de intensidad dispersada también provee información como el tamaño de partículas pequeñas o de su área superficial por unidad de volumen, ya sea que la muestra o partículas sean cristalinas o amorfas [46].

Un patrón de difracción de materiales mesoporosos ordenados presenta intensidades características en la región de bajos ángulos, resultando en un indicador de la estructura del material. Esta técnica es una descripción cualitativa del tipo de estructura con lo cual se desconoce el ancho de las paredes de la muestra [36]. Por ejemplo, los difractogra-

mas de una estructura hexagonal bidimensional contiene los picos (100), (110) y (200) en el rango de bajos ángulos [36]. En el difractograma (figura 1.10) del molde mesoporoso SBA-15 que se utiliza en este trabajo para la síntesis de nanoestructuras dopadas con BFO y BLFO por el método de nanocasting, se observan los picos correspondientes a este arreglo hexagonal con mesoporos [52].

1.4.4. Método de Rietveld

El solapamiento de picos independientes en un patrón de difracción resulta en una pérdida de información de la muestra. Al usar la intensidad total de los picos solapados en el refinamiento estructural por mínimos-cuadrados, conlleva a la pérdida de toda la información que usualmente es contenida en el perfil detallado de estos picos compuestos [53]. El método de Rietveld propone usar el perfil de intensidad en lugar de intensidades independientes en el proceso de refinamiento, para extraer la máxima cantidad de información contenida en el patrón de difracción [53]. Debido a este método, el problema intrínseco del sistemático y accidental solapamiento de picos es superado [48].

El Método de Rietveld es un procedimiento de refinamiento estructural mediante minimización compleja en el que se modifica un modelo preconcebido con conocimiento previo. Los parámetros iniciales deben ser cercanos a los finales y la secuencia en la cual se refinan los parámetros debe ser estudiada. Se trabaja con el patrón de difracción completo refinando varios parámetros. El objetivo del método es extraer la mayor información posible de un patrón de difracción [48].

En este método, se discuten varias propiedades inherentes y problemas como la forma del pico, ancho del pico (FWHM, "full width at half maximum"), orientación preferida y método del cálculo. A cada posición $2\theta_i$ se tiene el número de cuentas Y_i . El background del patrón de difracción es evaluado gráficamente a posiciones diferentes y usado para obtener, mediante interpolación lineal, correcciones de background B_i para cada intensidad Y_i . Para la intensidad corregida $y_i=Y_i-B_i$ se asigna un peso estadístico $W_i=1/[\sigma_Y^2 Y_i+\sigma_B^2 B_i]$. Debido a que B_i se obtiene gráficamente, su varianza se desconoce y arbitrariamente se le asigna el valor de cero. La varianza de Y_i estadísticamente es igual a Y_i , por lo que $W_i=1/Y_i$ [53].

Forma del pico

El perfil de un pico de difracción resuelto depende de dos parámetros intrínsecos. Un parámetro instrumental que incluye la distribución espectral y las funciones de transmisión de las ranuras, y la contribución de la muestra determinada por la estructura cristalina y la cristalinidad de la muestra [53]. Las convoluciones de estas contribuciones con el difractograma resultan en un perfil de pico modelado usualmente mediante una función Pseudo-Voigt, que es la suma de una Lorentziana y Gaussiana [48].

Ancho del pico (FWHM, "full width at half maximum")

El ancho del pico, usualmente descrito como "ancho del pico a media altura", es una función que depende del ángulo de difracción $2\theta_k$ y de parámetros de ancho de pico U , V y W que se refinan por el método de Rietveld y fue formulada por Caglioti, Paoletti y Ricci en 1958 (ecuación 1.6) [48]. Esta fórmula toma en cuenta el ensanchamiento del pico resultante por el tamaño de la partícula [53]. Los valores iniciales de los parámetros son encontrados gráficamente al medir el ancho de pico a media altura de picos individuales del difractograma y encontrando un ajuste de mínimos cuadrados de esas cantidades mediante la expresión 1.6.

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (1.6)$$

Orientación preferida

La orientación preferida se basa en la desviación de la distribución aleatoria de los cristales de igual tamaño que afecta las intensidades medidas en el patrón de difracción [48]. Los cristales planos tienden a alinear sus ejes normales a lo largo del eje del portamuestras cilíndrico [53]. Durante el refinamiento, las intensidades son calculadas mediante la ecuación 1.8, donde $P(\alpha)$ es un parámetro que corrige la orientación preferida. Para la corrección se han propuestos tres fórmulas. Gaussiana $P(\alpha) = \exp(-G\alpha^2)$, exponencial $P(\alpha) = \exp[G(\pi/2 - \alpha^2)]$ y Dollase $P(\alpha) = (G^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta / G)^{-3/2}$.

$$I_{corr} = I_{obs}P(\alpha) \quad (1.7)$$

Método del cálculo

La base para el refinamiento son los valores numéricos de las intensidades y_i en cada uno de los pasos igualmente espaciados a lo largo del eje del ángulo de dispersión 2θ con incrementos $\Delta(2\theta)$, usualmente en el rango 0.01° a 0.05° . El ajuste objetivo es el mejor ajuste de mínimos cuadrados de todos los puntos y_i simultáneamente. Generalmente, la cantidad minimizada es: [48].

$$S = \sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 \quad (1.8)$$

La sumatoria se realiza sobre todos los datos experimentales. El cálculo de mínimos cuadrados contiene un considerable número de parámetros. La gran cantidad de parámetros representa una dificultad porque no pueden refinarse al mismo tiempo, por lo que se recomienda dividir los parámetros en grupos. Los parámetros pueden ser divididos en parámetros experimentales, parámetros de la celda unitaria y simetría cristalográfica, y los parámetros estructurales [48].

1.4.5. Espectroscopia UV-Visible

La brecha energética de un semiconductor es la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción [54]. En 1966 Tauc propuso un método para estimar la brecha energética de semiconductores amorfos empleando espectroscopia óptica de absorción UV-Visible [55]. En el método de Tauc se asume que el coeficiente de absorción α depende de la energía según la ecuación 1.9. Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de la banda prohibida y B es una constante. γ es un factor que depende del tipo de transiciones electrónicas, con $\gamma = 1/2$ para transiciones indirectas y con $\gamma = 2$ para transiciones directas [56].

$$(\alpha \cdot h\nu)^{(1/\gamma)} = B(h\nu - E_g) \quad (1.9)$$

La banda energética se puede determinar a partir de espectros de reflectancia difusa. En 1931, P. Kubelka y F. Munk plantearon que el espectro de reflectancia puede ser transformado a un espectro de absorción al aplicar la función Kubelka-Munk (ecuación 1.10) [57]. Donde $R_\infty = R_{muestra}/R_{background}$. Reemplazando 1.10 en 1.9, se obtiene la expresión 1.11.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (1.10)$$

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{(1/\gamma)} = B(h\nu - E_g) \quad (1.11)$$

La región lineal de la figura 1.11-izquierda expone un incremento de

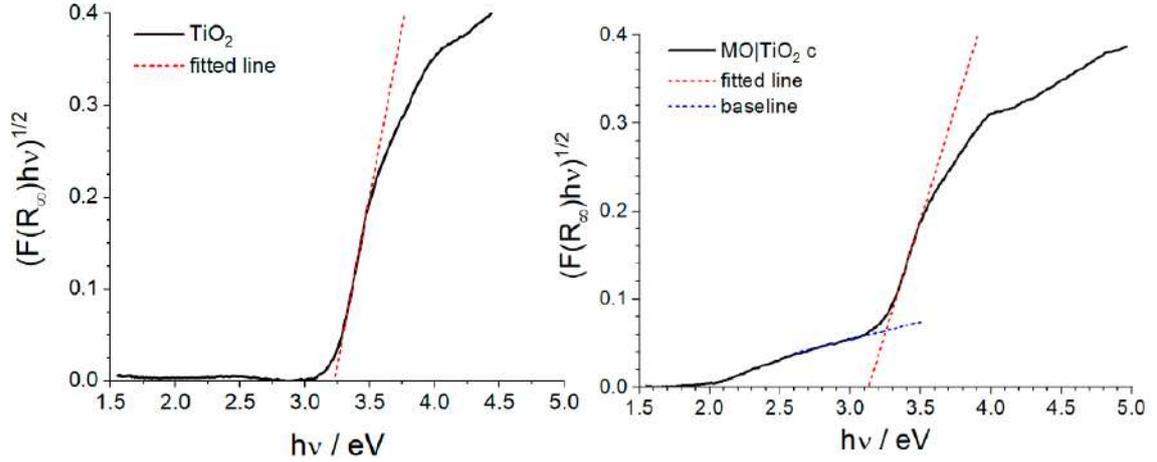


Figura 1.11: Espectro de reflectancia transformado de acuerdo a la ecuación 1.11 en función de la energía del fotón para: TiO_2 (izquierda) y MO|TiO_2 (derecha) [57].

la luz absorbida cuando la energía incrementa. El punto de intersección del ajuste lineal del espectro con el eje x ofrece un estimado del valor de la brecha energética [57]. En la figura 1.11-derecha, la estimación de la banda prohibida es el punto de intersección entre los ajustes de la región lineal y el ajuste lineal del baseline.

1.4.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM, "Transmission Electron Microscopy")

La microscopía electrónica de transmisión es un método para determinar análisis químicos y cristalográficos de precipitados en el orden de micrómetros u ordenes más pequeños y de otras microestructuras. Esta técnica se utiliza para obtener imágenes de una sección plana del espacio recíproco o adquirir imágenes de la muestra [46]. En comparación con la resolución de un microscopio, la resolución de las imágenes obtenidas mediante TEM es mayor debido a la menor longitud de onda de De Broglie de los electrones [58].

La base del funcionamiento de este microscopio es la interacción de electrones con otros electrones y campos magnéticos. Los electrones en un campo eléctrico \vec{E} y un campo magnético \vec{H} experimentan la fuerza de Lorentz \vec{F} según la ecuación 1.12, donde e denota la carga y \vec{v} es la velocidad del electrón [46].

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{H}) \quad (1.12)$$

Al combinar esta expresión con la segunda ley de Newton $\vec{F} = m\vec{a} = md^2\vec{x}/dt^2$ donde t es el tiempo, m la masa, \vec{a} el vector aceleración y \vec{x} la posición del electrón, se obtiene un resultado para la óptica de la partícula [46]. En la microscopía electrónica de transmisión, la interacción del campo eléctrico \vec{E} aplica a la pistola de electrones donde los electrones producidos por el filamento son acelerados a la energía a ser usada en el microscopio. El término que describe el campo magnético \vec{H} gobierna la operación de los lentes del microscopio [46].

En las figuras 1.12 y 1.13, se encuentran las microscopías electrónicas de transmisión que serán relevantes para este trabajo. En 1.12 se observan los canales y el arreglo hexagonal de los mesoporos del molde SBA-15 y en 1.13 se aprecian nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizadas por ruta química húmeda a baja temperatura. Se espera obtener nanopartículas uniformemente distribuidas como se aprecia en las microscopías. Hasta el momento, no se han reportado nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano (BLFO) de distribución uniforme y de tamaño en la escala de nanómetros. Por esto, el método de nanocasting aparece como una forma prometedora para sintetizar nanopartículas

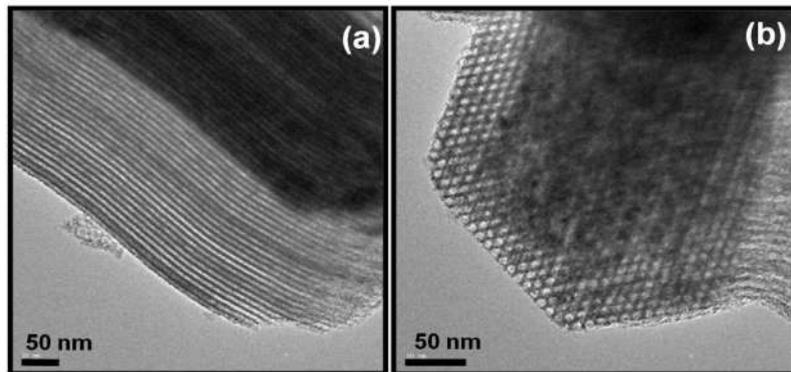


Figura 1.12: TEM de alta resolución del molde mesoporoso SBA-15. Se observa el tamaño y la morfología de poros altamente ordenados de manera hexagonal en un arreglo bidimensional en a) con canales unidimensionales y en b) el plano del grupo $p6mm$ [59].

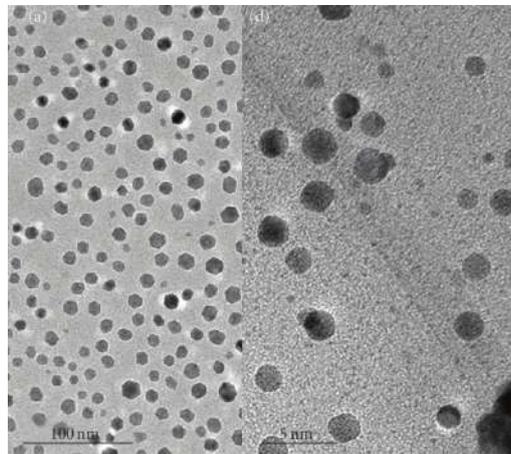


Figura 1.13: TEM de nanopartículas de ferrita de bismuto sintetizadas por ruta química húmeda a baja temperatura empleando: a) ácido tartárico y calcinación a 450° y b) ácido cítrico y calcinación a 350° [21].

de este compuesto con tamaño controlado.

Capítulo 2

Metodología

Las nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano (BLFO, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) fueron sintetizadas por el método de nanocasting o templado duro. Primero se sintetizó el molde mesoporoso ordenado SBA-15, luego este fue impregnado y los precursores fueron convertidos a BLFO, por último se removió el molde.

La caracterización estructural del molde se realiza mediante difracción de rayos X a bajos ángulos. La caracterización estructural de las muestras de ferrita de bismuto dopada con lantano dentro del molde y las nanopartículas de BLFO se realiza a través de difracción de rayos X (DRX) a bajos y altos ángulos. La caracterización morfológica de las nanopartículas de BLFO se lleva a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Finalmente, la caracterización óptica de las nanopartículas se realiza mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

2.1. Síntesis del molde mesoporoso SBA-15

La síntesis del molde se realiza de acuerdo al procedimiento publicado por Deng et al. [24] con ligeras modificaciones. Para preparar 7.467 g de SBA-15, dentro de una botella de polipropileno de 1000 mL de capacidad, se añaden 13.093 g del bloque de copolímeros plurónico 123 (P_{123} , Poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol)-poli(etilenglicol)) EO:PO:EO=20:70:20,

$M_{av} \sim 5800$) suministrado por Sigma-Aldrich (figura 2.1-b); 7.300 g de ácido clorhídrico (HCl) con una pureza del 37-38% suministrado por Sigma-Aldrich, 237.37 mL de agua desionizada (figura 2.1-c) y una barra de agitación. Se cierra a la botella y se la coloca en una plancha de agitación magnética a temperatura ambiente y 500 rpm durante 15 minutos para obtener solución homogénea.



Figura 2.1: Fotografías de las sustancias y montaje experimental para la síntesis del molde mesoporoso SBA-15-100. a) P_{123} en un vaso de precipitación a temperatura ambiente. b) P_{123} en una botella de polipropileno después de colocarse en el horno a $75^{\circ}C$ durante 1 hora. c) P_{123} , HCl y agua desionizada dentro de la botella de polipropileno. Se observa P_{123} no disuelto en el fondo de la botella, previo al proceso de agitación. d) Fotografía del montaje experimental del baño en agua. e) Precipitado de sílice después del tratamiento hidrotermal. f) Montaje de la filtración al vacío para recolectar el precipitado. g) Muestra después del proceso de secado en un crisol. h) Muestra después del proceso de calcinación en un crisol.

Luego, la solución se agita a 35°C por 1 hora. Para esto, en un vaso de precipitación de 1800 mL de capacidad se añaden 1000 mL de agua. Se utilizan nueces y un soporte universal para sumergir a la botella y termocupla de la plancha de agitación magnética dentro del agua (figura 2.1-d, baño de agua). Se procura que la termocupla no toque la botella de polipropileno ni el vaso de precipitación, sino el agua dentro del vaso. Se ajusta la temperatura de la plancha a la temperatura objetivo y la velocidad de agitación es configurada a 500 rpm.

Posteriormente, se destapa la botella y se añade 28.258 g de tetraetilo ortosilicato (TEOS) con una pureza del 98 %, provisto por Sigma-Aldrich. La botella es cerrada y la solución se agita durante 24 horas. El proceso continua retirando la barra de agitación y colocando la botella de polipropileno tapada en un horno, precalentado a la temperatura de envejecimiento de 100°C , durante 24 horas para completar la condensación del precursor de sílica. Al finalizar el tratamiento hidrotermal, se retira a la botella del horno que se encontrará deformada debido al incremento de presión dentro de la botella por la formación de etanol durante la hidrólisis de TEOS. En el fondo de la botella se obtiene un sólido blanco precipitado (figura 2.1-e).

El precipitado es recolectado en un kitasato (o matraz büchner) mediante un proceso de filtración al vacío. Luego, se coloca el embudo büchner en un vaso de precipitación adecuado para sostenerlo por la parte inferior y se lo inserta en el horno, precalentado a 100°C , durante 24 horas para secar el producto precipitado (figura 2.1-g). Finalmente, se recolecta el producto seco. Este es pulverizado y transferido a un crisol para calcinarlo en una mufla a 550°C por 6 horas. Se usa una rampa intermedia de 180°C por 2 horas, con velocidad de calentamiento de $319^{\circ}\text{C}/\text{h}$ y para llegar a la temperatura objetivo se emplea una velocidad de calentamiento de $92.5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (figura 2.1-h).

Sugerencias:

- A temperatura ambiente, la textura de P_{123} es la de una pasta viscosa (figura 2.1-a) y a temperaturas mayores a 39°C su textura es la de un fluido viscoso que se puede transportar y pesar con mayor facilidad. Por esto, es preferible colocar durante 1 hora al P_{123} en un horno precalentado a 75°C y luego ocupar la cantidad requerida.

- Para la recolección del precipitado mediante la configuración experimental de la figura 2.1-f, se recomienda que si el contenido dentro del kitasato esta por alcanzar la altura de la manguera, se debe apagar la bomba y retirarlo antes de continuar con la filtración.

2.2. Síntesis de nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano (BLFO, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) por el método de nanocasting

La síntesis de nanopartículas de BFO se realiza de acuerdo al procedimiento publicado por Cadenbach et al. [10] con ligeras modificaciones y dopando a la BFO con lantano. Para preparar 1.1467 g de $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$, se coloca en un recipiente de polipropileno de 125 mL de capacidad a 1.5639 g de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con pureza (ACS reagent) mayor o igual al 98.0%, 1.5324 g de nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) con pureza (trace metal basis) mayor o igual al 99.95%, 0,2464 g de nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con pureza (trace metal basis) de 99.99% y 0.5693 g de ácido tartárico (AT, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) con pureza (ACS reagent) mayor o igual al 99.5% (figura 2.2-a). Los precursores metálicos mencionados y el AT son prefabricados y suministrados por Sigma-Aldrich®. El cálculo de estas cantidades se realizó de acuerdo a la tesis de Tüysüz [25] y de manera que la ferrita de bismuto dopada con lantano ocupe un 10% del volumen del poro del molde SBA-15 ($V_{\text{poro}} = 0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Después, se añade 15.17 mL de una disolución de ácido nítrico (HNO_3) de concentración 2 M y 45.51 mL de 2-metoxietanol (Met-OH, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) con pureza de 99.8% (figura 2.2-c). La pureza del HNO_3 con el que se prepara la disolución es de 69%. Los dos solventes son suministrados por Sigma-Aldrich®. También, se incluyó una barra de agitación y se cerró el recipiente.

La síntesis continua colocando el recipiente en una plancha de agitación magnética a temperatura ambiente y 500 rpm durante 1 hora y 30 minutos para obtener una solución homogénea. Durante este proceso, la

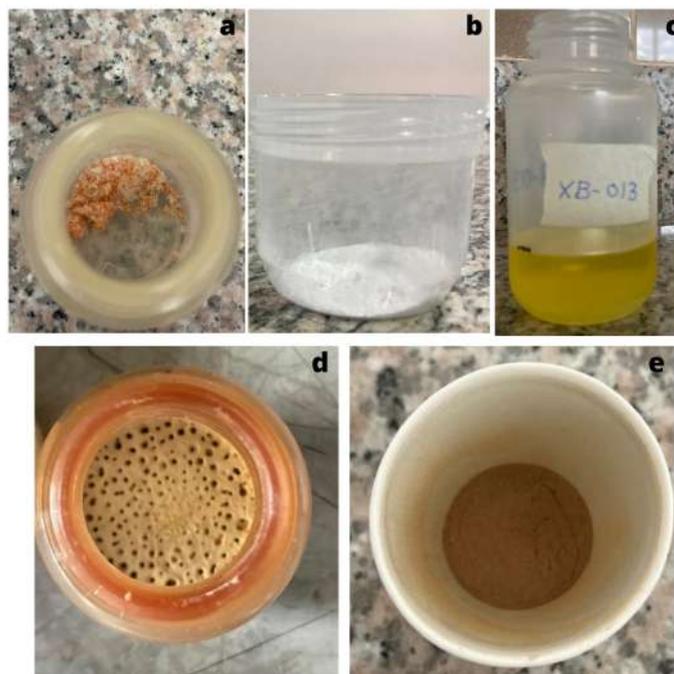


Figura 2.2: Fotografías de las sustancias y montaje experimental para la síntesis de las muestras de BFO. a) Precursores. b) Molde mesoporoso SBA-15. c) Muestra después del proceso de agitación. d) Muestra después del proceso de evaporación de los solventes e) Fotografía de la muestra calcinada.

temperatura de la plancha sube debido a la agitación sin sobrepasar los 35 °C. Luego, se destapa el recipiente, y en una síntesis típica se añade 1.5 g de SBA-15, se coloca la tapa y la solución es agitada durante 1 hora a 500 rpm.

Posteriormente, el recipiente es destapado y la barra de agitación es retirada. Se coloca al recipiente sin tapa en un horno sin ventilación, precalentado a 110 °C, durante 20 horas. Al finalizar, se retira el recipiente del horno y en el fondo del recipiente se obtiene un sólido de color amarillo claro como se observa en la figura 2.2-d. Este es pulverizado y transferido a un crisol para calcinarlo en una mufla a 500 °C durante 2 horas. Se usan dos rampas intermedias de 200 °C por 2 horas con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min; 250 °C por 2 horas, usando una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y para alcanzar la temperatura objetivo se emplea una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. En la figura 2.2-e, se aprecia el color café anaranjado de la muestra después de calcinarla.

Muestra	Dopaje	Precusores (mmol)			AT (mmol)	Solventes (mol)	
		Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O		HNO ₃	Met-OH
BFO	0	3.6656	3.6656	0	3.6656	0.3513	0.5578
BLFO-3	0.03	3.6904	3.5797	0.1107	3.6904	0.3537	0.5615
BLFO-5	0.05	3.7071	3.5218	0.1854	3.7071	0.3553	0.5641
BLFO-10	0.10	3.7496	3.3746	0.3750	3.7496	0.3594	0.5705
BLFO-15	0.15	3.7930	3.2241	0.5690	3.7930	0.3635	0.5772
BLFO-20	0.20	3.8375	3.0700	0.7675	3.8375	0.3678	0.5839

Tabla 2.1: Cantidad en mmol de precursores y AT, y cantidades en mol de solventes para síntesis de BLFO para distintas concentraciones de dopaje de lantano.

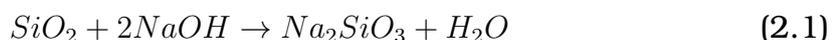
Muestra	Temperatura	SBA-15 (g)	Dopaje (%mol)	Precusores (mmol)			AT (mmol)	Solventes (mol)	
				[Bi]	[Fe]	[La]		HNO ₃	Met-OH
BLFO-15-T75-PV1.1	75	0.7361	0.015	1.5822	1.8614	0.2792	1.8614	0.1784	0.2832
BFO-T110-SS	110	0	0	3.6656	3.6656	0.0000	3.6656	0.3304	0.5549
BLFO-15-T120-SS	120	0	0.015	3.7930	3.2241	0.5690	3.7930	0.3419	0.5742
BLFO-15-T120	120	1.5	0.015	3.7930	3.2241	0.5690	3.7930	0.3419	0.5742

Tabla 2.2: Cantidad en mmol de precursores y AT, y cantidades en mol de solventes para síntesis de BLFO para distintas concentraciones de dopaje de lantano. Variaciones en la síntesis para el estudio de la importancia del molde mesoporoso y la impregnación para la formación de fases de BFO.

La síntesis de nanopartículas de Bi_{1-x}La_xFeO₃ con (x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20) se realiza de acuerdo al procedimiento descrito previamente y considerando las cantidades de precursores y solventes para cada concentración de dopaje según la tabla 2.1, y usando 1.5 g de SBA-15 para cada síntesis considerando un 10% de llenado de poro. Adicionalmente, en la tabla 2.2 se encuentran muestras sintetizadas sin el molde mesoporoso y/o a diferentes temperaturas de secado para estudiar la importancia del molde y del proceso de impregnación respectivamente, en la formación de las fases de BFO. [Bi], [Fe] y [La] representan a los precursores Bi(NO₃)₃·5H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O y La(NO₃)₃·6H₂O respectivamente.

2.3. Remoción del molde mesoporoso ordenado SBA-15-100

El molde de sílice es removido de acuerdo al procedimiento publicado por Deng et al. (2016) con ligeras modificaciones [24] y a la reacción 2.1. Para lavar una muestra sintetizada con 1.5 g de SBA-15-100, se coloca en una botella de polipropileno de 1000 mL de capacidad 4.8 g de hidróxido de sodio (NaOH) suministrado por Sigma-Aldrich ®, 57,75 mL de agua desionizada y una barra de agitación. Se cierra la botella y se la coloca en una plancha de agitación magnética a 500 rpm durante 10 minutos para obtener una solución homogénea (figura 2.3-a). Luego, se retira la barra de agitación.



Después, la muestra de BFO o BLFO es transferida a un recipiente de polipropileno de 120 mL de capacidad y se añade 30 mL de la solución de NaOH con concentración 2 M. El recipiente es cerrado y colocado en un horno, precalentado a 75 °C, durante 24 horas. Posteriormente, se traslada la muestra a un tubo falcon de 50 mL de capacidad que soporta 8000 rpm. La muestra es centrifugada con agua desionizada a 4000 rpm durante 5 minutos y luego, se retira el efluente con una pipeta Pasteur procurando no tocar la muestra.

El proceso continua al añadir 30 mL de la solución de NaOH con concentración 2 M a la muestra. El tubo falcon es cerrado colocado en un vasos de precipitación de capacidad adecuada para que pueda sostenerse y luego es insertado en un horno, precalentado a 75 °C, durante 24 horas (figura 2.3-b). Después, la muestra es centrifugada con agua desionizada para recolectar el sólido según las indicaciones: un ciclo de 6000 rpm durante 20 minutos a 2 aceleraciones y nueve ciclos de 8000 rpm durante 30 minutos cada uno, a 2 aceleraciones (figura 2.3-c). Se recomienda que antes de cada ciclo se agite el tubo falcon.

Se mide el pH del efluente con un peachímetro (figura 2.3-d) y si este es cercano a 8.3 o una tira de pH marca 7 (figura 2.3-e), se detiene el proceso de centrifuga. Si el pH es mayor, se debe centrifugar con agua destilada en ciclos de 8000 rpm durante 30 minutos hasta que el pH

efluente se encuentre en el intervalo deseado. Una vez alcanzado el pH deseado, se coloca a las muestras en el horno, precalentado a 75 °C para secarlas.



Figura 2.3: Fotografías de las sustancias y montaje experimental para la remoción del molde mesoporoso de sílice. a) Preparación de NaOH [2M]. b) Muestras con NaOH en el horno. c) Muestras después del proceso de centrifugación. d) Medida de pH del efluente de las muestras mediante un peachímetro. e) Medida de pH del efluente de las muestras mediante tiras de pH.

2.4. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX)

El molde mesoporoso, las muestras de ferrita de bismuto dopada con lantano dentro del molde y las nanopartículas de BLFO se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro Bruker D2 Phaser con un tubo de Cu de 1.54Å y un detector LYNXEYE XE-T (figura 2.4-a). Para obtener información de las fases presentes en las muestras, se realizó difracción de rayos X a altos ángulos y para obtener información estructural se realizó difracción de rayos X a bajos a bajos ángulos. En 2.3, se encuentran los parámetros con los cuales se configura al difractómetro para los dos rangos de 2θ .

Parámetros	Difracción a altos ángulos	Difracción a bajos ángulos
2θ inicial (°)	15	0.70
2θ incremento (°)	0.02	0.02
2θ final (°)	60	3
Tiempo por paso (s)	0.25	0.25
Pasos	2013	113
Voltaje (Kv)	30	30
Corriente (Ma)	10	10
Rendija (mm)	1	1
Air Scatter (mm)	1	1

Tabla 2.3: Parámetros para la caracterización mediante difracción de rayos X a altos y bajos ángulos.

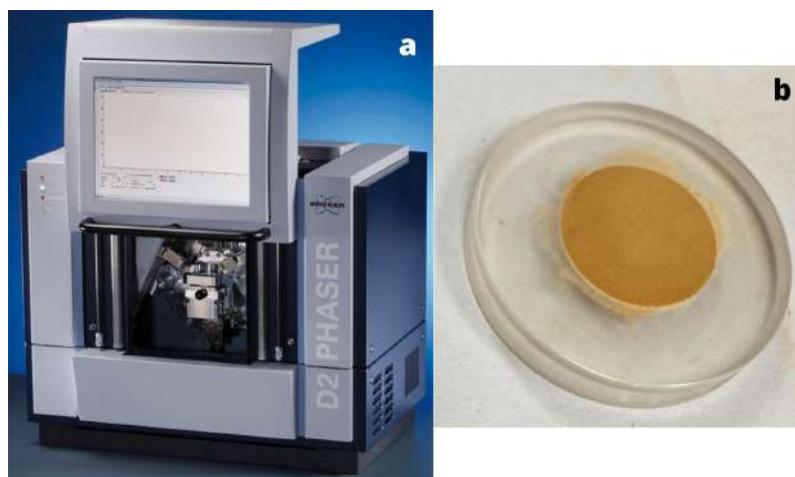


Figura 2.4: Equipo y preparación de muestra para difracción de rayos X. a) Difractómetro Bruker D2 Phaser [60]. b) Muestra preparada a ras del portamuestras de alta muestra.

El análisis semi-cuantitativo de las muestras se realiza mediante el software DIFFRAC.EVA que pertenece a la marca Bruker y se proporciona junto al difractómetro. Se obtiene información de las fases presentes y en qué porcentaje se encuentran, los porcentajes de fase cristalina y fase amorfa.

2.5. Caracterización óptica mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer LAMBDA 365 con esfera integradora (figura 2.5-a). La muestra en polvo fue preparada de tal manera que no se observen grietas como en la figura 2.5-b. El intervalo de medición es de $\lambda=200$ nm a $\lambda=700$ nm. Primero se realiza la medida del background y después se procede con las muestras.

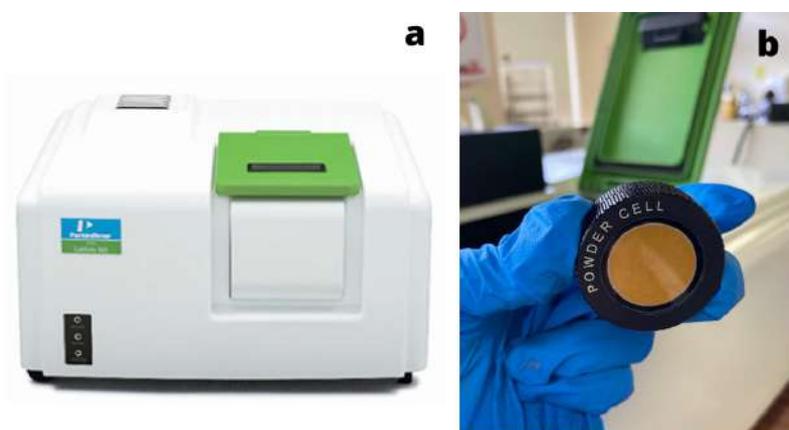


Figura 2.5: Equipo y preparación de muestra para espectroscopia UV-Vis. a) Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer [61]. b) Muestra preparada para medición.

Capítulo 3

Resultados, conclusiones y recomendaciones

3.1. Resultados

3.1.1. Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos del molde mesoporoso ordenado SBA-15 se presentan normalizados en la figura 3.1. Se aprecia que los difractogramas de SBA-15 contienen tres picos correspondientes a los planos (100), (110) y (200), lo cual confirma la estructura mesoporosa bidimensional ordenada hexagonalmente (grupo espacial $p6mm$) de los moldes de sílice. La posición hallada para el pico principal (100) del patrones de difracción de SBA-15-VP1.1 es $2\theta = 0.90094^\circ$ y del patrón de SBA-15-VP0.93 es $2\theta = 0.96194^\circ$. En la literatura, se reportan volúmenes de poro por gramo de $V_p = 1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $V_p = 0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$ para los difractogramas superior e inferior respectivamente [36, 24].

Los difractogramas a bajos ángulos de las muestras de ferrita de bismuto dopada con lantano a distintos porcentajes ($\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) dentro de los mesoporos del molde se muestran en la figura 3.1. Se evidencia los tres picos principales, lo cual indica que la estructura de grupo espacial $p6mm$ del compuesto anfitrión se conserva después de impregnarlo con los precursores de BiFeO_3 dopada con lantano. Esto verifica la estabilidad química del molde para sintetizar compuestos no silíceos.

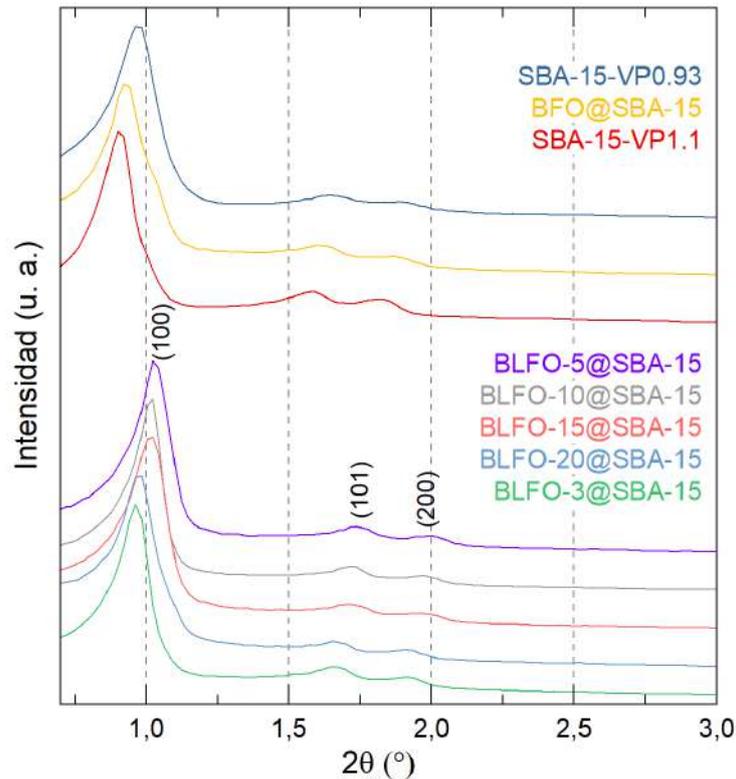


Figura 3.1: Difractogramas de rayos X a bajos ángulos de las muestras de SBA-15 y BiFeO_3 @SBA-15 con diferentes dopajes de lantano (normalizados).

La posición del pico principal (100) es distinta en todos los difractogramas. Usualmente, esto se atribuye a cambios estructurales o contracción del molde debido a la calcinación adicional necesaria para la síntesis de BLFO-X@SBA-15 (X =porcentaje de dopaje) [10]. Sin embargo, la altura a la que se prepare la muestra es importante ya que de esta depende el movimiento de los picos de Bragg [62]. Por lo tanto, es preferible procurar que las muestras se encuentren a la misma altura ideal (a ras del portamuestras) y realizar varias medidas para verificar las posiciones de los picos y entonces asociar los desplazamientos a cambios en la estructura. Este análisis se realizó después de remover el molde de las muestras, por lo cual la verificación de posiciones de picos de BLFO-X@SBA-15 no fue posible.

En la figura 3.2, se muestran los difractogramas a bajos ángulos sin normalizar del molde mesoporoso ordenado SBA-15, de las muestras de ferrita de bismuto sin dopar y con porcentajes de dopaje de lantano entre 3% y 20%. Se observa que la intensidad de los picos (100) (figura 3.2-a), (110) y (200) (figura 3.2-b) del molde impregnado con BFO o BLFO

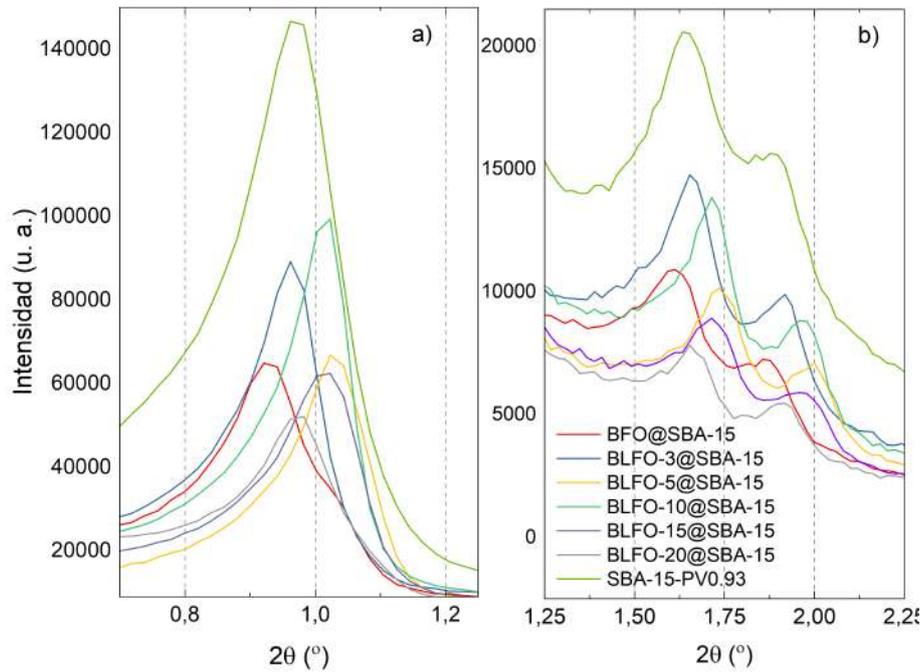


Figura 3.2: Difractogramas de rayos X a bajos ángulos de las muestras de SBA-15 y BiFeO_3 @SBA-15 con diferentes dopajes de lantano (sin normalizar).

es menor con respecto al molde sin impregnar. La intensidad de un pico de difracción se relaciona con el contraste de densidad electrónica con respecto a su correspondiente periodicidad de red [63]. Entonces, en las muestras de BLFO-X@SBA-15 la disminución de intensidad se relaciona con la reducción de contraste de densidad electrónica al llenar el 10 % del volumen del poro con precursores de BLFO-X.

Los patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos de las muestras de BLFO-15@SBA-15 secadas a distintas temperaturas (75°C, 110°C y 120°C) se presentan en la figura 3.3. Los picos (110) y (200) de la muestra secada a 75°C son menos definidos que aquellos de las muestras secadas a 110°C y 120°C, implicando una deformación del arreglo hexagonal y bidimensional de mesoporos del molde. Estos resultados sugieren que al sintetizar ferrita de bismuto dopada con lantano al 15 % mediante el método de nanocasting es importante controlar la temperatura de secado.

Los patrones de difracción de rayos X a altos ángulos de las muestras de ferrita de bismuto dopada con lantano a distintos porcentajes ($\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) sintetizada a una temperatura de evaporación de 110°C e impregnada en el molde, se presentan

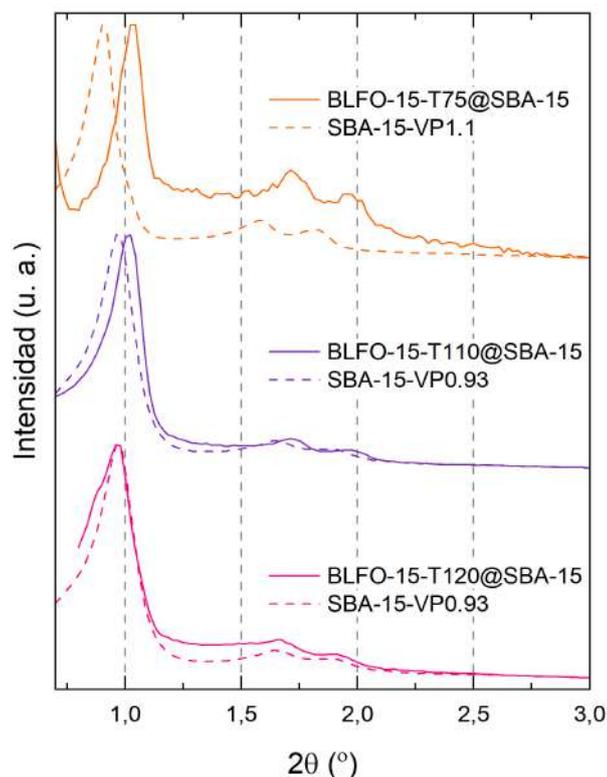


Figura 3.3: Difractogramas normalizados de rayos X a bajos ángulos de los moldes SBA-15 utilizados en la síntesis y muestras de $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe@SBA-15}$ secadas a diferentes temperaturas.

en la figura 3.4. En 3.4-a), se muestra una vista general de los difractogramas en conjunto con el análisis de fases realizado mediante el software DIFFRAC.EVA. En todas las muestras, se evidencian picos que indican la formación de fase cristalina y se encontró una fase principal de BiFeO_3 en estructura romboédrica (grupo espacial R3c) y fases secundarias o impurezas correspondientes a Bi_2O_3 y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Una observación importante es la disminución en intensidad de los picos de las impurezas cuando la concentración de dopaje en las muestras incrementa. Esta tendencia se ha reportado previamente para estabilizar la fase pura de ferrita de bismuto al doparla con lantano [15]. El enlace químico $\text{La}^{3+}-\text{O}^{2-}$ es más estable que el enlace $\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-}$ para la estructura de perovskita. Esto minimiza la volatilidad de Bi, reduce el número de vacancias de oxígeno V_O^{2+} y en consecuencia estabiliza la fase pura de BFO [64].

La figura 3.4-b) muestra los patrones de difracción entre los ángulos 31° y 33° , donde los picos (104) y (110) indican la formación de la fase

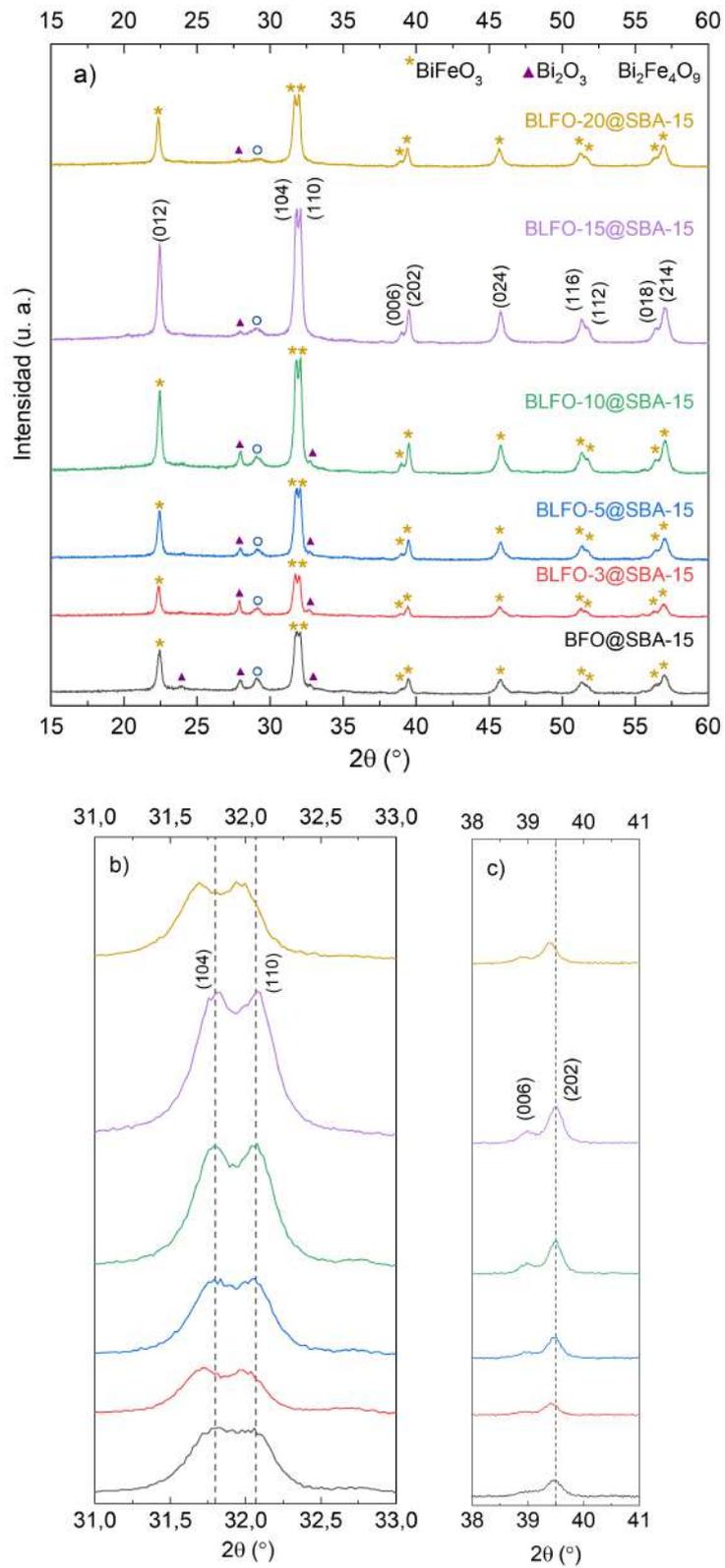


Figura 3.4: Difractogramas de rayos X de muestras de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3@SBA-15$ con distintos valores de dopaje de La.

principal en estructura romboédrica [30]. En el caso de BFO@SBA-15, la presencia de estos picos es menos notoria que en el resto de muestras y se visualiza como un solo pico de difracción. Por otro lado, en las muestras de BLFO-X@SBA-15 los picos son distinguibles indicando que la cristalinidad de las muestras se conserva al dopar la ferrita de bismuto con lantano. Este resultado es inusual porque previamente se reportó que, a concentraciones de dopaje mayores o iguales al 5% [30] o 10% [65, 66], los picos se unen debido a una distorsión en la estructura romboédrica al incorporar dopantes de menor tamaño [30].

En Los difractogramas entre 38° y 41° de la figura 3.4-c) se muestra a los picos (006) y (202). Aparentemente, el perfil del pico (006) se define mejor conforme aumenta el dopaje. Sin embargo, para confirmar esta tendencia relacionada con la intensidad lo idóneo sería medir nuevamente a la muestra lo en distintos días para verificarla. Como se señaló, este análisis se realizó después de retirar el molde de las muestras por lo que no fue posible realizar medidas adicionales.

Los patrones de difracción de rayos X normalizados a altos ángulos de las muestras de ferrita de bismuto sin dopar y dopada con lantano al 15% sintetizadas con y sin el apoyo de SBA-15 se muestran en la figura 3.5. Las cantidades de precursores y solventes utilizadas en la síntesis de BFO-T110@SBA-15 fueron las mismas que las empleadas para BFO-T110-SS y las cantidades de BLFO-15@SBA-15 fueron las mismas para BLFO-15-T120-SS. La única diferencia es que en las muestras sin SBA-15 (SS) el molde no fue utilizado. En 3.5-a), se muestra una vista general de los difractogramas. En 3.5-b) y c) el difractograma es presentado entre 30° y 34° , y 24° y 30° en cada figura respectivamente. En las tres figuras, los difractogramas se presentan en conjunto con las fases presentes en la muestra.

Se observa que al dopar la ferrita de bismuto al 15% la intensidad de los picos de las fases impuras disminuyen, por lo que nuevamente se presenta la tendencia de estabilización de la fase principal debido al dopaje. Adicionalmente, es notorio que al sintetizar las muestras sin el apoyo del molde mesoporoso la cantidad de picos correspondientes a impurezas y la intensidad de estos incrementa de manera considerable. De modo que, el uso del molde es de importancia para obtener el compuesto objetivo con la menor cantidad de fases secundarias.

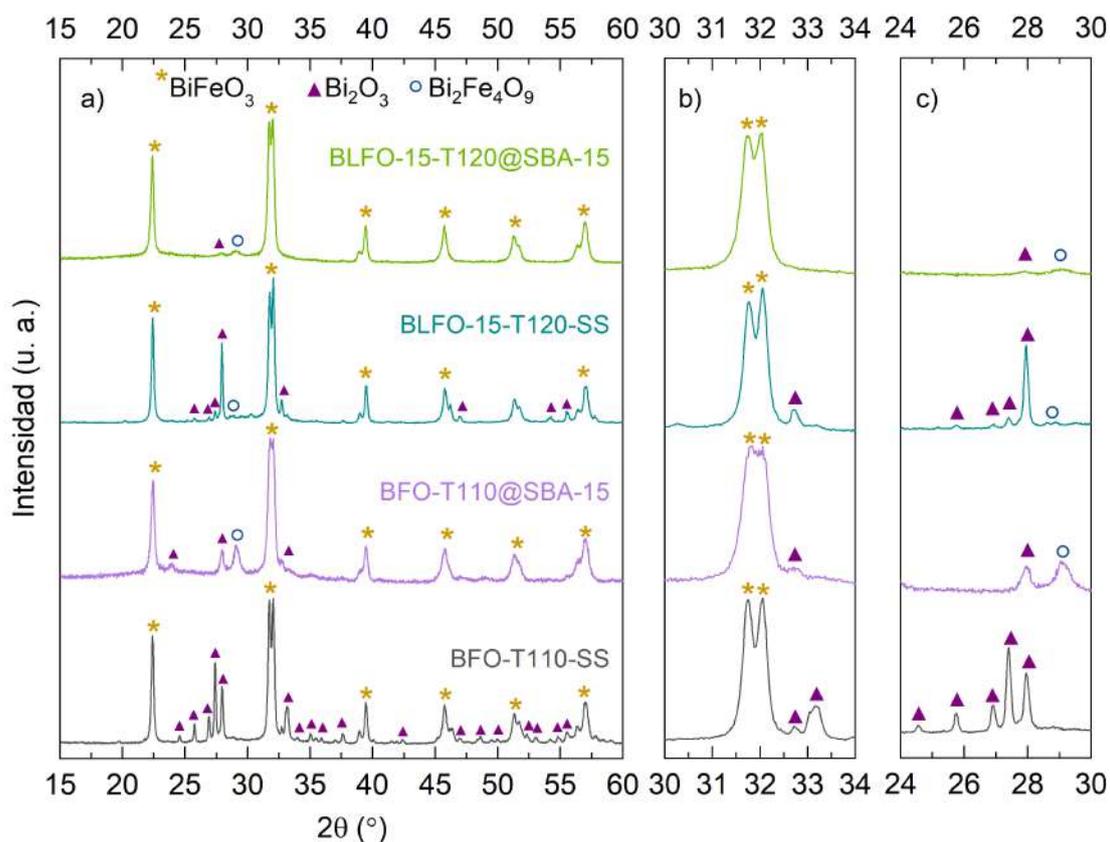


Figura 3.5: Patrones de difracción de rayos X de muestras de $\text{BiFeO}_3@SBA-15$ y $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3@SBA-15$ sintetizadas con y sin el soporte del molde mesoporoso SBA-15 (normalizados).

Los patrones de difracción de rayos X a altos ángulos normalizados de muestras de ferrita de bismuto dopada con lantano al 15% sintetizada a distintas temperaturas son presentados en la figura 3.6. La discusión de estas muestras se empezó con los difractogramas de rayos X a bajos ángulos (figura 3.3) en donde se intuía una deformación del arreglo hexagonal y bidimensional de mesoporos del molde al secar la muestra a 75°C . En 3.6-a), se muestra una vista general de los difractogramas y entre los ángulos 25° y 30° se aprecian picos correspondientes a fases secundarias en las muestras secadas a 110°C y 120°C . En el caso de la muestra de 75°C , en esta región no se observan impurezas pero se observa que una elevación poco definida asociada a la formación de una fase amorfa en esta muestra. Los porcentajes de de fase cristalina para las muestras sintetizadas a 75°C , 110°C y 120°C fueron 31.10 %, 66.90% y 72.30% respectivamente.

En el marco teórico se explicó que la migración de los precursores du-

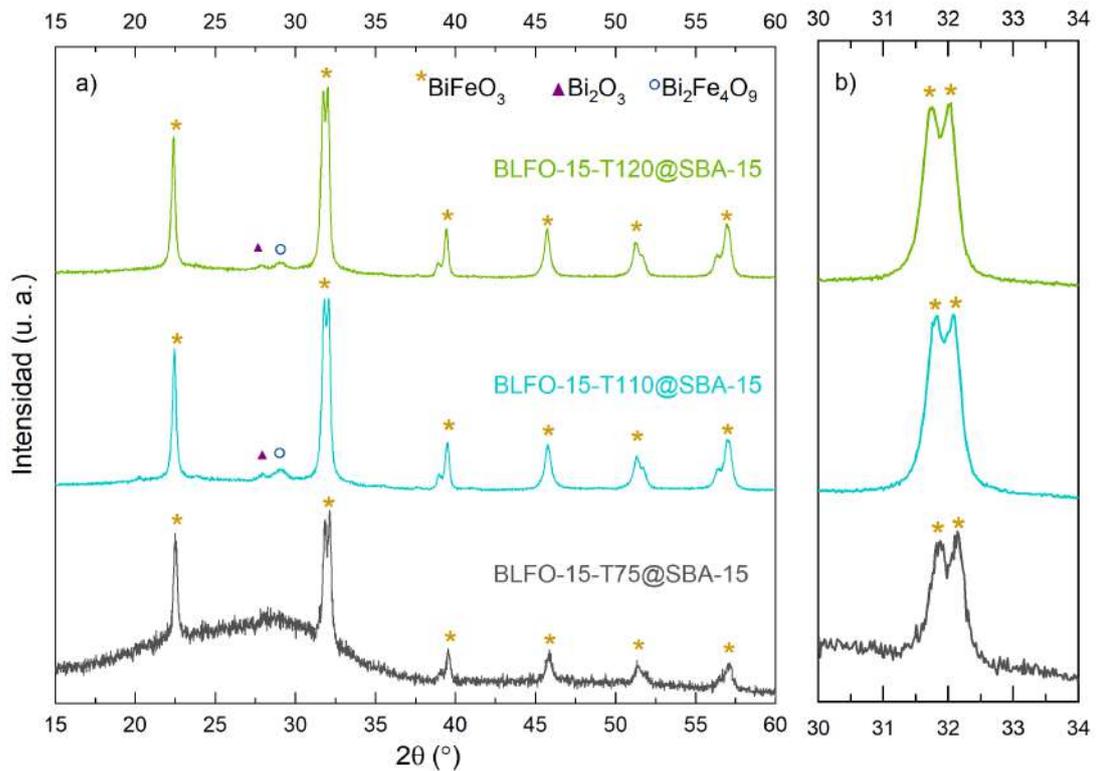


Figura 3.6: Difractogramas de rayos X de muestras de $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3@SBA-15$ sintetizadas a 75°C , 110°C y 120°C (normalizados).

rante el proceso de impregnación debe ser continua con el objetivo de que estos se transfieran completamente al interior de los mesoporos [33]. Además, dependiendo del tipo de interacción entre el molde y los precursores, estos pueden adherirse dentro del arreglo de mesoporos, bloquearlos o mantenerse fuera de este [33]. Por esto se intuye que, al evaporar las muestras a 75° la migración no fue continua, los precursores no se transfirieron completamente dentro del arreglo de canales. Al reducir la cantidad de material cristalino para la formación de la ferrita dentro de los mesoporos, se favorecería el crecimiento de la fase amorfa fuera de estos. En consecuencia, la importancia de controlar la temperatura de secado es señalada nuevamente. En 3.6-b) se encuentran los difractogramas entre 30° y 34° . Los picos (104) y (110) de la muestra secada a 75°C son menos definidos que aquellos de las muestras secadas a 110°C y 120°C , implicando una reducción de la cristalinidad.

Los patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos de las muestras de ferrita de bismuto dopada con lantano a distintos porcentajes

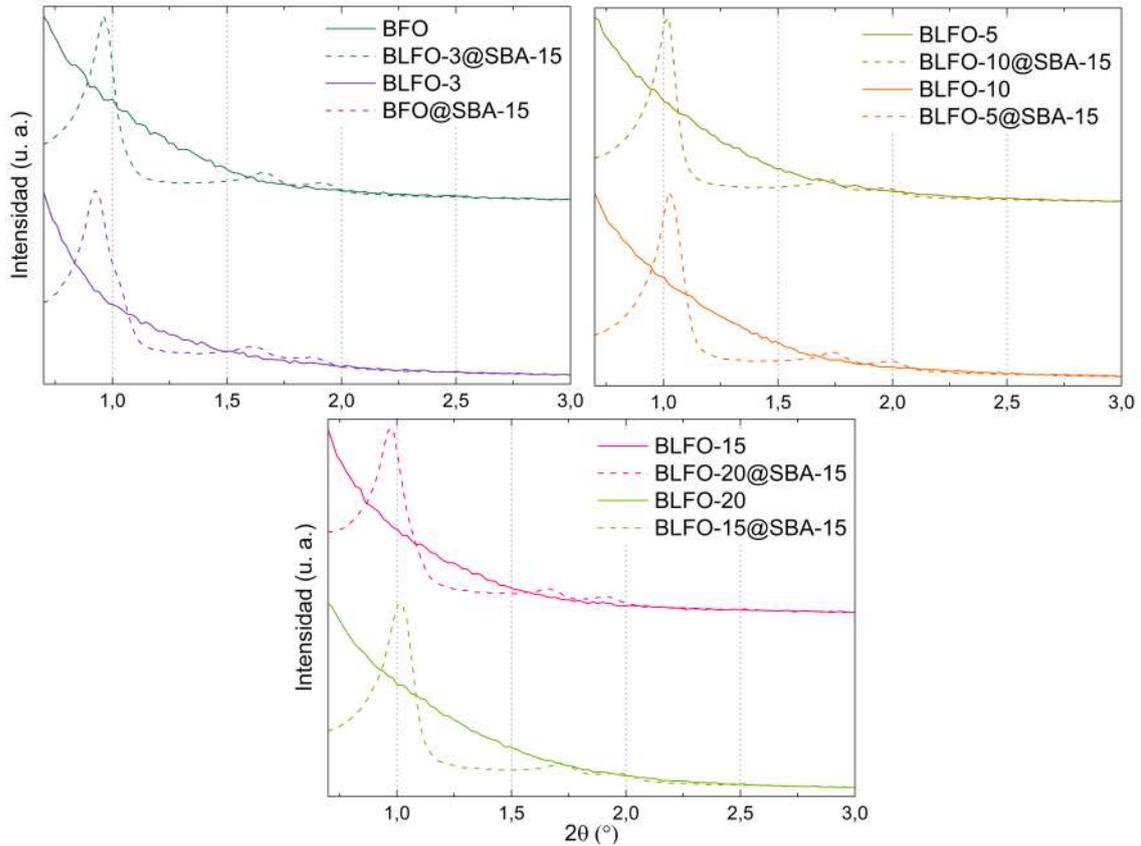


Figura 3.7: Difractogramas normalizados de rayos X a bajos ángulos de las muestras de BiFeO_3 (líneas) y $\text{BiFeO}_3\text{@SBA-15}$ (líneas entrecortadas) con diferentes dopajes de lantano.

($\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) impregnada en el molde (líneas entrecortadas) y después del proceso de remoción del molde SBA-15 mediante una solución de NaOH (líneas), se presentan normalizados en las figuras 3.7. Los patrones de BFO y BLFO-X no contienen los picos que se presentan en las muestras de BFO@SBA-15 y BLFO-X@SBA-15 sugiriendo que en todas las muestras se ha removido el arreglo hexagonal de mesoporos del molde de SiO_2 . La ausencia de picos que indiquen un arreglo en las muestras señala que con el porcentaje de llenado de poro de 10% no se obtiene nanoalambres (réplica del molde) por lo que es posible obtener nanopartículas, que es la morfología deseada en este trabajo.

Los difractogramas de rayos X a altos ángulos de una muestra de ferrita de bismuto dopada con lantano al 15% sintetizada a 75°C antes y después del lavado con una solución de NaOH, son presentados en la figura 3.8. Después de remover el molde, el perfil del background entre

Muestra	Cristalinidad (%)	
	Después de remover SBA-15 o sintetizada sin SBA-15	
	Con SBA-15	
BFO	70.40	72.30
BLFO-3	70.50	78.00
BLFO-5	72.40	79.60
BLFO-10	69.50	75.50
BLFO-15	66.90	76.60
BLFO-20	65.80	72.60
BLFO-15-T75-PV1.1	31.10	52.00
BFO-T110-SS	-	83.80
BLFO-15-T120-SS	-	81.00
BLFO-15-T120	72.30	-

Tabla 3.1: Análisis semicuantitativo de fase cristalina de las muestras de BLFO-X@SBA-15 (segunda columna) y de BLFO-X (tercera columna) después de remover el molde.

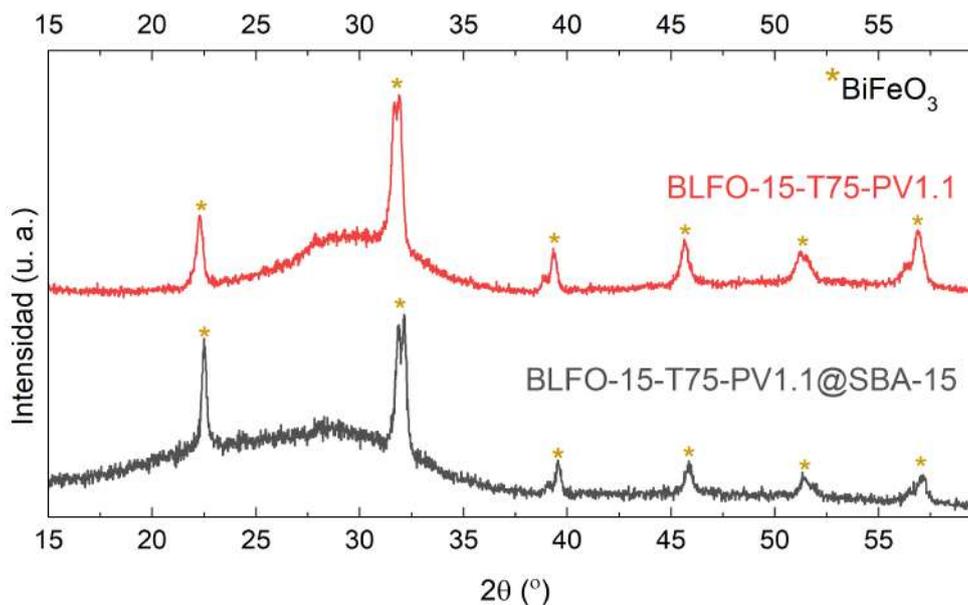


Figura 3.8: Patrones normalizados de difracción de rayos X de la muestra $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ @SBA-15 sintetizada a 75°C (antes de remover el molde) y $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ (después de remover el molde).

los ángulos 25° y 30° de la muestra de $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ @SBA-15 cambia, sugiriendo una reducción del porcentaje de fase amorfa en la muestra. La tabla 3.1 presenta el análisis semicuantitativo del porcentaje de fase cristalina realizado mediante el software DIFFRAC.EVA de las muestras BLFO-X@SBA-15 sintetizadas a 110° y de las muestras BLFO-X después de remover el molde mesoporoso. También se incluye este análisis pa-

Muestra	Fases en la muestra (%)			Desplazamiento del pico (104)	Desplazamiento del pico (202)
	BiFeO ₃	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Bi ₂ O ₃		
BFO	77.9	17.0	5.1	-0.0526	-0.0606
BLFO-3	76.2	13.0	10.7	-0.0729	-0.0606
BLFO-5	79.0	11.6	9.4	-0.0322	-0.0402
BLFO-10	83.6	10.9	5.5	-0.0526	-0.0809
BLFO-15	88.5	9.6	1.9	-0.0526	-0.0809
BLFO-20	80.0	18.0	2.0	-0.0322	-0.0402

Tabla 3.2: Análisis de fases semicuantitativo de las muestras de BLFO-X realizado mediante el software DIFFRAC.EVA.

ra las muestras sintetizadas sin molde y de las preparadas a distintas temperaturas (75°C y 120°C). En el caso de la muestra presentada en la figura 3.8, se observa un aumento en el porcentaje de cristalinidad de 31.10% a 52.00% señalando que al remover el molde se ha retirado la contribución del molde mesoporoso de sílice SBA-15 a la fase amorfa.

Los patrones de difracción de rayos X a altos ángulos de las muestras de ferrita de bismuto dopada con lantano a distintos porcentajes (Bi_{1-x}La_xFeO₃ con x = 0, 0.05, 0.10, 0.15 y 0.20) sintetizadas a 110°C en las que el molde mesoporoso se ha removido, son presentados en la figura 3.9. Mediante el software DIFFRAC.EVA, se realizó el análisis de fases presentes en la muestras y estas se muestran en conjunto con los patrones. En la tabla 3.2, se encuentran los porcentajes de la fase principal de BiFeO₃ y de las fases secundarias Bi₂O₃ y Bi₂Fe₄O₉.

En las muestras con concentraciones de dopaje entre 3% y 15%, se observa que al aumentar el dopaje también lo hace el porcentaje de fase principal y disminuye el porcentaje de fases secundarias. Por otro lado, en las muestra de ferrita de bismuto sin dopar y dopada al 20%, que fueron sintetizadas en la misma fecha, se aprecia que el porcentaje de fase principal en la muestra sin dopar es ligeramente menor que en la muestra dopada al 20%. El análisis semicuantitativo permite obtener los COD de las fases y con ellos se puede obtener información más detallada de estas.

Una vista general de los patrones de difracción se encuentra en 3.9-a). Al comparar las regiones entre los ángulos 25° y 30° de esta y de la figura 3.4-a), se aprecia una aparente disminución de la intensidad de los picos de las fases impuras tras remover el molde. Lo ideal para verificar esta

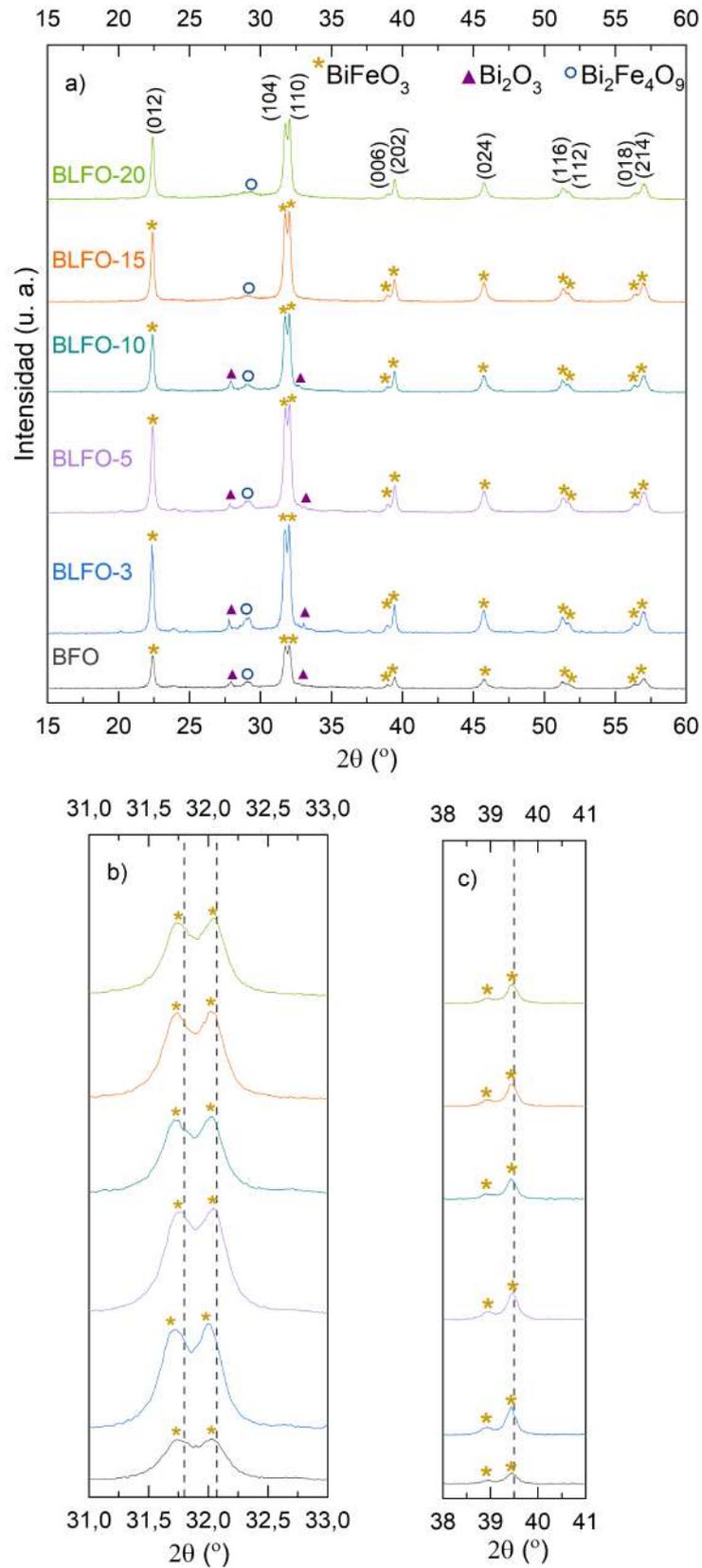


Figura 3.9: Difractogramas de rayos X de muestras de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con distintos valores de dopaje de La y valores de desplazamiento de los picos (104) y (202).

observación relacionada con la intensidad es realizar nuevas medidas de difracción. Sin embargo, no se contó con las muestras de BLFO-X@SBA-15 porque el molde fue removido y tampoco se tuvo suficiente cantidad de muestras de BLFO-X para llenar el portamuestras. En las muestras dopadas al 15 % y 20 %, el porcentaje de la fase Bi_2O_3 es de 1.9 % y 2 % respectivamente.

En 3.9-b) y c) se presentan los difractogramas entre 31° y 33° , y 38° y 41° respectivamente. Los picos (104) y (110) están más resueltos debido a que se ha eliminado la contribución a la fase amorfa que aportaba el molde de sílice. En la tabla 3.1, se muestra que antes de remover el molde la cristalinidad de las muestras BLFO-X@SBA-15 se encuentra en el rango de 65.80 % a 72.40 %. Después de retirar la sílice, el rango de valores es 72.30 % a 79.60 % sugiriendo que al remover el SBA-15 se ha retirado la contribución de este a la fase amorfa de las muestras.

Los valores de desplazamiento de los picos (104) y (202) con respecto a los valores teóricos de 31.8° y 39.5° se presentan en la tabla 3.2. Se señala con cantidades negativas a los desplazamientos hacia ángulos menores y con positivas hacia ángulos mayores. El desplazamiento de la posición de los picos (104) y (110) a ángulos mayores al aumentar la concentración de dopaje, también es asociado a la distorsión de la estructura romboédrica en estudios previos [65, 66, 30]. Para corroborar los valores de las posiciones de los picos de Bragg sería conveniente realizar nuevas medidas en las que se procure que la muestra se encuentre a ras del molde. Sin embargo, por las razones explicadas previamente no se realizan mediciones adicionales. Por otro lado, el que los picos (104) y (110) se distingan al aumentar el porcentaje de dopaje (figura 3.9-b) y no tiendan a unirse es un indicador de la viabilidad del método de nanocasting para sintetizar ferrita de bismuto dopada con lantano minimizando las distorsiones de la estructura romboédrica.

Muestra	Parámetros de red y volumen	Factores R	Longitud de enlace (Å)	χ^2
BFO	a=5.582088 Å c=13.864490 Å V=374.135 (Å) ³	R _{wp} =22.8 R _e =14.8 R _p =23.2	Bi-Fe=3.83464 Bi-O=2.23926 Fe-O=1.81774	2.35
BLFO-3	a=5.578339 Å c=13.855062 Å V=373.378 (Å) ³	R _{wp} =17.8 R _e =8.75 R _p =14.2	Bi-Fe=3.81556 Bi-O=2.29299 Fe-O=1.87268	3.97
BLFO-5	a=5.579229 Å c=13.856440 Å V= 373.534 (Å) ³	R _{wp} =12.1 R _e =7.63 R _p =9.95	Bi-Fe=3.08970 Bi-O=2.13030 Fe-O=1.86873	3.49
BLFO-10	a=5.579979 Å c=13.858037 Å V=373.678 (Å) ³	R _{wp} =12.7 R _e =9.11 R _p =11.3	Bi-Fe=3.86846 Bi-O=2.25607 Fe-O=1.86048	2.92
BLFO-15	a= 5.580167 Å c=13.859954 Å V=373.755 (Å) ³	R _{wp} =11.6 R _e =9.87 R _p =8.13	Bi-Fe=3.09854 Bi-O=2.10913 Fe-O=1.85693	1.98
BLFO-20	a= 5.580689 Å c=13.862425 Å V=373.891 (Å) ³	R _{wp} =12.6 R _e =11.2 R _p =8.99	Bi-Fe=3.08175 Bi-O=2.10412 Fe-O=1.83923	1.95

Tabla 3.3: Parámetros estructurales obtenidos por refinamiento Rietveld para las muestras Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20). Parámetros de red y volumen, factores R, longitud de enlace y χ^2 .

El resultado del refinamiento de los patrones de difracción de las muestras de Bi_{1-x}La_xFeO₃ con x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15 y 0.20 se presenta en las tablas 3.3 y 3.4. Para las muestras BFO y BLFO-3, las fases consideradas para el refinamiento fueron BiFeO₃ trigonal de grupo espacial R3c y Bi₂O₃ ortorrómbica de grupo espacial P -4 21 c y -P 2bc 2ab respectivamente para cada muestra. Para la muestra BLFO-5, se realizó el refinamiento con las fases BiFeO₃ romboédrica de grupo espacial R3c y Bi₂O₃ ortorrómbica de grupo espacial P b n b. Para las muestras de ferrita de bismuto dopadas con lantano con concentraciones entre 10 % y 20 %, solo se consideró la fase BiFeO₃ trigonal de grupo espacial R3c.

La incorporación de la fase Bi₂Fe₄O₉ para realizar el refinamiento Rietveld de las muestras no fue posible debido a que el software FullProf requería un mayor número de reflexiones correspondientes a esta fase. Además, a partir de la muestra dopada al 10 % tampoco se incorporó a la fase Bi₂O₃ en el análisis porque la intensidad de los picos disminuía

Muestra	Átomos	Posiciones (x, y, z)			Occ_{exp}		Occ_{teo}
BFO	Bi	6a	0.00000	0.00000	0.00009	0.33332	0.3333
	Fe	6a	0.00000	0.00000	0.22351	0.33273	0.3333
	O	18b	0.45916	0.00381	0.94562	1.01749	1.0000
BLFO-3	Bi	6a	0.00000	0.00000	0.00785	0.32112	0.3233
	Fe	6a	0.00000	0.00000	0.23246	0.32830	0.3333
	O	18b	0.44470	0.00732	0.95910	1.05614	1.0000
	La	6a	0.00000	0.00000	0.00785	0.00883	0.0100
BLFO-5	Bi	6a	0.00000	0.00000	0.00002	0.31798	0.3167
	Fe	6a	0.00000	0.00000	0.22300	0.33325	0.3333
	O	18b	0.52106	0.02254	0.94233	1.0165	1.0000
	La	6a	0.00000	0.00000	0.00002	0.01667	0.0500
BLFO-10	Bi	6a	0.00000	0.00000	0.00236	0.30697	0.3000
	Fe	6a	0.00000	0.00000	0.22321	0.34550	0.3333
	O	18b	0.43879	0.00503	0.94856	0.99974	1.0000
	La	6a	0.00000	0.00000	0.00236	0.03725	0.0333
BLFO-15	Bi	6a	0.00000	0.00000	0.00062	0.28496	0.2833
	Fe	6a	0.00000	0.00000	0.22418	0.33056	0.3333
	O	18b	0.49660	0.02287	0.94074	1.01266	1.0000
	La	6a	0.00000	0.00000	0.00062	0.04865	0.0500
BLFO-20	Bi	6a	0.00000	0.00000	0.00026	0.26866	0.2667
	Fe	6a	0.00000	0.00000	0.22257	0.32994	0.3333
	O	18b	0.48506	0.01920	0.93822	1.0000	1.0000
	La	6a	0.00000	0.00000	0.00026	0.06577	0.0667

Tabla 3.4: Parámetros estructurales obtenidos por refinamiento Rietveld para las muestras $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Posiciones (x, y, x) y ocupación normalizada teórica y experimental de los átomos.

y el software necesitaba más reflexiones. Valores de χ^2 de 3.80 se han reportado al realizar análisis de Rietveld, por lo cual se considera que con los valores de χ^2 obtenidos y presentado en la tabla 3.3 indican que los ajustes son adecuados [67]. Se observa que los menores valores de χ^2 se obtienen cuando la ferrita de bismuto está dopada con las concentraciones de dopaje de 15 % y 20 % y se ha considerado únicamente la fase principal en el ajuste. Por esto, estas concentraciones de dopaje de lantano son viables para estabilizar la fase pura de BiFeO_3 .

La estructura de perovskita (ABO_3) puede ser descrita por el factor de tolerancia de Goldschmidt (eq. 3.1) [21]. El radio iónico efectivo de Bi^{+3} es 1.17\AA y el de La^{+3} es 1.16\AA [22], por lo que los factores de tolerancia son 0.8954 y 0.8919 respectivamente. Estos valores corresponden al rango de 0.8 y 1 en el que se forman estructuras de perovskita estables. En la tabla 3.3, se observa que los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria crecen cuando el dopaje incrementa. La diferencia de valores de los factores de tolerancia obtenidos para Bi^{+3} y La^{+3} , indica la distorsión de la estructura romboédrica y explica la variación de estos parámetros. Por otro lado, este resultado es inusual, puesto que se ha reportado que al sustituir iones de Bi^{+3} con iones de menor radio como en el caso de La^{+3} , tanto los parámetros como el volumen tienden a decrecer [21, 22, 18]. Esto podría estar relacionado con el desplazamiento de picos hacia ángulos menores de los picos (104) y (202), y con que los picos (104) y (110) sean distinguibles al aumentar el dopaje.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.1)$$

Entre las longitudes de enlace presentadas en la tabla 3.3, la longitud Fe-O es la única que presenta una tendencia con respecto al dopaje. Para concentraciones de dopaje mayores a 3 %, esta distancia disminuye a medida que el porcentaje aumenta. Debido a esto, los tetraedros de contraerían causando una distorsión en la estructura romboédrica. En la tabla 3.4, se muestran los valores teóricos de la ocupación normalizada de los átomos Occ_{teo} y los valores obtenidos por el ajuste Occ_{exp} . Los números de ocupación normalizados.

$$\text{Occ} = \frac{\text{Ocupación química} \cdot \text{Multiplicidad de sitio}}{\text{Multiplicidad del grupo espacial}} \quad (3.2)$$

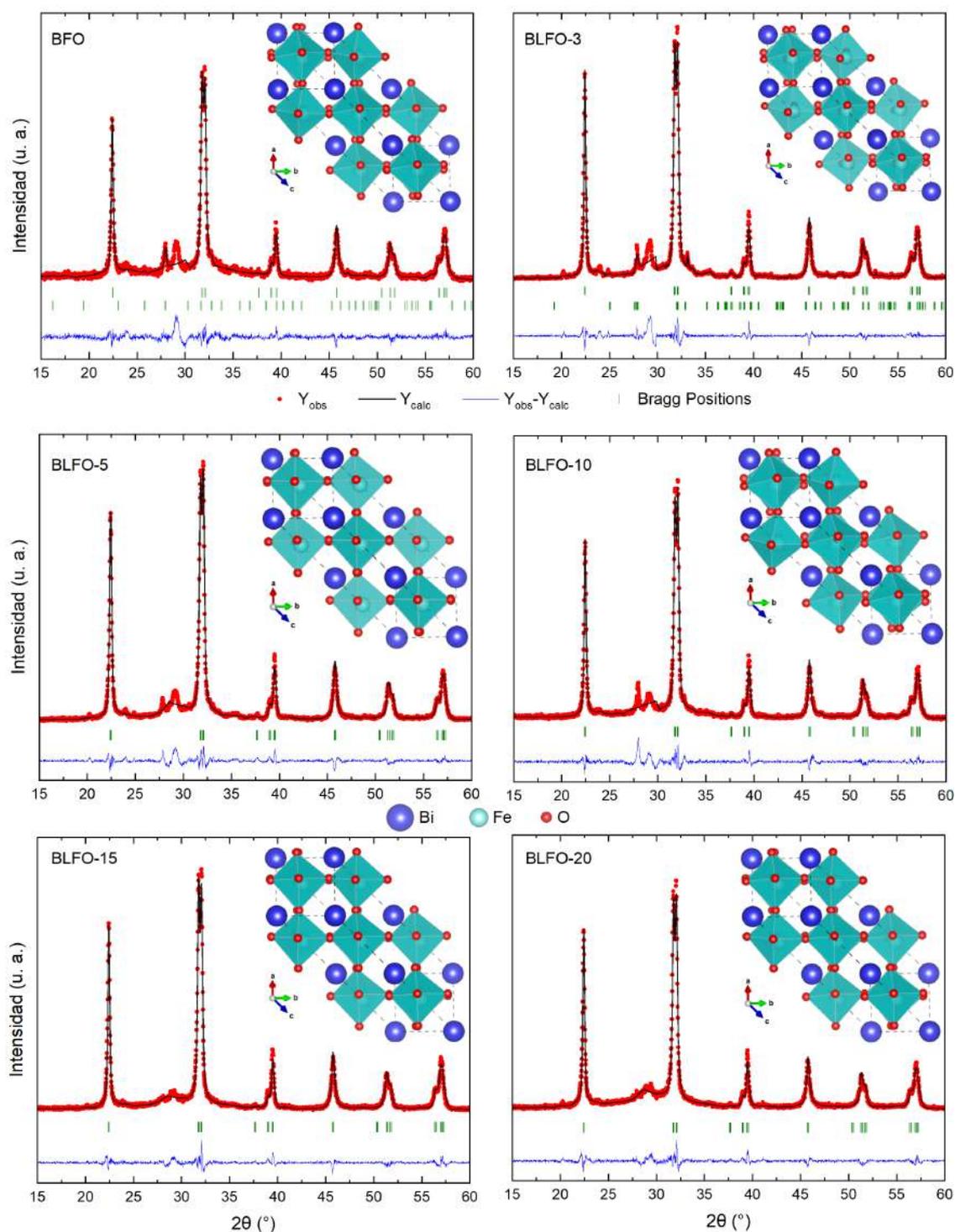


Figura 3.10: Refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) realizado con Full-Prof y representación esquemática de las estructuras de las muestras realizada con VESTA.

Por ejemplo, en el caso de BLFO-15, la ocupación química de Bi^{+3} es 0.85, la multiplicidad de sitio es 6 y la multiplicidad general del grupo espacial R3c es 18. Resultando en una ocupación normalizada de 0.2833. La cercanía de los valores Occ_{exp} y Occ_{teo} indican que las concentraciones de dopante están presentes en las muestras de acuerdo a lo calculado. En la figura 3.10, se presentan los difractogramas de las muestras BLFO-X junto con el ajuste calculado por el método de Rietveld, las fases consideradas (la superior corresponde a BiFeO_3 y la inferior a Bi_2O_3 y la diferencia entre el ajuste y el patrón. Además, se muestran la representación esquemática de las muestras realizado mediante el programa VESTA y con los parámetros obtenidos tras el refinamiento Rietveld.

3.1.2. Caracterización morfológica

Las microscopías electrónicas de transmisión de las muestras BLFO-3, BLFO-5 y BLFO-20 junto al análisis del tamaño de partícula se presenta en la figura 3.11. En los tres casos, se observan partículas redondas y monodispersas con diámetros de partícula de 8.3506 nm, 8.1904 nm y 5.75142 nm respectivamente. La reducción en tamaño de partícula conforme incrementa la concentración de dopaje ha sido presentado previamente en la literatura [43, 19]. Se ha reportado que el tamaño de poro del molde SBA-15-100 es de 7.9 nm [24], de modo que la presencia de tales nanopartículas indican que crecieron dentro de los poros. Hasta el momento, las nanopartículas de ferrita de bismuto dopada con lantano monodispersas son las más pequeñas que se han reportado.

Las microscopías electrónicas de transmisión de las muestras BLFO-15@SBA-15 y BLFO-15-T75-PV1.1 junto al análisis del tamaño de partícula se presenta en la figura 3.12. El diámetro de las partículas redondas y monodispersas es de 16.14 nm y 3.46789 nm para la primera y la segunda muestra respectivamente. En BLFO-15@SBA-15, además de las partículas se observa al molde que puede ser identificado por los canales en los bordes de la estructura. En este caso, la presencia de las nanopartículas se debe a la agitación al preparar la muestra para la medida de TEM que provoca que las nanopartículas abandonen el arreglo de mesoporos.

La muestra BLFO-15@SBA-15 fue sintetizada con un porcentaje de

llenado de poro de 10% . El valor del tamaño de partícula de esta muestra fue verificado al estudiar diferentes zonas de la microscopía y se lo considera anómalo dentro del rango de 3.47 nm y 8.35 nm en el que se encuentran los demás tamaños. Por tanto, se sugiere estudiar el tamaño del poro del molde para explicar esta variación. Bajo estas condiciones se obtuvieron las nanopartículas redondas y monodispersas más pequeñas de este trabajo. Además, esto señala la potencialidad del método de nanocasting para controlar el tamaño de nanopartículas que crecen dentro de los poros.

Una observación importante de las microscopías de las muestras BLFO-3, BLFO-5, BLFO-20 y BLFO-15-T75-PV1.1 es la presencia de estructuras con formas irregulares que acompañan a las nanopartículas después de remover el molde de la muestra. En la figura 3.13, se encuentran las microscopías de las muestras BFO-T100-SS, BFO, BLFO-10 y BLFO-15. La medición de BFO-T100-SS indica la formación de material bulk mientras que la de BFO indica partículas aglomeradas adheridas a una estructura de forma irregular. En BLFO-10, se aprecia una aglomeración independiente de partículas y en BLFO-15 se observa una estructura de forma irregular.

En la microscopía de BFO-T110-SS, en comparación a las muestras presentadas en las figuras 3.11 y 3.12, el crecimiento de material bulk en lugar de nanopartículas se debe a que no se empleó el molde mesoporoso para sintetizarla y el tamaño de las partículas no fue controlado. Esto señala nuevamente la ventaja que presenta el método de nanocasting para controlar la morfología de las muestras.

Se sugiere que el proceso de impregnación influye en la morfología de las muestras. Como se notó en la figura 3.9, el uso del molde mesoporoso en la síntesis es importante para obtener picos principales definidos y estabilizar la fase pura de ferrita de bismuto. Por esto, se presumen que las nanopartículas que crecieron dentro del molde constituyen la fase principal y las estructuras sin forma o aglomeraciones que se forman fuera del molde representan las fases secundarias Bi_2O_3 y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

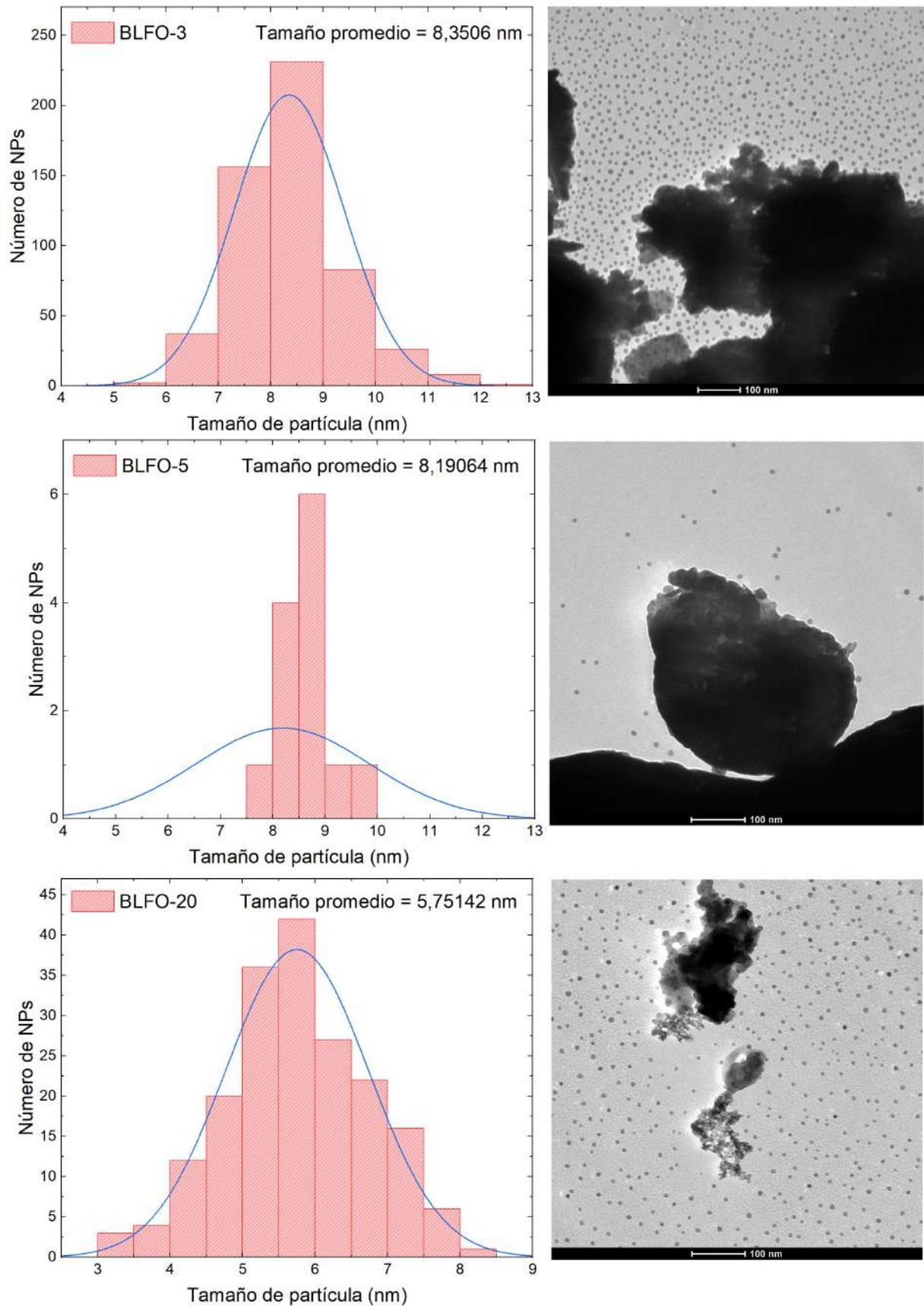


Figura 3.11: TEM de muestras de BiFeO_3 dopada con lantano en concentraciones de 3%, 5% y 20%, y análisis del tamaño de partículas.

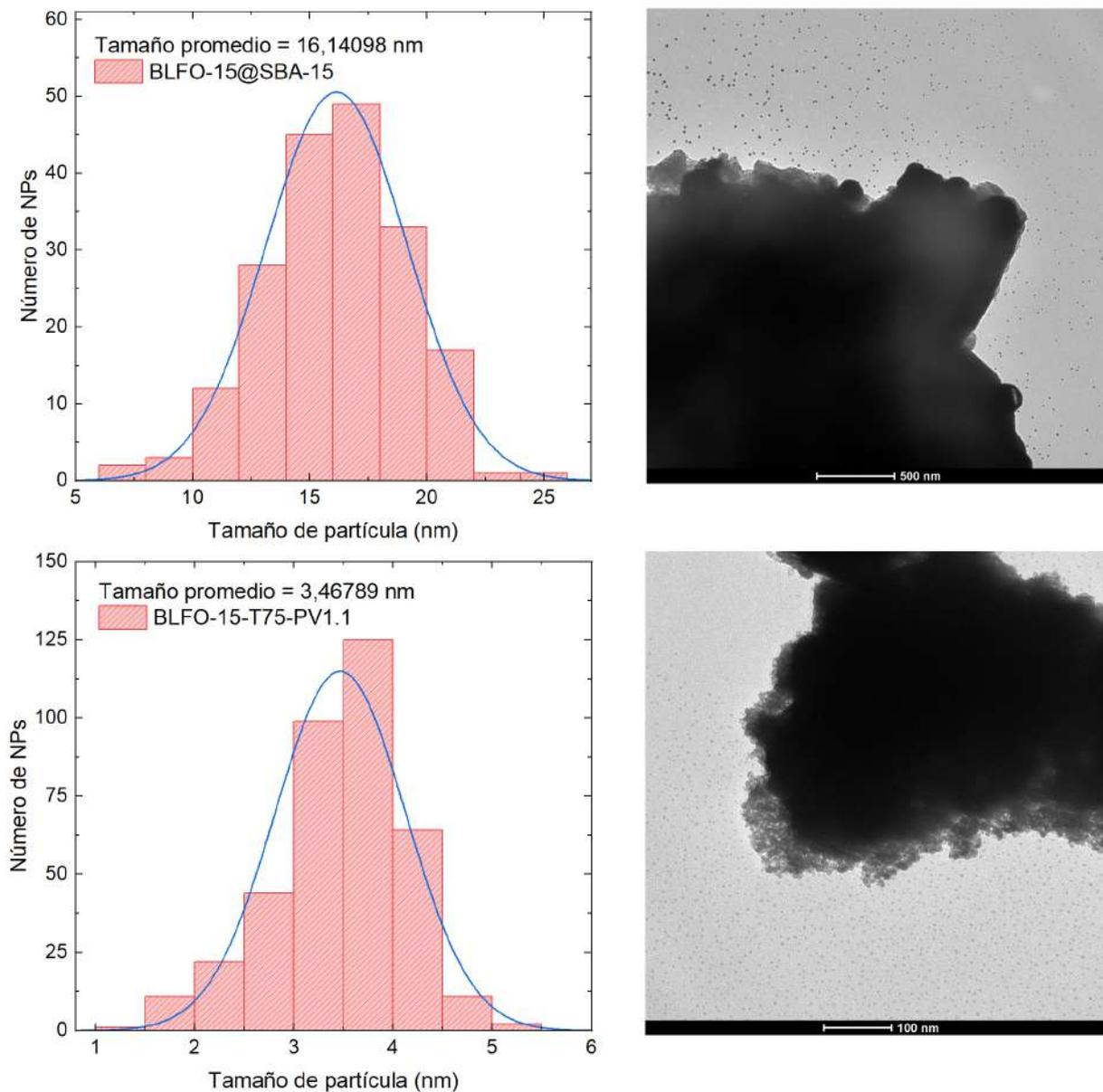


Figura 3.12: TEM de muestras de BiFeO₃ dopada con 15% de lantano. Superior: Impregnada en SBA-15 y secada a 110°C. Inferior: Después de la remoción del molde y secada a 75°C.

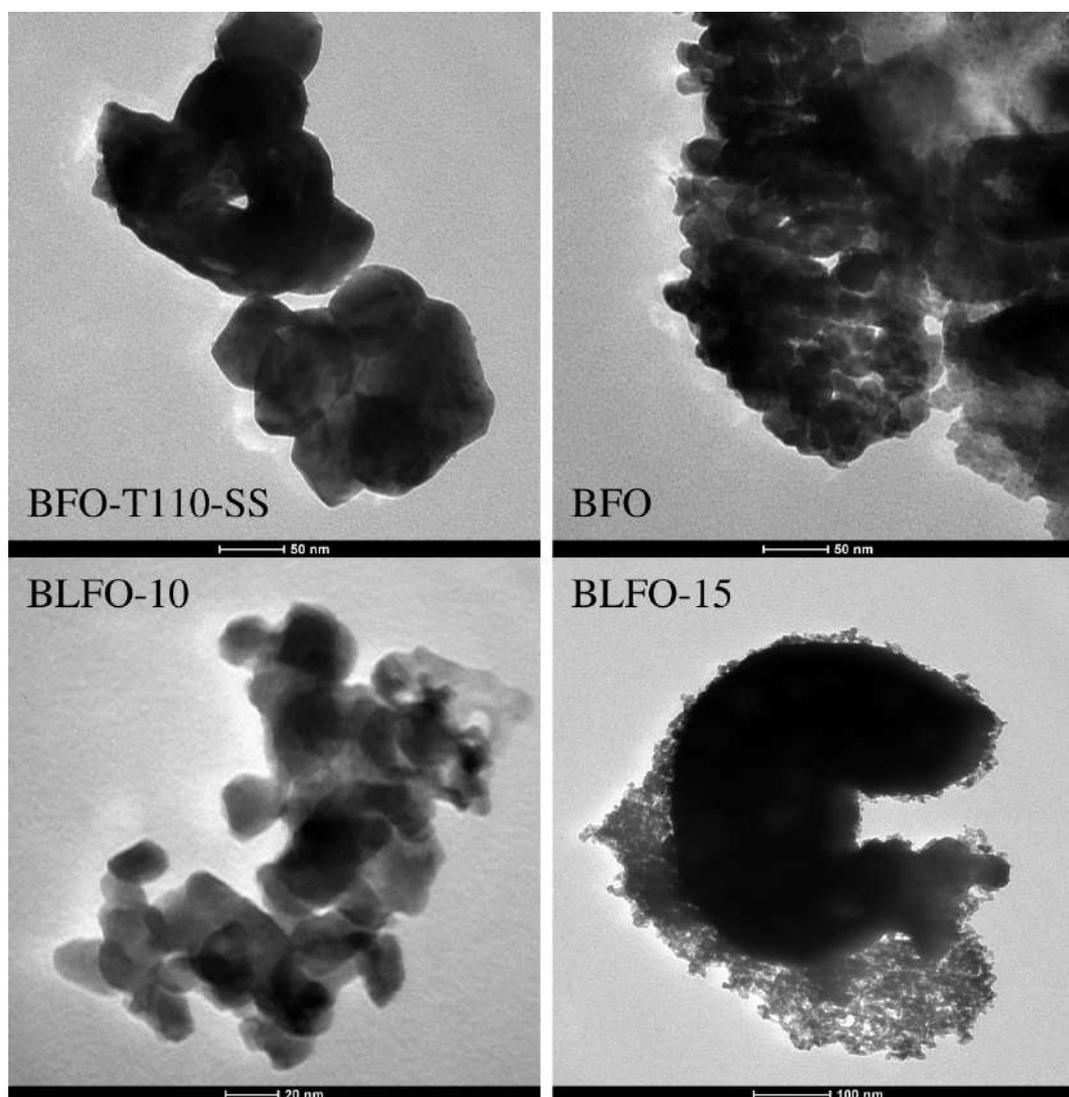


Figura 3.13: TEM de muestras de BiFeO₃ sintetizadas con concentraciones de 0%, 10% y 15% de dopaje de lantano y muestra sintetizada sin dopaje y sin molde mesoporoso.

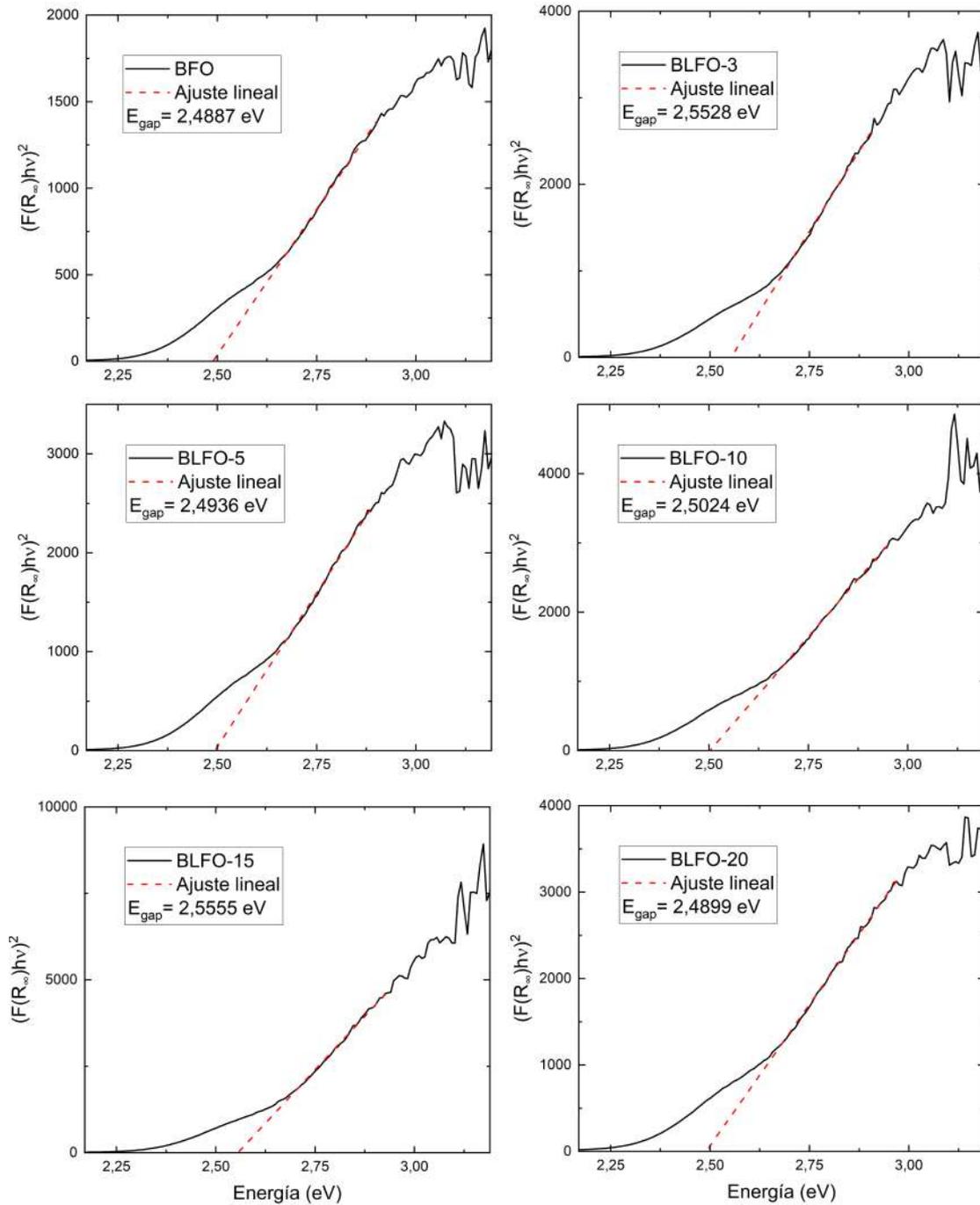


Figura 3.14: Método de Tauc para estimar la brecha energética para transiciones directas de las muestras de BFO y BLFO-X.

3.1.3. Caracterización óptica

Para investigar las propiedades ópticas de las muestras de BFO y BLFO-X, se transformó a los espectros de reflectancia difusa UV-Vis me-

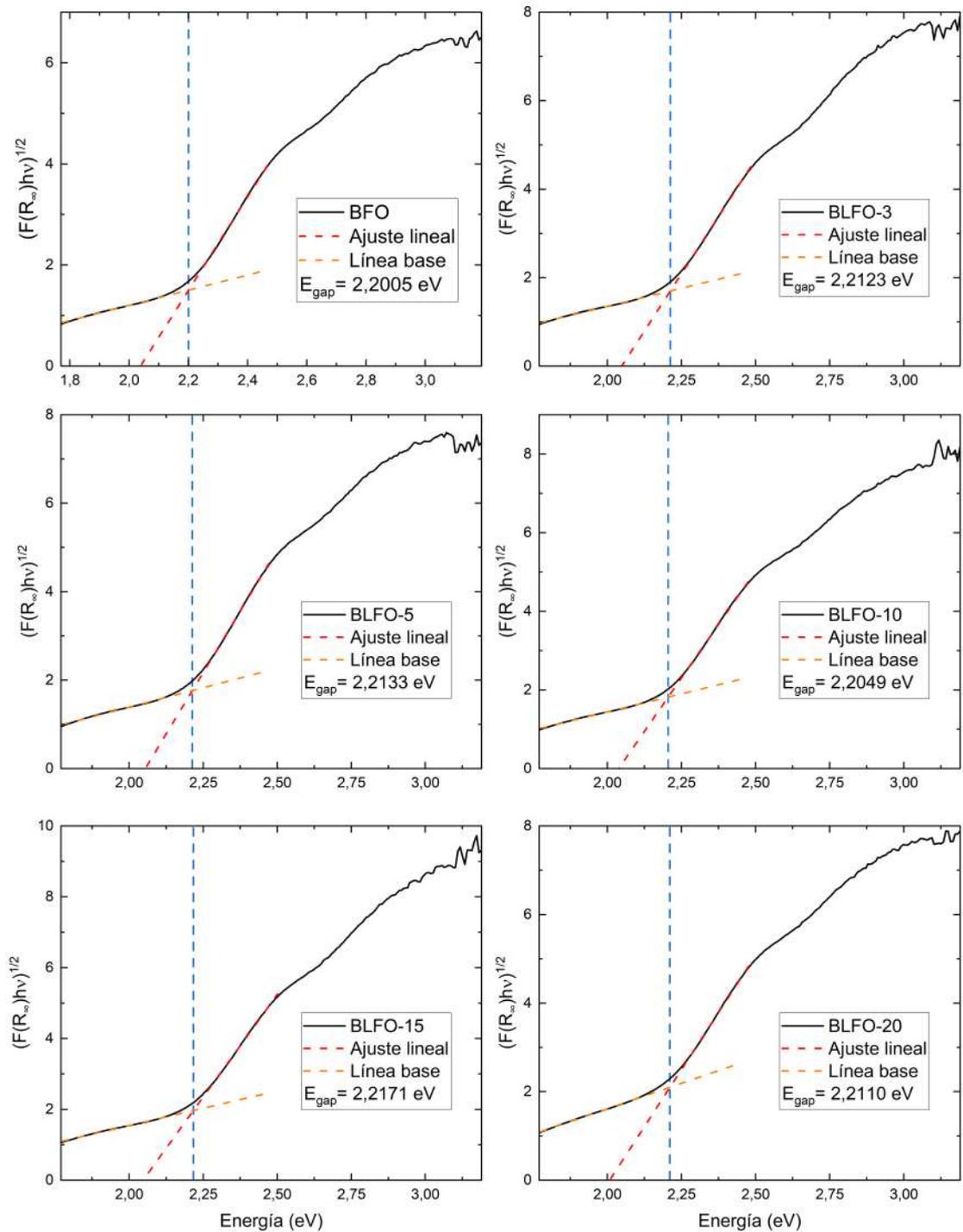


Figura 3.15: Método de Tauc para estimar la brecha energética para transiciones indirectas de las muestras de BFO y BLFO-X.

diante el método de Tauc con el objetivo de estimar la brecha energética. En la figura 3.14, se encuentra el gráfico de Tauc para transiciones directas. Debido a que las funciones $(F(R_{\infty}h\nu))^2$ tienden a cero, se realizaron ajustes en las regiones lineales y los cortes con el eje x (energía del fotón) se consideraron como los valores de las brechas energéticas. Estos se encontraron entre 2,4887 eV y 2,555 eV, que concuerdan con el rango reportado de 2.2–2.8 eV [68].

En la figura 3.15, se encuentra el gráfico de Tauc para transiciones indirectas. Para estas transiciones, las funciones $(F(R_{\infty}h\nu))^{1/2}$ no tienden a cero. Por esto, se realizaron ajustes en las regiones lineales y sus intersecciones con las líneas base fueron considerados como valores del band gap. Estos se encontraron 2.2005 eV y 2,2171 eV, que corresponden al rango expuesto en estudios previos.

3.2. Conclusiones y recomendaciones

Muestras de BLFO fueron preparadas por el método de nanocasting. La caracterización estructural mediante difracción de rayos X a altos ángulos permite observar una tendencia de disminución de impurezas conforme aumenta el dopaje. Se encontró que dopar a BFO con el 15 % de lantano es un parámetro óptimo para obtener un mayor porcentaje de fase pura.

Se evidenció que el método de nanocasting es sensible a la temperatura de evaporación y que esta desempeña un rol importante en el porcentaje de fase cristalina. La temperatura óptima, a la cual se ajustó el horno sin ventilación, para obtener un alto porcentaje de cristalinidad en la muestra fue de 120°C. Se observó que el uso del molde mesoporoso reduce considerablemente la cantidad de fases secundarias. Por tanto, se señala la potencialidad del método de nanocasting para estabilizar la fase pura de ferrita de bismuto.

Mediante el refinamiento Rietveld, se encontró que los parámetros de red de BLFO tienden a aumentar conforme incrementa el dopaje. Tal resultado es peculiar puesto que se había reportado una reducción de estos al sustituir iones de bismuto por iones de menor tamaño.

Con respecto a la morfología de las muestras, se reportó la presencia

de nanopartículas redondas y monodispersas de tamaño entre 3.47 nm y 8.35 nm acompañadas por estructuras de forma irregular. El resultado es novedoso puesto que no se ha reportado otro método que permita obtener al compuesto BLFO en nanopartículas del tamaño y condiciones descritas. Se propone que las nanopartículas son de fase pura, mientras que las partículas de forma irregular están formadas por dos o más fases. Por lo tanto, se recomienda en estudios futuros, realizar un análisis con microscopía electrónica de alta resolución.

Se estudió la influencia del dopante lantano, uso del molde mesoporoso ordenado SBA-15 y temperatura de evaporación de las muestras en los parámetros estructurales, morfología y propiedad óptica de la ferrita de bismuto cumpliendo los objetivos del trabajo.

Capítulo A

Lista de Contribuciones a Conferencias

Póster: The role of the nanocasting strategy on the phase formation of doped bismuth ferrite nanoparticles

Autores: Kevin Cárdenas, Ximena Bastidas, Maria J. Benitez y Alexis Debut

31st International Materials Research Congress 2023, Cancún - México, 2023

Referencias bibliográficas

- [1] Guadalupe Izamar Delgado Ángeles. Efecto del tamaño de partícula en las propiedades magnéticas y dieléctricas del $BiFeO_3$., Junio 2018.
- [2] Hafiz Abdul Ali Khan, Saif Ullah, Gul Rehman, Sajid Khan, and Iftikhar Ahmad. First principle study of band gap nature, spontaneous polarization, hyperfine field and electric field gradient of desirable multiferroic bismuth ferrite ($BiFeO_3$). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 148:109737, 2021.
- [3] Tong Zhao, Andreas Scholl, F Zavaliche, Kwangha Lee, Mikel Holcomb, Andrew Doran, M. Cruz, Y Chu, C Ederer, N Spaldin, Rasmi Das, D Kim, Seung-Hyub Baek, Chang-Beom Eom, and Rubika Ramesh. Electric control of antiferromagnetic domains in multiferroic $BiFeO_3$ films at room temperature. *Nature materials*, 5:823–9, 11 2006.
- [4] Shengzhen Cai. Bismuth-containing multiferroics; synthesis, structure and magnetic properties. 2013.
- [5] J. Silva, Adnelys Reyes Berazain, Hilda Esparza, Hector Camacho Montes, and Luis Fuentes-Cobas. $BiFeO_3$: A review on synthesis, doping and crystal structure. *Integrated Ferroelectrics*, 126:47–59, 01 2011.
- [6] Ricky Chuang, Chung-Chieh Shih, and Cheng-Liang Huang. The enhanced electrode-dependent resistive random access memory based on $BiFeO_3$. *Applied Physics A*, 129, 04 2023.

- [7] Shahnaz Kossar, R. Amiruddin, Asif Rasool, N.V. Giridharan, D. Dhayanithi, and M.C. Santhosh Kumar. Ferroelectric polarization induced memristive behavior in bismuth ferrite ($BiFeO_3$) based memory devices. *Superlattices and Microstructures*, 148:106726, 2020.
- [8] Rachida Douani, Nouara Lamrani, M'hand Oughanem, Malika Saidi, Yannick Guhel, Ahcène Chaouchi, and Bertrand Boudart. Improvement of humidity sensing performance of $BiFeO_3$ nanoparticles-based sensor by the addition of carbon fibers. *Sensors and Actuators A: Physical*, 307, 2020.
- [9] Abhishek Raj, Manish Kumar, Arvind Kumar, Kedar Singh, Subhash Sharma, Ram C. Singh, Manish Singh Pawar, M.Z.A. Yahya, and Avneesh Anshul. Comparative analysis of 'la' modified $BiFeO_3$ -based perovskite solar cell devices for high conversion efficiency. *Ceramics International*, 49(1):1317–1327, 2023.
- [10] Thomas Cadenbach, Maria J. Benitez, Lucía Morales, César Costa, Luis Lascano, F. Quiroz, Alexis Debut, and Karla Vizueté. Nanocasting synthesis of $BiFeO_3$ nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic activity. 2020.
- [11] Ji Hye Lee, Ignasi Fina, Xavi Marti, Young Kim, Dietrich Hesse, and Marin Alexe. Spintronic functionality of $BiFeO_3$ domain walls. *Advanced Materials*, 26, 09 2014.
- [12] L. Han Z. Zhang R. Zhang H. Olin Y. Yang N. Wang, X. Luo. Structure, performance, and application of $BiFeO_3$ nanomaterials. 2020.
- [13] Peter Fischer, M Polomska, Izabela Sosnowska, and M Szymanski. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures $BiFeO_3$. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13:1931, 11 2000.
- [14] Matam Kumar, M. Kumar, V.R. Palkar, Srinivas Kuchipudi, and S. Suryanarayana. Ferroelectricity in pure $BiFeO_3$ ceramic. *Applied Physics Letters*, 76:2764–2766, 05 2000.
- [15] Sayeed Shafayet Chowdhury, Abu Hena Mostafa Kamal, Rana Hossein, Mehedi Hasan, Md. Fakhrul Islam, Bashir Ahmmad, and M.A. Basith. Dy doped $BiFeO_3$: A bulk ceramic with improved multiferroic

properties compared to nano counterparts. *Ceramics International*, 43(12):9191–9199, 2017.

- [16] Muhammad Amin, Hafiz Rafique, Ghulam Mustafa, Asif Mahmood, Shahid Ramay, Shahid Atiq, and Syedmansoor Ali. Effect of la/cr co-doping on dielectric dispersion of phase pure BiFeO_3 nanoparticles for high frequency applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 06 2021.
- [17] A. Joana Preethi and M. Ragam. Effect of doping in multiferroic bfo: A review. *Journal of Advanced Dielectrics*, 11(06), 2021.
- [18] Yongtao Li, Chenyong Shi, Hongguang Zhang, Xuemin He, and Liqing Liu. Magnetic properties and local structure of the (la, co) co-doped $\text{bi}_{1-x}\text{la}_x\text{fe}_{0.95}\text{co}_{0.05}\text{o}_3$. *Crystals*, 11(9), 2021.
- [19] M. A. Domínguez-Crespo J.A. Matutes-Aquino A. M. González D. S. García-Zaleta, A. M. Torres-Huerta and M. E. Villafuerte-Castrejón. Solid solutions of la-doped BiFeO_3 obtained by the pechini method with improvement in their properties. 2014.
- [20] M. A. Basith Md. S. Hossain-B. Ahmmad M. A. Zubair A. Hussain M. Hasan, M. A. Hakim and Md. F. Islam. Size dependent magnetic and electrical properties of ba-doped nanocrystalline BiFeO_3 . 2016.
- [21] Y. Zhang J. Yuan Y. Wang H. Gu. Y. Hu, L. Fei. Synthesis of bismuth ferrite nanoparticles via a wet chemical route at low temperature. 2011.
- [22] Mohd Nadeem, Wasi Khan, Shakeel Khan, Shahid Husain, Fouran Singh, Azizurrahman Ansari, D. Shukla, Abdul Ahad, M. Jaleel Akhtar, and Vishal Chakradhary. Structural, optical and enhanced multiferroic properties of la/cr co- substituted bifeo 3 nanostructures. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 31, 07 2020.
- [23] Stuart Burns, Oliver Paull, Jean Juraszek, Nagarajan Valanoor, and Daniel Sando. The experimentalist's guide to the cycloid, or noncollinear antiferromagnetism in epitaxial BiFeO_3 . *Advanced Materials*, 09 2020.

- [24] X. Deng et al. A protocol for the nanocasting method: Preparation of ordered mesoporous metal oxides. 2016.
- [25] Harun Tüysüz. Novel mesostructured metal oxides. 2008.
- [26] Nicola A. Spaldin. Multiferroics: Past, present, and future. *MRS Bulletin*, 42(5):385–390, 2017.
- [27] Agronovskaya AI Smolensky GA, Isupov VA. *Sov Phys Solid State*, 1959.
- [28] G. D. Achenbach, W. J. James, and R. Gerson. Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 50(8):437–437, 1967.
- [29] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613):1719–1722, 2003.
- [30] Thomas Cadenbach, Maria J. Benitez, Sofia Andrade Tirado, Valeria Ochoa-Herrera, Alexis Debut, and Karla Vizueté. Adsorption enhanced photocatalytic degradation of rhodamine b using $\text{gdxbil-xfeo}_3@ \text{sba-15}$ ($x= 0, 0.05, 0.10, 0.15$) nanocomposites under visible light irradiation. *Ceramics International*, 47(20):29139–29148, 2021.
- [31] H. Wu and X. Zhu. Microstructures, magnetic, and dielectric properties of ba-doped BiFeO_3 nanoparticles synthesized via molten-salt route. 2019.
- [32] An-Hui. Schüth F. Lu. Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials. 2006.
- [33] D. Yang, H.; Zhao. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. 2005.
- [34] Wilson J. Sandcastle tutorial. 2020.
- [35] Marina Martínez Carmona, Yurii Gun’ko, and María Vallet-Regí. Mesoporous silica materials as drug delivery: “the nightmare” of bacterial infection. *Pharmaceutics*, 10:279, 12 2018.

- [36] A. Ruplecker. Host-guest chemistry of mesoscopically ordered porous materials. 2007.
- [37] F. Gu, D.; Schüth. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. 2014.
- [38] Yangang Wang, Xia Bai, Fei Wang, Hengfei Qin, Chaochuang Yin, Shifei Kang, Xi Li, Yuanhui Zuo, and Lifeng Cui. Surfactant-assisted nanocasting route for synthesis of highly ordered mesoporous graphitic carbon and its application in co2 adsorption. *Scientific Reports*, 6:26673, 05 2016.
- [39] Z.; Zimmermann H.; Goldfarb D. Zhang, J.; Luz. The formation of the mesoporous material mcm-41 as studied by epr line shape analysis of spin probes. 2000.
- [40] A. Popkov, Margarita Davydova, K. Zvezdin, Sergej Solov'yov, and Anatoly Zvezdin. Origin of the giant linear magnetoelectric effect in perovskite-like multiferroic bifeo₃. *Physical Review B*, 93:094435, 03 2016.
- [41] M. Shahbazi E. W. Collings S. X. Dou Y. Dua, Z. X. Cheng and X. L. Wang. Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties in lanthanum doped BiFeO₃ by hydrothermal synthesis. 2010.
- [42] F.-Z. Qian D.-M. Jiang C.-M. Wang C. Yang, J.-S. Jiang and W.-G. Zhang. Effect of ba doping on magnetic and dielectric properties of nanocrystalline BiFeO₃ at room temperature. 2010.
- [43] A. Nairan-Y. B. Xu A. Awan, S. Riaz and S. Naseem. Tunable magnetic and dielectric properties of BiFeO₃ nanoparticles-effect of lanthanum doping. 2016.
- [44] A. Chaudhuri and K. Mandal. Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties of lanthanum doped bismuth ferrite nanostructures. 2012.
- [45] V. Kumar N. Sheoran, A. Kumar and A. Banerjee. Structural, optical, and multiferroic properties of yttrium -substituted BiFeO₃ nanostructures. 2007.
- [46] S.R. Stock B.D. Cullity. Elements of x-ray diffraction. 2014.

- [47] I. R. Evans J. S. O. Evans. Structure analysis from powder diffraction data: Rietveld refinement in excel. 2020.
- [48] G. Will. Powder diffraction. the rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. 2006.
- [49] Z. B. Ayala; J. Peñalva; J. M. Hernández; H. Loro; C. Eyzaguirre. Study of the optical and photovoltaic properties in nanoparticles of $BiFeO_3$. 2020.
- [50] N.M. Shinde J.M. Yun R.S. Mane K.H. Kim. S. Singh, R.K. Sahoo. Synthesis of bi_2o_3 - mno_2 nanocomposite electrode for wide-potential window high performance supercapacitor. 2019.
- [51] T. He Y. Hu Q. Deng Y. Mao-S. Wang. G. Wang, D. Cheng. Enhanced visible-light responsive photocatalytic activity of $bi_{25}feo_{40}/bi_2fe_4o_9$ composites and mechanism investigation. 2019.
- [52] J. Esparza A. Cervantes A. Dominguez. R. Ojeda, I. Pérez. Sba-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. 2015.
- [53] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. 1968.
- [54] M. Pacia P. Makuła and W. Macyk. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uvvis spectra. 2018.
- [55] R.; Vancu A. Tauc, J.; Grigorovici. Optical properties and electronic structure of amorphous germaniums. 1966.
- [56] J. I. Pankove. Optical processes in semiconductors. 1971.
- [57] F. Kubelka, P.; Munk. A contribution to the optics of pigments. 1931.
- [58] C. B. Carter. D. B. Williams. Transmission electron microscopy. a textarticle for materials science. 1996.

- [59] C. L. Peza J. Lara G. Alonso-B. Pawelec R. Huirache-Acuña, R. Nava and E. Rivera. Sba-15 mesoporous silica as catalytic support for hydrodesulfurization catalysts—review. 2013.
- [60] Bruker AXS GmbH.
- [61] Proinstra S.A., Oct 2021.
- [62] James Kaduk, Simon Billinge, Robert Dinnebier, Nathan Henderson, Ian Madsen, Radovan Černý, Matteo Leoni, Luca Lutterotti, Seema Thakral, and Daniel Chateigner. Powder diffraction. *Nature Reviews Methods Primers*, 1, 12 2021.
- [63] Ngai Li, Sarka Perutkova, and Michael Rappolt. My first electron density map: A beginner's guide to small angle x-ray diffraction. *Elektrotehniski Vestnik/Electrotechnical Review*, 84, 07 2017.
- [64] Mohammad Khodabakhsh. Effect of ionic radius of a-site dopants on the phase transition temperature and crystal structure of bismuth ferrite/ mohammadreza khodabakhsh; thesis advisor İbrahim burç mısırlioğlu. 2014.
- [65] Zijun Hu, Da Chen, Sen Wang, Ning Zhang, Laishun Qin, and Yue-xiang Huang. Facile synthesis of sm-doped bifeo₃ nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic performance. *Materials Science and Engineering: B*, 220:1–12, 2017.
- [66] B. Purusottam Reddy, M. Chandra Sekhar, B. Poorna Prakash, Youngsuk Suh, and Si-Hyun Park. Photocatalytic, magnetic, and electrochemical properties of la doped BiFeO₃ nanoparticles. *Ceramics International*, 44(16):19512–19521, 2018.
- [67] Q.R. Yao, J. Cai, H.Y. Zhou, G.H. Rao, Z.M. Wang, and J.Q. Deng. Influence of la-doping on structure and magnetic behaviors in BiFeO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 633:170–173, 2015.
- [68] Feng Gao, Xinyi Chen, Kuibo Yin, Shuai Dong, Zhifeng Ren, F.T. Yuan, Tao Yu, Zhigang Zou, and Jun-Ming Liu. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic bifeo₃ nanoparticles**. *Advanced Materials*, 19, Octubre 2007.