

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi_2YNbO_7 .

BÁRBARA JESÚS PRUNEDA DE LA FUENTE

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi_2YNbO_7 .

BÁRBARA JESÚS PRUNEDA DE LA FUENTE

Profesor Tutor: Dr. Daniel Serafini.

Profesores Comisión: Dr. Álvaro San Martín.

Dr. Raúl Cordero Carrasco.

Dr. Dinesh Pratap Singh.

Trabajo de Graduación presentado a la Facultad de Ciencias, en cumplimiento
parcial de los requerimientos exigidos para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico.

SANTIAGO DE CHILE

DICIEMBRE 2012

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer al equipo que conforma el Laboratorio de Materiales y Análisis Térmico de la Universidad de Santiago de Chile. Al doctor Daniel Serafini, por darme la oportunidad de desarrollar mi trabajo de titulación e introducirme en el ámbito de la física de materiales. También agradezco profundamente a mis amigas del doctorado de Ciencia de Materiales USACH, la Sra. Loreto Troncoso por su incansable ayuda en el desarrollo de mi trabajo, enseñándome las bases y fundamentos de estudios cristalográficos, y también a la Srta. Carola Martínez por sus buenos aportes y consejos.

También quiero agradecer a mis muy queridas amigas de la universidad que me han brindado su amistad, su tiempo, su comprensión, horas de estudio, risas, fiestas, pijamadas, paseos a la playa y muchas cosas mas: Tania Silva, Francisca Quiroz, Andrea Molina, Pamela Hernández, Maria José Quiroga, Marinka Quezada, Denisse Quinteros y Marta Caballero. No quiero dejar de mencionar a los señores Rodrigo Donoso, Jorge Muñoz, Willy Klöckner, Sergio Correa, Felipe Pardo y Espinosa, Rubén Meza y Jerez por todos los buenos momentos y tardes de ocio en la universidad. Agradezco sinceramente a todas las personas que contribuyeron en mi desarrollo como profesional, que aunque no estén mencionadas aquí no significa que sean menos importantes.

Finalmente agradezco profundamente a mi familia, a mi persona especial, el señor Yuri Ravanal, no hay nada que pueda escribir aquí que tú ya no sepas, aun así te agradezco profundamente las largas horas de estudio y compartir conmigo tu gran conocimiento en diferentes áreas.

También a mis padres Marcos Pruneda y Cecilia De La Fuente por todo el apoyo que me brindaron todos estos años, por ser los mejores padres que pude haber tenido y por toda la preocupación y amor que me han entregado, a mis dos queridísimas hermanas Belén y Brunett Pruneda que sin ellas mi vida no seria como es. A todos ustedes les agradezco profunda e infinitamente que estén conmigo, ya que sin ustedes nada de esto podría haber sido posible.

TABLA DE CONTENIDOS

<u>1.</u>	INTRODUCCIÓN	1
<u>1.1</u>	Óxido de Bismuto Bi_2O_3	4
<u>1.1.1</u>	Fase $\delta-Bi_2O_3$	5
<u>1.2</u>	Estructura tipo Fluorita.....	7
<u>1.3</u>	Sustitución de Bi^{+3} por otros cationes	8
<u>1.4</u>	Estructura cristalina tipo Pirocloro.....	11
<u>1.4.1</u>	Comparación entre $A_2B_2O_7$ y la fase Bi_2YNbO_7	13
<u>1.4.2</u>	Pirocloros con actividad fotocatalítica.....	13
<u>1.5</u>	Fotocatalizadores	14
<u>1.5.1</u>	Fotocatálisis	14
<u>1.5.2</u>	Teoría de Bandas.....	15
<u>1.5.3</u>	Semiconductores con actividad fotocatalítica	16
<u>1.6</u>	Mecanosíntesis de la fase Bi_2YNbO_7	19
<u>1.6.1</u>	Activación mecánica: Molienda de alta energía.....	19
<u>1.6.2</u>	Preparación de la fase Bi_2YNbO_7	21
<u>1.6.3</u>	Resultados de la preparación de la fase Bi_2YNbO_7	23
<u>2.</u>	DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS	26
<u>2.1</u>	Análisis Térmico	26
<u>2.1.1</u>	Calorimetría Diferencial de Barrido DSC y Termogravimetría TG... ..	26
<u>2.2</u>	Análisis mediante Difracción de Rayos X.....	28
<u>2.2.1</u>	Difracción de Rayos X.....	28
<u>2.2.2</u>	Difractómetro de Polvo.....	29
<u>2.2.2.1</u>	Tipo de Geometría.....	30
<u>2.2.2.2</u>	Producción de Rayos X	31
<u>2.2.3</u>	Naturaleza de Rayos X	32
<u>2.2.4</u>	Análisis cuantitativo mediante DRX.....	33
<u>2.3</u>	Análisis Estructural	34
<u>2.3.1</u>	Método Rietveld	34

<u>2.3.1.1</u>	<i>Cálculo de la intensidad de los picos de Rayos X</i>	35
<u>2.3.1.2</u>	<i>Cálculo del factor de estructura</i>	35
<u>2.3.1.3</u>	<i>Funciones para modelar el perfil de un pico</i>	35
<u>2.3.1.4</u>	<i>Modelado de fondo de un patrón de difracción</i>	36
<u>2.3.1.5</u>	<i>Criterios de ajuste para el refinamiento</i>	37
<u>2.3.2</u>	<i>Tamaño de Cristalita y microdeformación por el método de WH</i>	39
<u>2.3.2.1</u>	<i>Efectos instrumentales de un difractómetro de polvo</i>	39
<u>2.3.2.2</u>	<i>Tamaño de cristalita en una muestra policristalina</i>	40
<u>2.3.2.3</u>	<i>Microdeformaciones en una muestra policristalina</i>	42
<u>2.3.2.4</u>	<i>Método de Williamson-Hall</i>	42
<u>2.4</u>	<i>Análisis Fotofísico</i>	43
<u>2.4.1</u>	<i>Espectroscopía ultravioleta/visible</i>	43
<u>2.4.1.1</u>	<i>Principio Físico</i>	44
<u>2.4.1.2</u>	<i>Espectrofotómetro UV/VIS</i>	45
<u>2.4.2</u>	<i>Espectroscopía de reflectancia Difusa</i>	46
<u>2.4.2.1</u>	<i>Principio Físico</i>	46
<u>2.4.2.2</u>	<i>Teoría de Kubelka Munk</i>	48
<u>2.4.3</u>	<i>Accesorio Labsphere RSA-PE-20</i>	50
<u>3.</u>	<i>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</i>	53
<u>3.1</u>	<i>Análisis térmico de la fase Bi_2YNbO_7</i>	53
<u>3.2</u>	<i>Análisis mediante difracción de la fase Bi_2YNbO_7</i>	55
<u>3.3</u>	<i>Análisis estructural de la fase Bi_2YNbO_7</i>	56
<u>3.4</u>	<i>Análisis de propiedades fotofísicas de la fase Bi_2YNbO_7</i>	56
<u>4.</u>	<i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	59
<u>4.1</u>	<i>Análisis térmico y análisis DRX de la fase Bi_2YNbO_7</i>	59
<u>4.1.1</u>	<i>Análisis térmico y análisis DRX de la fase Bi_2YNbO_7 con diferentes tratamientos térmicos</i>	60
<u>4.2</u>	<i>Caracterización de las muestras no estables termicamente</i>	87
<u>4.3</u>	<i>Análisis Rietveld</i>	90
<u>4.3.1</u>	<i>Refinamiento Rietveld de la fase Bi_2YNbO_7</i>	90

<u>4.3.1.1</u> Refinamiento rietveld con un solo sitio 32f para el oxígeno.....	92
<u>4.3.1.2</u> Refinamiento rietveld con los sitios 32f y 8c para el oxígeno	94
<u>4.3.1.3</u> Comparación entre ambos refinamientos	96
<u>4.3.1.4</u> Refinamiento rietveld de la fase Bi_2YNbO_7 con diferentes tratamientos térmicos	102
<u>4.4</u> Determinación del tamaño de cristalita y microdeformación	110
<u>4.5</u> Análisis Fotofísico.....	113
<u>4.5.1</u> Reflectancia difusa de la fase Bi_2YNbO_7	113
<u>4.5.2</u> Determinación del Band Gap de la fase Bi_2YNbO_7	115
<u>4.5.3</u> Tipo de transición electrónica de la fase Bi_2YNbO_7	117
<u>4.5.4</u> Estructura de las bandas de valencia y conducción de la fase Bi_2YNbO_7	120
 <u>5.</u> CONCLUSIONES	123
 <u>6.</u> BIBLIOGRAFÍA	125
 <u>7.</u> APÉNDICE.....	128

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>1.1.-</u> Modelo que se han propuesto para la disposición de los átomos de oxígeno dentro de la celda unidad de $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$	6
<u>1.2.-</u> Estructura de la fluorita (CaF_2).	7
<u>1.3.-</u> Sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos en la celda unidad de un sistema cúbico centrado en las caras o FCC.....	8
<u>1.4.-</u> La estructura Pirocloro es derivada de la estructura fluorita.....	12
<u>1.5.-</u> Proceso fotocatalítico de un semiconductor por medio de absorción de luz solar... ..	14
<u>1.6.-</u> La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por la existencia de bandas de orbitales.	15
<u>1.7.-</u> Esquema de la formación de bandas de un semiconductor, mostrando arriba la banda de conducción y abajo la banda de valencia, con sus respectivos HOMO y LUMO)....	17
<u>1.8.-</u> Estructura de bandas y distribución de electrones a 0°K para un metal y para un semiconductor intrínseco....	18
<u>1.9.-</u> Diagrama esquemático del proceso de activación mecánica.....	20
<u>1.10.-</u> Molino Spex 8000D con sus respectivos contenedores y las bolillas de acero endurecido con los respectivos contenedores WC....	21
<u>2.1.-</u> Fenómeno de difracción en una disposición ordenada de átomos....	29
<u>2.2.-</u> Esquema de un difractómetro de polvos, con geometría de Bragg-Brentano....	30
<u>2.3.-</u> Generación de un fotón de Rayo X a través de transiciones electrónicas producidas en el ánodo de un tubo de Rayo X.....	31
<u>2.4.-</u> Espectro de radiación continua y Espectro de radiación característica.....	33
<u>2.5.-</u> Comparación entre las líneas de perfil de las funciones Cauchy, Gauss y Pseudo-Voigt.....	36
<u>2.6.-</u> Anchura y forma ideal de un pico de difracción y amplitudes ensanchadas por defectos instrumentales y microestructurales.....	39
<u>2.7.-</u> Representación esquemática: tamaño de partícula o grano, tamaño de cristal, tamaño de cristalita y tamaño de dominio.....	40
<u>2.8.-</u> Espectro electromagnético de la luz visible y de la luz ultravioleta cercana.....	44
<u>2.9.-</u> Reflexión en una muestra Especular, Reflexión en una muestra Irregular y Reflexión en una muestra Particulada	47
<u>2.10.-</u> Esquema de reflectancia y transmitancia difusos en una muestra particulada.....	48
<u>2.11.-</u> Componentes básicos del accesorio RSA-PE-20.....	50
<u>2.12.-</u> Configuración óptica del accesorio RSA-PE-20.....	51
<u>2.13.-</u> Componentes de la Esfera de Integración del accesorio RSA-PE-20.....	52
<u>3.1.-</u> Termobalanza TA Instruments SDT 2960 con DSC-TGA simultáneos.....	53
<u>3.2.-</u> Horno Lindberg utilizado para tratar térmicamente la fase Bi_2YNbO_7	54
<u>3.3.-</u> Difractómetro de Rayos X Shimadzu XRD 6000 con ánodo de cobre y geometría de Bragg-Brentano.	55

<u>3.4.- Espectrómetro UV/VIS Perkin Elmer.....</u>	57
<u>3.5.- Accesorio de reflectancia difusa RSA-PE-20.....</u>	57
<u>4.1.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.....</u>	59
<u>4.2.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C.....</u>	60
<u>4.3.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C</u>	61
<u>4.4.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas..</u>	61
<u>4.5.- Difractograma de la fase a 700°C con isoterma de 4 horas</u>	62
<u>4.6.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.</u>	62
<u>4.7.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.....</u>	63
<u>4.8.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas</u>	63
<u>4.9.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas.....</u>	64
<u>4.10.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas</u>	64
<u>4.11.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24.</u>	65
<u>4.12.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas.</u>	65
<u>4.13.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas.....</u>	66
<u>4.14.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.....</u>	66
<u>4.15.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.....</u>	67
<u>4.16.- Comparación en cascada entre todos los difractogramas de la fase Bi_2YNbO_7 a distintas temperaturas e isotermas..</u>	69
<u>4.17.- Comparación de frente entre todos los difractogramas de la fase Bi_2YNbO_7 a distintas temperaturas e isotermas.</u>	69
<u>4.18.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 10 horas</u>	70
<u>4.19.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 10 horas.....</u>	71
<u>4.20.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 20 horas</u>	72
<u>4.21.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 20 horas.....</u>	72
<u>4.22.- Zoom de los 2 primeros picos que muestran dobletes (x) de la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 20 horas.....</u>	73
<u>4.23.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 3 horas.</u>	74
<u>4.24.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 3 horas, mostrando los picos nuevos (*) y dobletes (x) que aparecieron</u>	74
<u>4.25.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 5 horas</u>	75
<u>4.26.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 5 horas, mostrando los picos nuevos (*) y dobletes (x) que aparecieron.</u>	76
<u>4.27.- Zoom de los 2 primeros picos que muestran dobletes profundos (x) de la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 5 horas..</u>	76
<u>4.28.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 850°C con isoterma de 36 horas</u>	77
<u>4.29.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 850°C con isoterma de 36 horas.....</u>	78
<u>4.30.- Zoom de los 2 primeros picos que muestran tripletes (x) de la fase Bi_2YNbO_7 a 850°C con isoterma de 36 horas.....</u>	78

<u>4.31.-</u>	Comparación en cascada entre el difractograma de Bi_2YNbO_7 a T_{amb} y los difractogramas de descomposición a distintas temperaturas e isothermas de la fase ..	80
<u>4.32.-</u>	Difractogramas de la fase Bi_2YNbO_7 a T_{amb} y a diferentes temperaturas e isothermas, mostrando los 4 primeros picos principales.....	81
<u>4.33.-</u>	Curva TG de la fase Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 3 horas.	83
<u>4.34.-</u>	Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 5 min.	84
<u>4.35.-</u>	Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 1200°C con isoterma de 5 min	85
<u>4.36.-</u>	Comparación entre los difractogramas de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente, a 1000°C y 1200°C con isothermas de 5 min cada uno.....	85
<u>4.37.-</u>	Picos del patrón de difracción del candidato $\text{Bi}_{1.20}\text{Y}_{0.8}\text{O}_3$ mostrando sus datos cristalográficos.....	87
<u>4.38.-</u>	Difractograma para la fase Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 5 min mostrando el candidato $\text{Bi}_{1.20}\text{Y}_{0.8}\text{O}_3$	88
<u>4.39.-</u>	Picos del patrón de difracción del candidato $\text{Bi}_{1.32}\text{Y}_{0.68}\text{O}_3$ mostrando sus datos cristalográficos.....	89
<u>4.40.-</u>	Difractograma para la fase Bi_2YNbO_7 a 1200°C con isoterma de 5 min mostrando el candidato $\text{Bi}_{1.32}\text{Y}_{0.68}\text{O}_3$	89
<u>4.41.-</u>	Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con una sola ocupación para el oxígeno... ..	93
<u>4.42.-</u>	Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con dos ocupaciones para el oxígeno.	95
<u>4.43.-</u>	Celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente mostrando las posiciones para los oxígenos en color rojo, las posiciones del Bi, Y, Nb en color gris y las bandas entre cada catión y anión en color amarillo.....	98
<u>4.44.-</u>	Perspectiva central de una de las caras de la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente mostrando las posiciones para el O1(8c) y O2(32f). Las bolas grises corresponden a las posiciones del Bi, Y, Nb (4a).....	99
<u>4.45.-</u>	Disposición de los átomos de oxígeno O1 y O2 formando un tetraedro donde O2 están ubicados en los vértices y O1 en el centro de éste para la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.	99
<u>4.46.-</u>	Coordinación de los aniones O1 y O2 entorno a los cationes Bi, Nb e Y en la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente	100
<u>4.47.-</u>	Los sitios intersticiales tetraédricos se encuentran ocupados por O1 en la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente	100
<u>4.48.-</u>	Los sitios intersticiales octaédricos se encuentran vacantes en la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente	101
<u>4.49.-</u>	Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C	102
<u>4.50.-</u>	Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas.....	103
<u>4.51.-</u>	Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.....	104
<u>4.52.-</u>	Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas....	105
<u>4.53.-</u>	Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas....	106
<u>4.54.-</u>	Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas....	107

<u>4.55.-</u> Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.....	108
<u>4.56.-</u> Espectro de reflectancia difusa para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.	113
<u>4.57.-</u> Absorbancia versus longitud de onda para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.....	114
<u>4.58.-</u> Función Kubelka-Munk en función de la energía fotónica para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.	115
<u>4.59.-</u> Función Kubelka-Munk en función de la energía fotónica. La extrapolación lineal al eje de abscisas permite obtener la energía de la banda prohibida.....	116
<u>4.60.-</u> Representación logarítmica del coeficiente de absorción versus la energía fotónica menos el band gap para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.....	118
<u>4.61.-</u> $\ln(h\nu - E_g)$ versus $\ln(\alpha h\nu)$ para determinar el valor de n y así el tipo de transición para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.....	119
<u>4.62.-</u> Esquema de transición directa permitida con emisión de fotón en un semiconductor..	119
<u>4.63.-</u> Sugerencia de la Estructura de las Bandas de Valencia y Conducción para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente	122

ÍNDICE DE TABLAS

<u>1.1.-</u> Características físicas de los elementos químicos Bismuto, Itrio y Niobio.....	10
<u>1.2.-</u> Datos de la estructura tipo Pirocloro $A_2B_2O_7$	11
<u>1.3.-</u> Propiedades fotofísicas de algunos fotocatalizadores, con estructura tipo Pirocloro.....	13
<u>1.4.-</u> Características de las bolillas usadas en la molienda.....	22
<u>1.5.-</u> Peso molecular en [gr/mol] de cada uno de los precursores y de la fase Bi_2YNbO_7	23
<u>1.6.-</u> Masas (gramos) y cantidad de sustancia (mol) teóricas de los precursores con diferentes bolillas.....	23
<u>1.7.-</u> Masa experimental de cada precursor usado en la molienda....	23
<u>1.8.-</u> Resultados finales de la síntesis a diferentes horas de molienda y bolillas	24
<u>3.1.-</u> Tratamientos térmicos que recibió la fase Bi_2YNbO_7 usando una termobalanza TA Instruments SDT 2960.....	54
<u>3.2.-</u> Tratamientos térmicos que recibió la fase Bi_2YNbO_7 usando un horno convencional Lindberg.....	55
<u>4.1.-</u> Posiciones de Bragg e índices de Miller (h k l) de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente	60
<u>4.2.-</u> Temperatura y tiempo donde ocurre el pico exotérmico y pérdida de masa de la fase Bi_2YNbO_7 con diferentes tratamientos térmicos.....	67
<u>4.3.-</u> Temperatura donde ocurre el pico exotérmico y endotérmico de la fase Bi_2YNbO_7 con tratamientos térmicos por sobre el punto de fusión del óxido de bismuto.....	79
<u>4.4.-</u> Posiciones de los átomos de la fase $\delta-Bi_2O_3$ en la celda unitaria.....	90
<u>4.5.-</u> Posiciones de los átomos de la fase Bi_2YNbO_7 en la celda unitaria y OCC de cada elemento, listos para el refinamiento con una sola ocupación para el oxígeno.....	92
<u>4.6.-</u> Criterios de ajuste obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con una sola ocupación para el oxígeno.....	93
<u>4.7.-</u> Datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con una sola ocupación para el oxígeno.....	93
<u>4.8.-</u> Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con una sola ocupación para el oxígeno.....	94
<u>4.9.-</u> Posiciones de los átomos de la fase Bi_2YNbO_7 en la celda unitaria y OCC de cada elemento, listos para el refinamiento con dos ocupaciones para el oxígeno.....	94
<u>4.10.-</u> Criterios de ajuste obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con dos ocupaciones para el oxígeno.....	95
<u>4.11.-</u> Datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con dos ocupaciones para el oxígeno.....	95

<u>4.12.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con dos ocupaciones para el oxígeno.....</u>	96
<u>4.13.- Comparación entre los criterios de ajuste entre la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente con una ocupación y con dos ocupaciones para el oxígeno.....</u>	96
<u>4.14.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C.....</u>	102
<u>4.15.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C.....</u>	103
<u>4.16.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas.....</u>	104
<u>4.17.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas.....</u>	104
<u>4.18.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.....</u>	105
<u>4.19.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.....</u>	105
<u>4.20.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas.....</u>	106
<u>4.21.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas.....</u>	106
<u>4.22.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas.....</u>	107
<u>4.23.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas.....</u>	107
<u>4.24.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas.....</u>	108
<u>4.25.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas.....</u>	108
<u>4.26.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.....</u>	109
<u>4.27.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.....</u>	109
<u>4.28.- Parámetros de red y el volumen de la celda de la fase Bi_2YNbO_7 luego del refinamiento con los distintos tratamientos térmicos que recibió.....</u>	110
<u>4.29.- Valores necesarios para el calculo de D y ε usando el método de W-H..</u>	111
<u>4.30.- Tamaño de cristalita y microdeformación de la fase Bi_2YNbO_7 obtenidos con el método W-H para los distintos tratamientos térmicos.....</u>	111
<u>4.31.- Relación y constantes necesarias para calcular la energía de los fotones usando la longitud de onda.</u>	115
<u>4.32.- Configuración electrónica abreviada con respecto a gases nobles para los elementos Bi, Y, Nb y O que componen la fase Bi_2YNbO_7 a t_{amb}.</u>	120

RESUMEN

El nuevo semiconductor de fórmula Bi_2YNbO_7 con estructura cristalina tipo Fluorita y estequiometría tipo Pirocloro se obtuvo a través del método de activación mecánica usando los precursores Bi_2O_3 , Y_2O_3 y Nb_2O_5 . Éste permitió obtener una fase metaestable, debido a que el nuevo precursor a temperatura ambiente cristaliza en el mismo sistema cristalino de la fase δ de alta temperatura del óxido de bismuto, conocida como $\delta-Bi_2O_3$.

A través de la técnica de difracción de Rayos X y análisis Rietveld se obtuvo que el compuesto Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente cristaliza en una estructura cristalina tipo Fluorita, sistema cúbico centrado en las caras (FCC) con grupo espacial $Fm3m$ y parámetro de red de $a = 5.37753(56) \text{ \AA}$. Además este ajuste arrojó, que esta estructura cristalina posee el 50% de los cationes Bi^{+3} reemplazados por Y^{+3} y Nb^{+5} durante el proceso de molienda mecánica. Asimismo, usando el método de Williamson-Hall el tamaño de cristalita fue estimado en 416.67 (\AA) y las microdeformaciones en 0.00037 (u.a.) .

Usando equipos de Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido se logró estudiar la estabilidad térmica de la fase Bi_2YNbO_7 , dicha estabilidad se encuentra en el rango de temperaturas comprendidas entre 600°C , 700°C con isotermas de 4, 8, 14, 24 y 48 horas y 800°C con isoterma de 1 hora. A temperaturas cercanas y mayores al punto de fusión del óxido de bismuto (824°C) y a tiempos prolongados de tratamientos térmicos, comprendidos por

el rango de temperaturas de 750°C, 800°C, 850°C, 1000°C y 1200°C se observa la descomposición de los picos originales de la fase Bi_2YNbO_7 así como también la aparición de nuevos picos, alterando sus patrones de difracción y por ende su estructura cristalina.

Finalmente usando Espectroscopia de Reflectancia Difusa con longitud de onda en el rango UV/VIS se determinó que la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente muestra absorción evidente en la región de la luz visible hasta los 550 nm aproximadamente, lo que indica que esta fase tiene la capacidad para responder a la luz visible. La función de remisión de Kubelka-Munk es consistente con una banda prohibida de 2.66(9) eV ocurriendo en una longitud de onda de 462 nm, y confirma las propiedades semiconductoras de este material; lo que lo convierte en un excelente candidato como fotocatalizador. Además esta fase posee una banda de valencia constituida por un componente orbital dominante O 2p asociado al oxígeno y un pequeño componente orbital Bi 6s asociado al bismuto. Y posee dos bandas de conducción asociadas al Itrio y Niobio, una esta constituida por Y 4d y la otra esta constituida por Nb 4d.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Desde que Honda y Fujishima observaron por primera vez la división del agua con un electrodo de óxido de Titanio (TiO_2) en 1972 ^[1], los semiconductores basados en procesos fotocatalíticos han atraído mucha atención, tanto en el rubro industrial como académico.

La división de agua fotocatalítica utiliza energía solar para producir H_2 , es de especial importancia debido a la urgente demanda de fuentes de energía limpias y renovables. Como bien se sabe, el sol es uno de los recursos energéticos más abundantes del planeta. En los procesos Fotoquímicos, los fotones solares son absorbidos por un catalizador, generando una reacción que generalmente consiste en la generación del par electrón-hueco (proceso fotocatalítico), que conlleva a nuevos procesos, principalmente de oxidación por la excitación de un semiconductor, como se muestra a continuación:



Este proceso ha sido muy estudiado en los últimos 25 años debido a su versatilidad en distintos procesos. Hasta ahora, una variedad de fotocatalizadores con diferentes estructuras, se han sintetizado para explorar el uso altamente eficaz de la energía solar ^[2]. Además, el interés científico en las degradaciones fotocatalíticas de contaminantes orgánicos acuosos ha aumentado enormemente ^[3]. El 15% de la producción mundial total de colorantes se pierde durante el proceso de teñido y se libera a los efluentes textiles, que finalmente contaminan las aguas subterráneas. La liberación de las aguas residuales de color en el ecosistema es una fuente dramática de contaminación, eutrofización y perturbaciones en la vida acuática.

Muchos informes han revelado que los colorantes orgánicos pueden ser efectivamente degradados mediante el proceso fotocatalítico basado en TiO_2 , sin embargo, la degradación de la mayoría de los tintes orgánicos sólo son bajo

la radiación UV a excepción de algunos colorantes ^[4]. También metales como cadmio, níquel, mercurio, cobre, cromo, entre otros pueden ser degradados a través del proceso fotocatalítico. Los compuestos con estructura cristalina tipo Pirocloro son excelentes candidatos para desarrollar procesos fotocatalíticos, debido a que su Band Gap es pequeño (<2.5 eV) ^[5].

El trióxido de bismuto o Bi_2O_3 posee cuatro polimorfos y, en particular, tiene una fase de alta temperatura llamada $\delta-Bi_2O_3$, con estructura cristalina tipo Fluorita. En distintas bibliografías hay reportado varios compuestos en donde el Bi^{+3} es sustituido por otros cationes +3, o bien por iones de mayor carga (+4, +5), permitiendo la estabilización de la fase $\delta-Bi_2O_3$ ^[6-7]. Para este trabajo dicha sustitución es realizada usando los cationes Y^{+3} y Nb^{+5} .

Esta fase es uno de los electrolitos sólidos con mayor conductividad iónica, debido principalmente a la alta concentración de vacancias aniónicas en su red cristalina. Esto convierte a los óxidos de Bi en materiales con un gran potencial tecnológico. Debido a esto último, este óxido presenta un gran interés como material para células de combustible de óxido sólido o Solid oxide fuel Cell (SOFC) ^[8].

A su vez, cuando el trióxido de bismuto o los complejos de óxido de bismuto son sinterizados se produce una estructura poca porosa y homogénea. Esta morfología es requerida por componentes microelectrónicos debido a que permite una alta resistencia eléctrica, las cuales se pueden aplicar en distintos aparatos como por ejemplo: capacitores, transistores, varistores y dispositivos electrónicos ^[9]. Por otra parte, el óxido de bismuto se utiliza en medicina, en la industria del cristal y de la cerámica; y como *catalizador* en la industria química ^[10], siendo éste último el de mayor importancia y aplicación para este trabajo.

El nuevo semiconductor de fórmula Bi_2YNbO_7 se obtuvo utilizando el método de activación mecánica, técnica con la que generalmente se obtienen fases metaestables por ser un proceso que ocurre en condiciones fuera del equilibrio. Esta técnica permitió obtener una fase metaestable, ya que se consiguió a temperatura ambiente un nuevo compuesto con la estructura cristalina de la

fase δ - Bi_2O_3 , esta última es una fase de alta temperatura y aparece por sobre los 730°C.

Objetivos Generales

Los datos cristalográficos acerca de su sistema cristalino, grupo espacial y constantes de red no han sido reportados previamente. Por otra parte, no se han investigado propiedades térmicas ni fotocatalíticas de la fase Bi_2YNbO_7 . Por lo tanto, para este óxido mixto compuesto por los precursores Bi_2O_3 , Y_2O_3 y Nb_2O_5 , y usando el equipamiento adecuado, se estudio la estabilidad térmica, las propiedades estructurales y una propiedad fotofísica para dicho compuesto.

Objetivos Específicos

La estabilidad térmica de esta fase se investigó con el fin de determinar el rango de temperaturas en donde la muestra mantiene sus propiedades estructurales originales, y lo que ocurre con dichas propiedades a temperaturas más altas que el punto de fusión del óxido de bismuto. Esto último como futura aplicación en la caracterización de la conductividad iónica de esta fase, ya que es necesario fabricar un electrodo, para esto se debe sinterizar la muestra a temperaturas mayores a 800°C y por un tiempo prolongado.

Las propiedades estructurales se caracterizaron usando análisis o refinamiento Rietveld y las muestras a alta temperatura fueron procesadas usando un software especializado en tratamiento de patrones e identificación de fases por difracción de rayos X.

La propiedad fotofísica estudiada para esta fase corresponde a la respuesta de ésta a la absorción de radiación en la zona visible-ultravioleta y la determinación del valor del Band Gap o banda prohibida, usando la función de remisión de Kubelka-Munk. Estos valores estudiados, son el inicio para desarrollar a futuro, un estudio exhaustivo de las propiedades fotocatalizadoras de dicha fase, debido a que el nivel de energía y el Band Gap en semiconductores de óxido desempeñan un papel crucial en la determinación de dicha actividad fotocatalítica.

1.1 Óxido de Bismuto Bi_2O_3

La estructura del Bi_2O_3 ha sido blanco de muchos estudios; pese a ello es uno de los óxidos simples menos conocido. Su razón es su forma polimórfica, es decir que se presenta en distintas fases al cambiar la temperatura, además es un conductor iónico, es decir, los átomos de oxígeno se mueven fácilmente a través de él. El óxido de bismuto puro, Bi_2O_3 posee cuatro polimorfos cristalográficos.

La primera fase es conocida como la fase α , la cual tiene una estructura cristalina monoclinica, designada $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$, y es la única estable a temperatura ambiente. Esta se transforma a la fase δ , designada $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$, la cual tiene una estructura cristalina tipo fluorita, cúbica centrada en las caras o FCC, cuando se calienta por encima de 727°C , donde se mantiene la estructura hasta cuando alcanza el punto de fusión correspondiente a 824°C ^[11].

El comportamiento de Bi_2O_3 con el enfriamiento de la fase δ es más complejo, debido a la posible formación de dos fases metaestables intermedias, la fase β tetragonal o la fase γ cúbica centrada en el cuerpo o BCC. La fase β , aparece alrededor de los 650°C mientras que la fase γ , aparece alrededor de los 640°C . Por lo común de las fases metaestables, β y γ tienen sus transiciones rápidas a la fase estable α a temperaturas arbitrarias entre los 650°C y 490°C . Sin embargo, en algunos experimentos la fase γ persiste a temperatura ambiente y se han descrito también métodos de preparación de la fase β que permiten obtenerla a temperatura ambiente.

A 750°C la conductividad de la $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ es típicamente alrededor de 1 Scm^{-1} , y es unos tres órdenes de magnitud mayor que las fases intermedias y cuatro órdenes mayor que la fase monoclinica. La conductividad de las fases β , γ y δ es predominantemente iónica, con iones de óxido como portadores de la carga principal. La fase α a temperatura ambiente exhibe conductividad electrónica tipo p (la carga es transportada por los agujeros positivos) que se transforma a la conductividad tipo n (carga es transportada por electrones) entre los 550°C y 650°C , dependiendo de la presión parcial de oxígeno.

1.1.1 Fase $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$

La fase $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ tiene por defecto una estructura cristalina tipo fluorita, en la que dos de los ocho sitios de oxígeno en la celda unidad están vacantes. Estas vacantes intrínsecas tienen una gran movilidad debido a la alta polarizabilidad del catión de la sub-red con el par de electrones solitarios $6s^2$ de Bi^{+3} (par no enlazante del Bi). El enlace Bi-O tienen carácter de enlace covalente y por lo tanto mas débiles que los enlaces puramente iónicos, por lo que los iones de oxígeno pueden saltar a las vacantes con mayor libertad ^[12].

La disposición de los átomos de oxígeno dentro de la celda unidad de $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ha sido objeto de mucho debate en el pasado. Por este motivo cuatro modelos diferentes han sido propuestos y se pueden apreciar en la figura 1.1.

1.- Modelo de Sillen (1937)

Propuso para $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ la estructura de la fluorita en que las vacancias en la subred de los oxígenos están ordenadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ de la celda cúbica. Existen dos vacancias por celda (coordinación 4 para los oxígenos y 6 para los bismutos) y los átomos del bismuto ocupan las posiciones (4c) y los oxígenos (86d) del grupo espacial O_h^4 .

2.- Modelo de Gattow y Schroder (1962)

Propusieron un modelo para $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ y soluciones sólidas relacionadas con la fase donde los cationes y los aniones ocupan posiciones de la fluorita y el déficit de oxígeno corresponde a vacantes distribuidas estadísticamente en la sub-red aniónica. Los átomos ocupan las posiciones correspondientes al grupo espacial O_h^5 . 4 bismutos en los sitios de wyckoff (4a) y en las posiciones (0, 0, 0). 6 oxígenos en los sitios de wyckoff (8a) y en las posiciones ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) (ocupación estadística).

En otras palabras, los seis átomos de oxígeno están distribuidos al azar en los ocho sitios posibles del oxígeno en la celda unitaria. En la actualidad, la mayoría de los expertos parecen estar a favor de la descripción de este último

como un completo desorden de sub-red de oxígenos representaría la alta conductividad de una mejor manera.

3.- Modelo de Willis (1965)

Usa la difracción de neutrones para estudiar la fluorita del sistema. Se determinó que no puede ser descrito por la estructura cristalina ideal de la fluorita, más bien, los átomos de flúor fueron desplazados de las posiciones regulares 8c hacia los centros de las posiciones intersticiales (figura 2c).

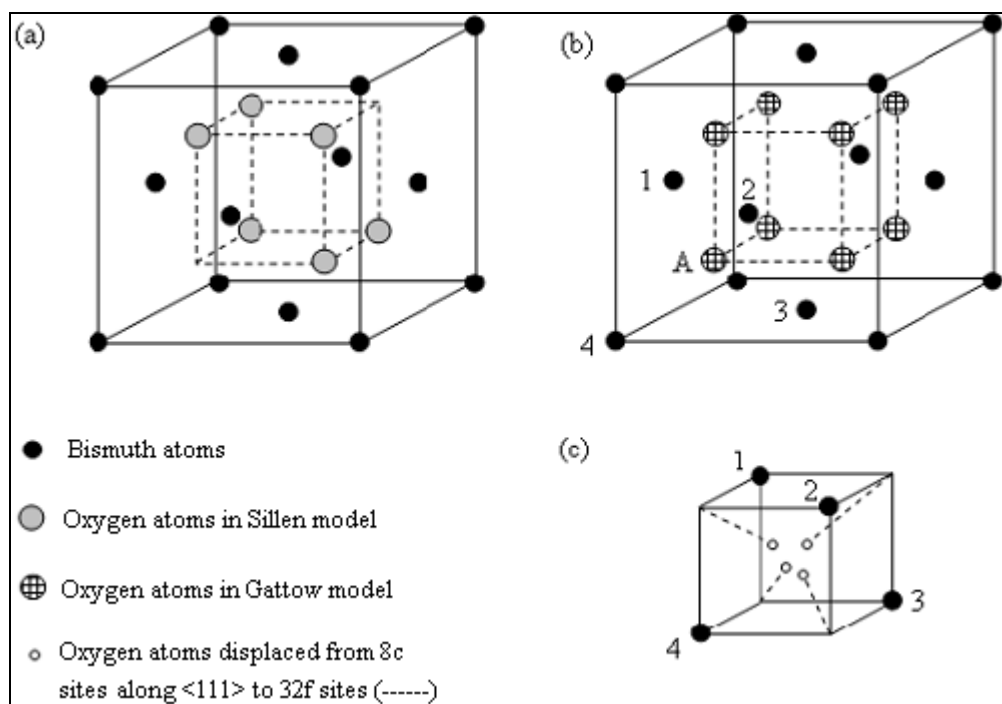


Figura 1.1.- (a) Modelo Sillen; las vacantes están ordenadas a lo largo de $\langle 111 \rangle$, (b) Modelo Gattow; las vacantes se encuentran completamente desordenada en la sub-red de oxígenos, con cada sitio de oxígeno con un 75% de ocupación, (c) Modelo de Willis, los átomos de oxígeno son desplazados de los sitios regulares 8c (por ejemplo, el átomo marcado con una A en (b)) a lo largo de $\langle 111 \rangle$ del sitio 32f. Los iones Bi^{+3} contenidos en 1-4 en (c) corresponden a los marcados en 1-4 (b).

A pesar de sus debilidades, los estudios estructurales parecen concordar en que la estructura del $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es básicamente una estructura análoga a la de la fluorita con los metales en las posiciones ideales y un alto grado de desorden incorporado en la subred de los oxígenos. Vale la pena notar que la estequiometría del óxido de bismuto implica que uno de cada cuatro sitios para el oxígeno debería estar vacante si la subred aniónica fuera la de la fluorita ideal. El desorden de la subred de los aniones es concordante con esta alta

concentración de vacancias y por supuesto debe estar detrás de cualquier mecanismo que permita explicar la alta conductividad iónica.

1.2 Estructura tipo Fluorita

Gattow y Schröder encontraron que $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ cristaliza en el grupo espacial $O_h^5\text{-Fm}\bar{3}m$ con una estructura de tipo fluorita y defectos en la sub-red de oxígenos.

La estructura de la fluorita, que recibe el nombre de un mineral CaF_2 , consiste en un empaquetamiento compacto de cationes en el cual todos los sitios tetraédricos están ocupados por aniones (figura 1.2). Cada anión está rodeado de 4 cationes vecinos dispuestos en un entorno tetraédrico. Los cationes están rodeados de 8 aniones que forman un cubo a su alrededor. La estequiometría es PX_2 , o sea un metal P por cada 2 aniones X. Se puede pensar en la estructura desde el punto de vista de una red de aniones; éstos forman una red cúbica simple que cubo por medio contiene un catión en el centro.

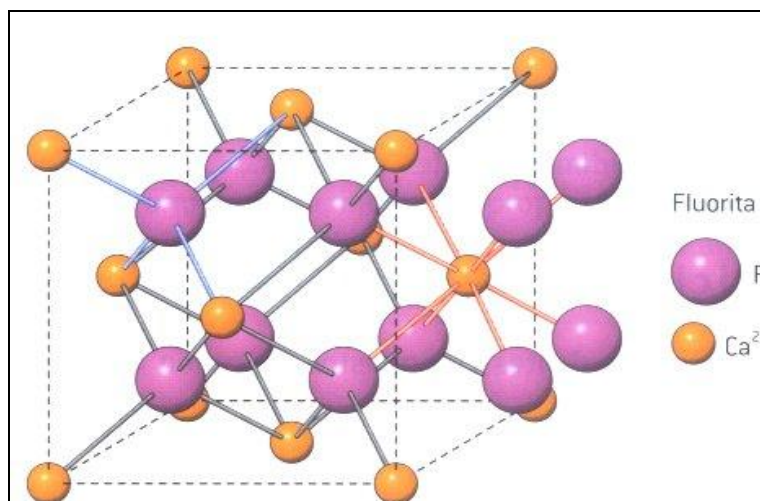


Figura 1.2.- Estructura de la fluorita (CaF_2), cada ion calcio esta rodeado por ocho iones fluoruros situados en los vértices de un cubo y cada fluoruro lo está por cuatro iones calcio en distribución tetraédrica.

De las relaciones simples entre radios iónicos se espera que la estructura ocurra para compuestos PX_2 en los cuales la razón ρ entre el radio iónico del catión y el radio iónico del anión sea mayor a 0,73. Esta regla sugiere que los

compuestos que cristalizan en la estructura de la fluorita van a ser fundamentalmente óxidos y haluros de cationes grandes.

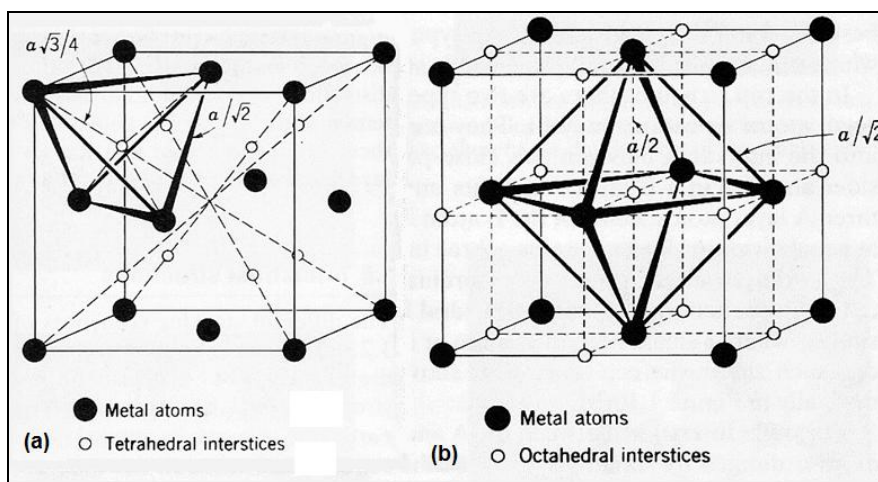


Figura 1.3.- Sitios intersticiales tetraédricos (a) y octaédricos (b) en la celda unidad de un sistema cúbico centrado en las caras o FCC.

La estructura ideal de la fluorita pertenece al grupo espacial $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ con 4 átomos en la posición (0, 0, 0) red FCC básica y 8 aniones en las posiciones $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ y $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$.

1.3 Sustitución de Bi^{+3} por otros cationes

El óxido de bismuto forma fácilmente soluciones sólidas con muchos otros óxidos metálicos. Estos sistemas dopados muestran un complejo conjunto de estructuras y propiedades dependiendo del tipo de dopante, la concentración de dopante y la historia térmica de la muestra. Los sistemas más ampliamente estudiados son los relacionados con óxidos metálicos de tierras raras, Ln_2O_3 incluyendo el óxido de itrio Y_2O_3 .

Los cationes de metales de tierras raras son generalmente muy estables, tienen propiedades químicas similares entre sí y son similares en tamaño a Bi_3^+ , por lo que todos son excelentes dopantes haciéndolos útiles para estudiar el efecto del tamaño de dopante en la estabilidad de la fase $\delta - Bi_2O_3$.

Muchos trabajos se han llevado a cabo en la estabilización de la fase $\delta - Bi_2O_3$ a la temperatura ambiente a través de la formación de solución sólida con otros óxidos ^[13].

Una solución sólida es una solución en estado sólido de uno o más solutos en un solvente. La propensión de dos sustancias a formar una solución sólida es un asunto complicado que dependerá de las propiedades químicas, cristalográficas y cuánticas de los materiales en cuestión. Por regla general (Regla de Hume-Rothery), se pueden formar soluciones sólidas (con solubilidad total) siempre que solvente y soluto tengan:

- Similar radio iónico o atómico (menos del 15 % de diferencia, para tener solubilidad total): Cuanto más similares sean, menor distorsión de red y por tanto mayor solubilidad.
- Igual estructura cristalina.
- Similar electronegatividad: Los metales deben tener poca afinidad electroquímica para formar solución sólida. En caso de tener gran afinidad electroquímica se pierde el carácter metálico y se refuerza el carácter iónico o covalente en la aleación.
- Similar valencia: Si el soluto aporta más electrones a la nube electrónica que el disolvente, se favorece la solubilidad.

Para entender porque se eligió un elemento tierra rara de transición como el itrio (*Y*) y un metal de transición como el niobio (*Nb*) como sustituyentes del bismuto (*Bi*), primero es necesario conocer algunas características físicas de los elementos que componen este nuevo compuesto, a continuación se presentan:

Tabla 1.1.- Características físicas de los elementos químicos Bismuto, Itrio y Niobio.

	Bismuto	Itrio	Niobio
Z	83	39	41
Radio Iónico (Å)	1.20	0.93	0.70
Valencia	3,5	3	2,3,4,5
Estado de Oxidación	+3	+3	+5
Masa Atómica (g/mol)	208.980	88.906	92.906

Tanto el bismuto como el itrio poseen el mismo estado de oxidación (+3) y el niobio (+5) y las mismas valencias para los tres elementos (3), debido a las similares características que poseen estos tres elementos y a lo descrito anteriormente aumenta la posibilidad de obtener una solubilidad sólida entre éstos, y así también una sustitución catiónica por parte del itrio y niobio en el bismuto.

Otro hecho importante es que la sustitución por Y^{+3} representa un sistema en el que la solución sólida completa debería ser posible, ya que la fase Bi_3YO_6 , que corresponde al compuesto totalmente sustituido, adopta una estructura cúbica tipo fluorita ^[14]. La fase Bi_3YO_6 tiene una concentración de vacancias idéntica a la de $\delta-Bi_2O_3$ y también muestra una alta conductividad de iones de óxido ^[15].

Por otro lado con el sistema binario $Bi_2O_3 - Nb_2O_5$, se han obtenido varias fases basadas en el ordenamiento de la subred de fluorita ^[16-17]. Se cree que la composición Bi_3NbO_7 presenta una estructura de tipo II, que es una modulación inconmensurable de la estructura tipo fluorita de la fase $\delta-Bi_2O_3$ ^[18]. La concentración de vacancias intrínsecas en Bi_3NbO_7 es menor que en $\delta-Bi_2O_3$. Sin embargo, el uso de Bi_3NbO_7 como una composición de base, es posible aumentar la concentración de vacancias por la sustitución sub valente de Nb con cationes adecuados.

Una estructura similar a la fase $\delta-Bi_2O_3$ es la estructura tipo Pirocloro $A_2B_2O_7$, con la diferencia que la sub-red de oxígenos posee un numero mayor de vacancias. Considerando esto y sumando el hecho que la interacción covalente entre Bi^{+3} y O^{-2} garantiza un cierto grado de polarizabilidad, un compuesto

con formula global $Bi_2M_2O_7$ se convierte en un buen candidato a ser sinterizado.

Por lo tanto se considera dopar la formula $Bi_2M_2O_7$ con los cationes Y^{+3} y Nb^{+5} esperando la sustitución parcial de estos cationes en Bi^{+3} y así permitiendo la estabilización de la fase $\delta-Bi_2O_3$; obteniendo de esta manera un nuevo compuesto con formula Bi_2YNbO_7 .

1.4 Estructura Cristalina tipo Pirocloro

La gran familia de óxidos denominados Pirocloros tiene composición $A_2B_2O_7$ y cristalizan en una estructura cúbica con grupo espacial $Fd3m$.

Existen dos descripciones útiles de la estructura Pirocloro. Una descripción considera que esta estructura se deriva de la estructura de la fluorita ^[19] (ésta es la descripción mas importante para los intereses de este trabajo) y la otra descripción ve la estructura de Pirocloro como dos redes estructurales que se interpenetran ^[20].

En la segunda descripción, la estructura posee cuatro sitios cristalográficos como se puede observar en la tabla 1.2.

Tabla 1.2.- Datos de la estructura tipo Pirocloro $A_2B_2O_7$.

Grupo Espacial $O_h^7 - Fd3m$		$A_2B_2O_{48f}O_{8b}$ (Z=8 celdas unitarias)		
Átomo	Sitio	x	y	z
A	16d	0.5	0.5	0.5
B	16c	0	0	0
O_{48f}	48f	X_{48f}	0,125	0,125
O_{8b}	8b	0.375	0.375	0.375

El sitio A esta generalmente ocupado por un elemento de tierra rara (trivalente) o un alcalino terreo (divalente) y se encuentra coordinado con 8 átomos de oxígeno como vecinos más cercanos. El resultado es un cubo distorsionado llamado escalenoedro que contiene 6 aniones equidistantes (O_{48f}) a una distancia mas corta que los aniones centrales (O_{8b}). El sitio B esta ocupado por un metal de transición y se encuentra coordinado con 6 oxígenos (O_{48f}) como

vecinos más cercanos, formando un octaedro distorsionado o poliedro, donde los 6 aniones están situados a la misma distancia del catión central ^[21].

Para la primera descripción; si se considera solo el oxígeno O_{8b} se tendrá la estructura de la fluorita, excepto que los cationes A y B están ordenados en los sitios de los cationes de la fluorita y hay vacancias de oxígeno ordenadas.

Las vacantes de oxígeno son tales que el catión A sigue teniendo número de coordinación 8, pero el catión B reduce su número de coordinación a 6. En la práctica, el parámetro posicional del oxígeno siempre disminuye considerablemente, por lo que la coordinación en torno al catión B es octaédrica aproximadamente. Esta reducción del valor de O_{8b} hace que la coordinación alrededor del catión A se desvíe significativamente de la forma cúbica. Debido a lo anterior, es que se dice que la estructura Pirocloro esta compuesta de fluoritas súper ordenadas o súper estructuradas.

La relación de la estructura Pirocloro con la estructura de la fluorita se muestra en la figura 1.4.

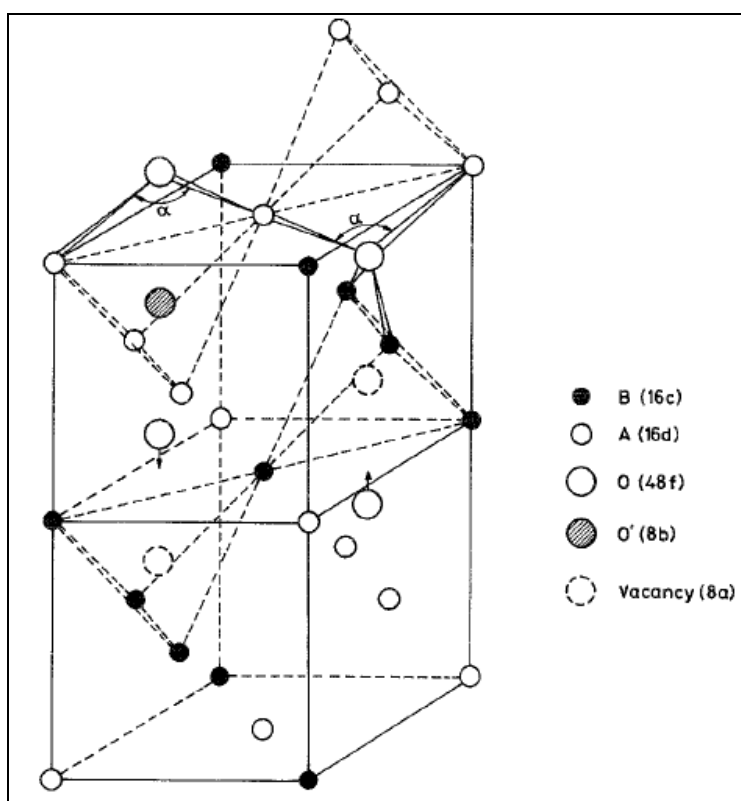


Figura 1.4.- La estructura pirocloro es derivada de la estructura fluorita. Se muestran las posiciones de los cationes para $\frac{1}{4}$ de celda unidad. También se indican el desplazamiento del oxígeno (48f) hacia los sitios de vacancia (8b).

1.4.1 Comparación entre $A_2B_2O_7$ y la fase Bi_2YNbO_7

Los estados de oxidación para la formulación $A_2B_2O_7$ son generalmente $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ y $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Y a su vez hay muchos Pirocloros de tierras raras con formulaciones más complejas, como $A_2^{3+}B^{3+}B^{5+}O_7$ [22].

Debido a esto último, consideramos que los cationes Y^{3+} y Nb^{5+} ocupan los sitios $B^{3+}B^{5+}$ respectivamente, mientras que el catión Bi^{3+} ocupa el sitio A_2^{3+} .

Por lo tanto el compuesto global es $Bi_2^{3+}Y^{3+}Nb^{5+}O_7$, de ahí se deriva que la fase Bi_2YNbO_7 tiene estequiometría tipo Pirocloro.

1.4.2 Pirocloros con Actividad Fotocatalítica

La mayoría de los compuestos con estructura tipo Pirocloro son sintetizados por la técnica de reacción de estado sólido, y suelen formarse por sobre los 1000°C de temperatura con tratamientos por sobre un día.

Los compuestos con estructura tipo Pirocloro, hoy en día son muy utilizados como fotocatalizadores, es por ese motivo que se han estudiado las propiedades fotofísicas de muchas de estas estructuras.

Tabla 1.3.-Propiedades fotofísicas de algunos fotocatalizadores, con estructura tipo Pirocloro.

Fotocatalizador	Tipo de Estructura	Área de Superficie BET (m ² /g)	Actividad fotocatalítica (H ₂ / μ molh ⁻¹)	Band Gap (eV)
Bi ₂ YNbO ₇ [23]	Pirocloro Fd3m	0.52(3)	62.1	2.03(3)
Bi ₂ CeNbO ₇ [23]		0.51(2)	59.7	2.10(2)
Bi ₂ CdNbO ₇ [23]		0.50(5)	54.7	2.13(8)
Bi ₂ SmNbO ₇ [23]		0.52(1)	33.6	2.21(4)
Bi ₂ NdNbO ₇ [23]		0.51(4)	32.3	2.25(3)
Bi ₂ PrNbO ₇ [23]		0.50(2)	25.3	2.26(4)
Bi ₂ LaNbO ₇ [23]		0.51(3)	12.1	2.38(4)
Bi ₂ YTbO ₇ [24]		1.5(6)	33.6	2.22(7)
Bi ₂ LaTaO ₇ [24]		1.4(5)	41.8	2.17(3)

En la tabla 1.3 se pueden observar las diferentes propiedades fotofísicas de algunos fotocatalizadores.

1.5 Fotocatalizadores

1.5.1 Fotocatálisis

Cuando se habla de fotocatálisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato.

Durante el proceso fotocatalítico, tal como se explica más adelante, ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción, por lo que no sólo se puede aplicar la fotocatálisis a la oxidación de compuestos orgánicos, sino también a la reducción de iones inorgánicos y a la reducción de otros compuestos orgánicos.

El proceso fotocatalítico consiste en la generación de un par electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con energía $h\nu$, que iguala o supera la energía del band gap o banda prohibida del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generándose un hueco, h^+ , en la banda de valencia.

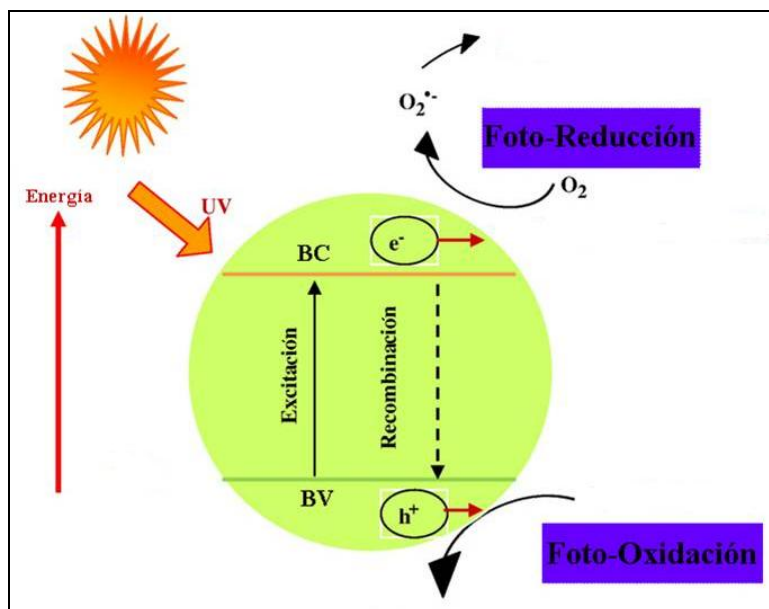


Figura 1.5.- Proceso fotocatalítico de un semiconductor por medio de absorción de luz solar.

En la figura 1.5, la absorción de fotones de energía mayor que E_g , se conoce como fotoexcitación y promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Los pares $e^- - h^+$ fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, recombinan

rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns ^[26]) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa), este proceso se conoce como fotorecombinación.

1.5.2 Teoría de Bandas

Cuando los átomos se unen unos con otros para formar un sólido, se agrupan de manera ordenada formando una red cristalina. En este caso, debido a la proximidad de los átomos entre sí, las órbitas en las que se encuentran los electrones de cada átomo se ven afectadas por la presencia de los átomos vecinos. De hecho, dichas órbitas se solapan entre sí, dando lugar a la aparición de unas zonas o bandas continuas en las que se pueden encontrar los electrones, y que reciben el nombre de bandas de energía.

El solapamiento de un gran número de orbitales atómicos conduce a un conjunto de orbitales moleculares que se encuentran muy próximos en energías y que forman virtualmente lo que se conoce como una banda (figura 1.6). Las bandas se encuentran separadas entre sí mediante espacios energéticos a los que no les corresponde ningún orbital molecular.

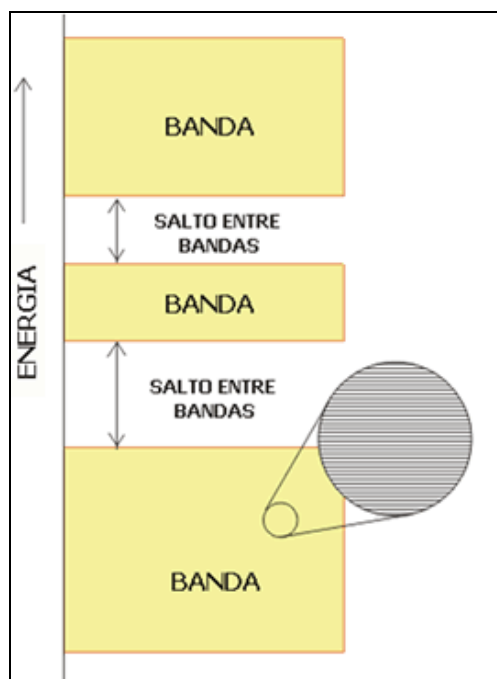


Figura 1.6.- La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por la existencia de bandas de orbitales.

Los electrones de un átomo ocupan niveles de energía por todos ya conocidos. Estos niveles son válidos cuando el átomo se encuentra aislado. Para cada átomo aislado existen niveles y subniveles de energía discretos, los cuales pueden estar ocupados por electrones. Los niveles se designan por números enteros (1,2, 3 etc.) y los subniveles por letras (s, p, d y f). Para cada uno de los subniveles s, p, d y f existen respectivamente uno, tres, cinco y siete estados de energía. Los electrones en la mayoría de átomos llenan los estados comenzando por aquellos que poseen menor energía. Cada estado es ocupado por dos electrones con spin opuesto, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli.

Para entender el comportamiento de los materiales en relación con su capacidad de conducir, nos interesan las dos últimas bandas, que son:

Banda de Valencia: la banda de valencia (BV) está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

Banda de Conducción: la banda de conducción (BC) está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

1.5.3 Semiconductores con Actividad Fotocatalítica

Un semiconductor es un elemento que se comporta como un conductor o como aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre.

Los semiconductores utilizados en fotocátalisis son sólidos, principalmente calcogenuros y óxidos, en donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resultando en una configuración de

estados deslocalizados muy próximos entre si, generando así las bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas se encuentran intervalos de energía, en los cuales no hay estados electrónicos permitidos, denominando cada uno de estos “banda de energía prohibida”, o “band gap”; las bandas que limitan este gap son la banda de valencia, de menor energía y denominada HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital-Orbital Molecular Ocupado mas Alto), y la banda de conducción, de mayor energía, la cual es llamada LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital-Orbital Molecular no Ocupado mas Bajo) [27] (figura 1.7).

Los niveles electrónicos dependen principalmente del número de átomos de la red. Por lo que una ligera modificación en la estructura de un semiconductor conduce a un cambio notable en las propiedades fotocatalíticas de este mismo [28]. Así la diferencia entre dos estados electrónicos es casi nula, y la configuración electrónica se debe expresar como bandas a partir de la función de densidad de estados (DEE), la cual representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

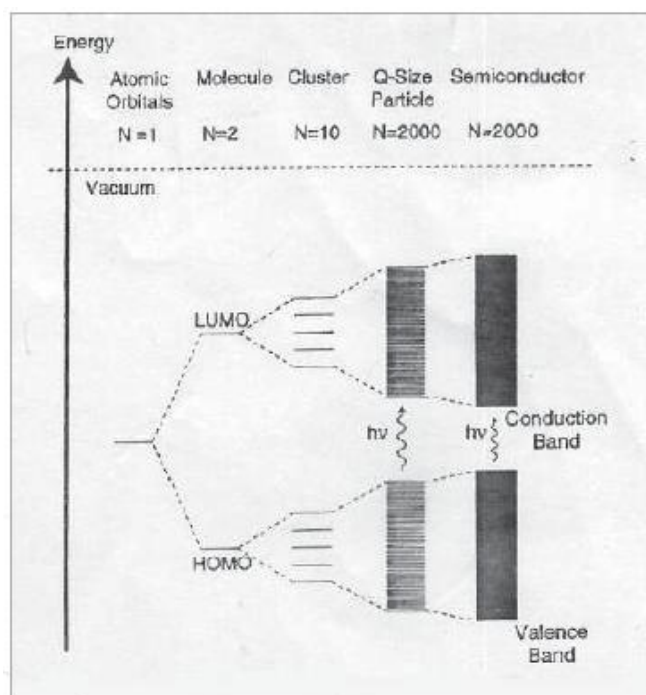


Figura 1.7.- Esquema de la formación de bandas de un semiconductor, mostrando arriba la banda de conducción y abajo la banda de valencia, con sus respectivos HOMO y LUMO.

En el estado fundamental y a 0°K , los electrones ocupan estados electrónicos, es decir dos electrones con spin opuesto por cada estado, hasta un determinado valor de energía, el cual es denominado Energía de Fermi (E_f), quedando los estados con mayor energía que E_f desocupados.

A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles que están por encima de la E_f , y consecuentemente se desocupa una fracción equivalente de estados; como se puede observar en la figura 1.8.

Estados ocupados: $E_f + k_B T$ y Estados desocupados: $E_f - k_B T$. Donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

La posición de la energía de fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción, distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_f cae dentro de la banda de conducción, mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante esta dada por el ancho de la banda de energía prohibida E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar, ya sea térmicamente, con luz o con descargas eléctricas, electrones de la banda de valencia a la banda de conducción ^[29].

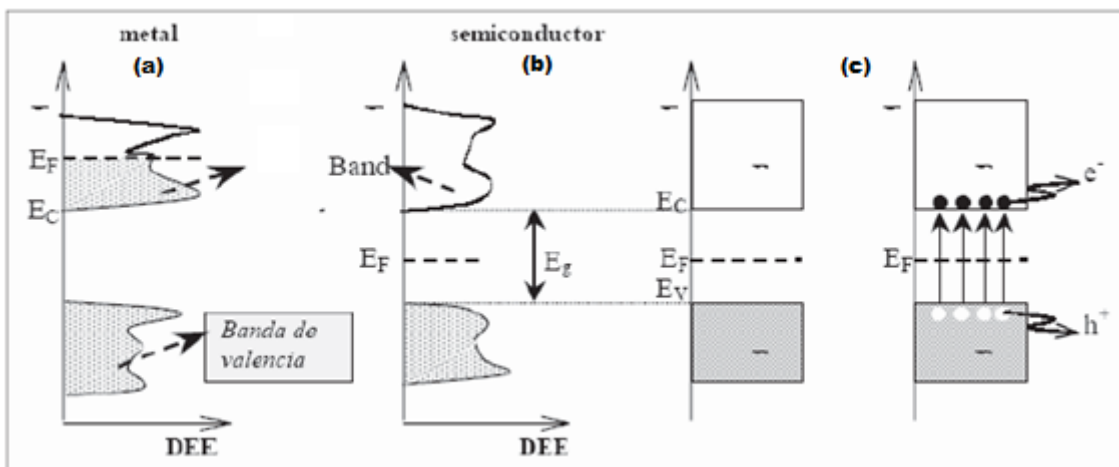


Figura 1.8.- Estructura de bandas y distribución de electrones a 0°K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0°K (c) y a $T \gg 0^\circ \text{K}$. La parte gris indica los estados ocupados por electrones; E_f es la energía de Fermi. (R. J. Candal et al., 2005).

Los semiconductores útiles para fotocátalisis son aquellos que tienen una banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta ($E_g < 3.5$ eV). Por otro lado, contra más pequeño sea E_g mas fácil es la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y esto se traduce en una mayor actividad fotocatalítica.

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica. Sin embargo su fotoactivación debe caer dentro del intervalo luz visible-UV cercano, necesariamente menor a 4,1 eV para poder aprovechar la luz solar. Además debe presentar resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y elevada área activa.

1.6 MECANOSÍNTESIS DE LA FASE Bi_2YNbO_7

El compuesto Bi_2YNbO_7 fue sintetizado por los alumnos Patricio Lara Torres y Daniela Guzmán en el año 2009 ^[30] utilizando una técnica de no equilibrio a temperatura ambiente y atmósfera no reactiva, como el método de activación mecánica o molienda mecánica de bolas. A continuación se presenta un pequeño resumen de la preparación y resultados obtenidos por ellos en la síntesis del nuevo compuesto Bi_2YNbO_7 , así como también una pequeña introducción al proceso de molienda mecánica.

1.6.1 ACTIVACIÓN MECÁNICA: Molienda de Alta Energía

Este método, usado para la síntesis de materiales, tiene como base la obtención de materiales por medio de la molienda mecánica. En la activación mecánica se hacen presentes cambios estructurales en las partículas de polvos, produciendo la reducción del tamaño de partícula, su mezcla uniforme y el aumento de su reactividad debido a la gran densidad de defectos cristalinos introducidos, siendo estos cambios el objetivo principal de esta técnica, la cual involucra un proceso único en donde la reacción en estado sólido toma lugar

entre las superficies de polvos de los materiales reactantes a temperatura ambiente ^[31]. Esta, implica procesos que envuelven repetidos ciclos de soldadura y fractura de partículas en un molino y puede ser definida como la activación de polvos de composición uniformes (a menudo estequiométricos), tales como metales puros, intermetales o polvos pre-aleados ^[32]. Como consecuencia de la repetición de estos ciclos aparecen grandes cantidades de dislocaciones con una enorme cantidad de movimientos e interacciones entre ellas, provocando el desarrollo de otro tipo de defectos producto de la energía plástica involucrada en el proceso.

En la figura 1.9 se muestran cinco etapas típicas de evolución durante el proceso de activación mecánica, además se muestran dos polvos distintos, los cuales son atrapados entre la colisión de las bolillas (o entre una bolilla y el vial) los que son sometidos a una severa deformación plástica, lo cual excede su fuerza mecánica. Durante las colisiones, las partículas de polvos son repetidamente aplastadas, fracturadas y soldadas. La fractura y la soldadura son dos eventos básicos los cuales producen un intercambio permanente de materia entre las partículas y aseguran la mezcla de varios elementos. Si se produce el ciclo mostrado en la figura repetidas veces se obtendrá la mezcla homogénea de los constituyentes a escala atómica.

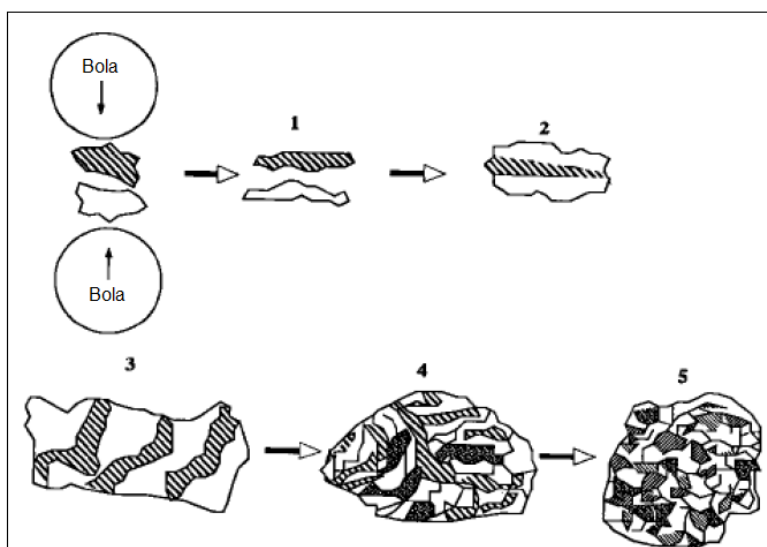


Figura 1.9.- Diagrama esquemático del proceso de activación mecánica.

La transferencia parcial de la energía mecánica activa se almacena en forma de defectos en la red. De esta manera, los sistemas sólidos obtienen un estado activado. El proceso de desorden es equivalente a una decristalización y a un aumento de la entropía, que se refleja y se caracteriza por un aumento de volumen (disminución de la densidad aparente). El desorden estructural implica un aumento de la entropía y la entalpía de ambos y por tanto estimula las propiedades del cristal, de acuerdo con las modificaciones termodinámicas.

1.6.2 Preparación de la Fase Bi_2YNbO_7 [33]

Los precursores utilizados son Bi_2O_3 , Y_2O_3 y Nb_2O_5 todos de alta pureza (Aldrich 99,99%), y en condiciones de presión, humedad y temperatura ambientales fueron depositados en contenedores WC de un molino SpexD8000.

Para la molienda se consideró la razón de masa Bola/Muestra de 10:1, manteniéndola fija para todas las mediciones, así como también manteniendo fijo el tipo de molino. El proceso de activación mecánica se llevó a cabo utilizando un molino SPEX 8000D en atmósfera de aire, usando contenedores WC.



Figura 1.10.- Molino Spex 8000D con sus respectivos contenedores (a) y las bolillas de acero endurecido con los respectivos contenedores WC (b).

Con esto, las variables en la síntesis fueron el tamaño de la bola y el tiempo de molienda. Para evitar el aumento de la temperatura de la molienda, por efecto del roce del sistema, la molienda de los precursores no se realizó de

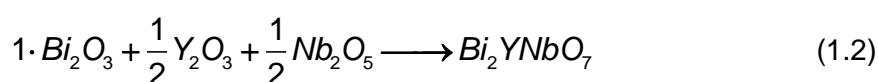
manera continua. Por este motivo el molino se programó para funcionar a intervalos de 45 minutos de molienda y 15 minutos de reposo.

Las características de las bolillas usadas en la molienda son:

Tabla 1.4.- Características de las bolillas usadas en la molienda.

Nº de Muestra	Tipo de Bolillas	Masa cada bola [gr]	Diámetro [mm]	Nº de bolillas	Masa Total de las bolillas [gr]
Muestra 1	Grandes	8,35	12,6	4	33,4077
Muestra 2	Pequeñas	0,69	5,4	59	40,4898

La ecuación química que representa la nueva fase es la siguiente:



Al observar esta ecuación se deduce que la proporción entre los precursores debe ser la siguiente: $2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Con esta relación y usando el peso molecular (PM) de cada elemento químico, es posible conocer el peso molecular de cada óxido y así por tanto, obtener el peso molecular de la fase.

Tabla 1.5.- Peso molecular en [gr/mol] de cada uno de los precursores y de la fase Bi_2YNbO_7

Elemento	PM [gr/mol]	Precursores	PM [gr/mol]
Bi	208,2	Bi_2O_3	464,397
Nb	92,906	Nb_2O_5	265,807
Y	88,906	Y_2O_3	225,809
O	15,999	Bi_2YNbO_7	710,205

Aplicando la ecuación química, la masa total de cada una de las bolillas, la relación de Bola/Muestra y el peso molecular de los óxidos, podemos encontrar las cantidades teóricas (masa en gramos y cantidad de sustancia en mol) para cada uno de los precursores.

Tabla 1.6.- Masas (gramos) y cantidad de sustancia (mol) teóricas de los precursores con diferentes bolillas.

Muestra	Bi_2O_3 [mol]	Bi_2O_3 [gr]	Y_2O_3 [mol]	Y_2O_3 [gr]	Nb_2O_5 [mol]	Nb_2O_5 [gr]
1	0,0057	2,1845	0,0029	0,5311	0,0029	0,6252
2	0,0047	2,6476	0,0024	0,6437	0,0024	0,7577

Por lo tanto la masa experimental para cada precursor se presenta a continuación:

Tabla 1.7.- Masa experimental de cada precursor usado en la molienda.

Nº de Muestra	Bi_2O_3 [gr]	Y_2O_3 [gr]	Nb_2O_5 [gr]	Bi_2YNbO_7 [gr]
Muestra 1	2,18487	0,53161	0,62544	3,3419
Muestra 2	2,6486	0,6446	0,7586	4,0518

Como se puede observar de la tabla 1.8, la masa total de la fase para cada una de las bolillas esta en concordancia con la relación 10:1 Bola/Muestra, ver tabla 1.5 ítem masa total de las bolillas.

Los tiempos de molienda para cada una de las muestras fueron de 15 horas, 30 horas y 45 horas respectivamente.

1.6.3 Resultados de la Preparación de la Fase Bi_2YNbO_7

Una vez las muestras son retiradas del molino, se someten a un calentamiento continuo hasta 800°C durante 10 segundos, con el fin de obtener una buena cristalización de éstas.

Las muestras obtenidas para cada una de las cantidades propuestas son las siguientes:

Tabla 1.8.- Resultados finales de la síntesis a diferentes horas de molienda y con distintas bolillas.

Muestra	Tipo de bolillas	Tiempo de molienda [Hrs]	Calentamiento Continuo [°C]	Producto final
Muestra 1	Grandes	15	800	Polvo amarillo
Muestra 2	Pequeñas		800	Polvo amarillo
Muestra 1	Grandes	30	800	Polvo amarillo
Muestra 2	Pequeñas		800	Polvo amarillo
Muestra 1	Grandes	45	800	Polvo amarillo
Muestra 2	Pequeñas		800	Polvo amarillo

Luego de 15 horas de molienda se observa para cada muestra el mismo resultado, presentan el mismo color y apariencia, además de ser estables al aire y a la humedad durante varias semanas. Para las moliendas de 30 y 45 horas, no se aprecian cambios aparentes con respecto a las 15 horas de molienda, por lo que se podría suponer que la fase buscada ya se formó y en un periodo menor a las 15 horas de molienda.

Como no se observan cambios aparentes en los resultados de ambas muestras, no es posible saber la dependencia de la muestra con respecto al tamaño de la bola.

Para comprobar que a 15, 30 y 45 horas de molienda, la fase buscada ya se formó, se hicieron análisis completos usando la técnica de difracción de rayos X, los cuales se encuentran en el apéndice A1.

La fase Bi_2YNbO_7 usada para el desarrollo de este trabajo corresponde a la muestra 1, con bolillas grandes, molienda de 45 horas y calentamiento para cristalización de 800°C durante 10 segundos.

CAPÍTULO 2

DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS

2.1 ANÁLISIS TÉRMICO

2.1.1 Calorimetría diferencial de barrido DSC y Termogravímetro TGA

Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios importantes, tales como fusión, cristalización, cambios de fase, expansión y compresión del volumen, etc. Una forma de determinar estos cambios es a través de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) la cual es una técnica termoanalítica donde la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

La calorimetría de barrido diferencial puede ser utilizada para medir varias propiedades características de una muestra. Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como fusión y cristalización, así como temperaturas de transiciones vítreas (T_g). También es utilizada para estudiar oxidación, así como otras reacciones químicas

La técnica de análisis termogravímetro (TGA) mide la cantidad y el cambio en el peso de un material como una función de la temperatura o en función del tiempo bajo una atmósfera controlada. Las medidas son usadas principalmente

para determinar la composición de materiales y para predecir su estabilidad térmica (útil para determinar tiempos de vida, condiciones de almacenamiento y procesamiento de materiales) hasta alrededor de 1500°C. La técnica puede caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a procesos de descomposición, oxidación o deshidratación. Considerando esto, con un TGA es posible determinar: la composición y pureza de una materia, la proporción de materia volátil presente en una muestra, la estequiometría y cinética de reacciones químicas experimentadas por una muestra.

Termobalanza simultánea DSC-TGA ^[34]

Un diseño de DSC-TGA simultáneo consiste básicamente en:

1. *Un Horno*: proporciona el calor que se le transfiere a la muestra. Debe ser diseñado de forma tal que la transferencia de calor a la muestra sea lo mas efectiva posible y que la temperatura pueda ser controlada de forma precisa y rápida. Es claro que debe ser un material estable en el rango de temperatura de trabajo. El intervalo de temperaturas de la mayoría de hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500°C.
2. *Una balanza*: la más empleada es la de tipo modulo nulo; que se encarga de que la muestra permanezca en la misma posición midiéndola con un dispositivo electro-óptico y un obturador. El peso es determinado con respecto a un patrón al medir la señal necesaria para restaurar el brazo a su posición inicial desde la desviación causada por la variación del peso.
3. *Una termocupla o termo par*. Encargada de sensar y medir con precisión la temperatura. Unos pocos miligramos de muestra y muestra de referencia se introducen en pequeños crisoles de material inerte, que se colocan encima de las termocuplas. El material de referencia es una sustancia inerte, tal como la alúmina, el carburo de silicio o bolitas de vidrio o simplemente nada.

2.2 ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

2.2.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas.

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina.

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas elásticamente estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción (figura 2.1).

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celdilla unidad.

La ecuación conocida como de Ley Bragg, expresa de manera sencilla las condiciones que se deben cumplir para producirse el fenómeno de la difracción

en los cristales. La difracción solo es posible si la longitud de onda empleada es igual a la distancia que existe entre los planos atómicos (equivalente a 1\AA). Estas condiciones deben de satisfacer la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

Donde n representa el orden de la difracción e indica la diferencia de trayectoria de recorrido entre dos haces que difractan a partir de planos adyacentes, la cual esta dada en un número entero y múltiplo de λ , d es la distancia entre los planos cristalinos adyacentes y θ el ángulo de difracción.

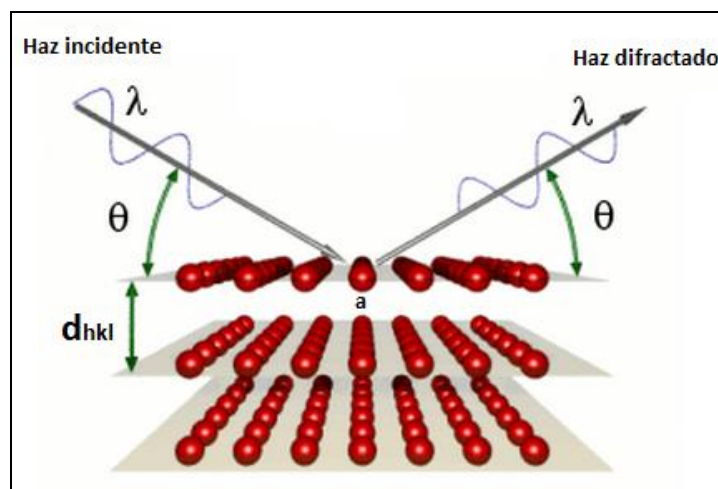


Figura 2.1.- Fenómeno de difracción en una disposición ordenada de átomos.

2.2.2 Difractómetro de Polvos

Una técnica común de difracción consiste en utilizar una muestra policristalina que contiene una gran cantidad de pequeños cristales, que adoptan aleatoriamente todas las orientaciones posibles. Algunos planos hkl , en algunos de los cristales estarán orientados, por casualidad, al ángulo de Bragg para la reflexión. Todos los planos de un espaciado d_{hkl} dado difractan al mismo ángulo 2θ respecto al haz incidente de manera que todos los rayos difractados se sitúan en un cono de semi ángulo 2θ respecto al haz incidente. Para cada conjunto de planos se producirá la difracción a un ángulo de Bragg diferente dando lugar a una serie de conos de difracción.

El difractómetro utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada y consiste de 5 componentes principales, siendo los 2 primeros los que se explicaran en este trabajo.

1. Tipo de Geometría.
2. Sistema de generación de rayos X.
3. Sistema de detección.
4. Ventanas y monocromadores.
5. Portamuestra y muestra.

2.2.2.1 Tipo de Geometría

Normalmente los difractómetro poseen una geometría de parafofocalización de Bragg-Brentano ^[35], que se puede observar en la figura 2.2.

El sistema más usado es $\theta-2\theta$, consta de una fuente de radiación electromagnética (1) donde el haz incidente pasa a través de una rendija divergente (2) de allí pasa a través de un rendija Soller (3), que sirve para eliminar las radiaciones que se desvían y finalmente el haz choca contra la muestra (M) a un ángulo θ .

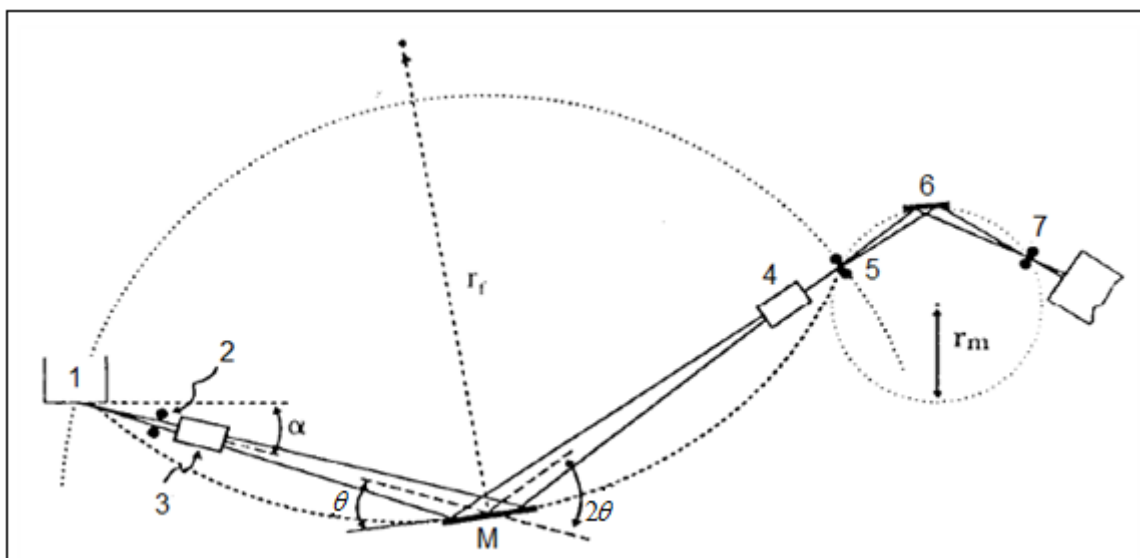


Figura 2.2.- Esquema de un difractómetro de polvos, con geometría de Bragg-Brentano.

El haz difractado tiene un ángulo 2θ , con respecto al haz incidente pasando a través de una segunda rendija Soller (4) haciendo que el haz converja,

posteriormente llega una rendija receptora (5) y enseguida hacia el monocromador (6) y de allí a la rendija del detector (7) cuyo objetivo es la de registrar la radiación difractada y convertirla en datos numéricos de intensidad y dispersión angular.

Una manera de establecer la condición de parafofocalización es que se cumpla la condición: la distancia entre la fuente de radiación electromagnética y la muestra debe ser igual a la distancia entre la muestra y la rendija receptora, la cual corresponde al radio del goniómetro y se encuentra dentro de la circunferencia del círculo de focalización ^[36].

2.2.2.2 Producción de Rayos X

Los rayos X se generan en un dispositivo conocido como tubo de rayos X. En un tubo de vidrio al vacío, se encuentran dos electrodos en sus extremos, cátodo y ánodo. El cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo es un bloque de metal (habitualmente Cu o Mo) con una línea característica de emisión de la energía deseada. Los electrones generados en el cátodo son enfocados y son acelerados por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30kV) hacia un punto en el blanco (que por lo general posee una inclinación de 45°).

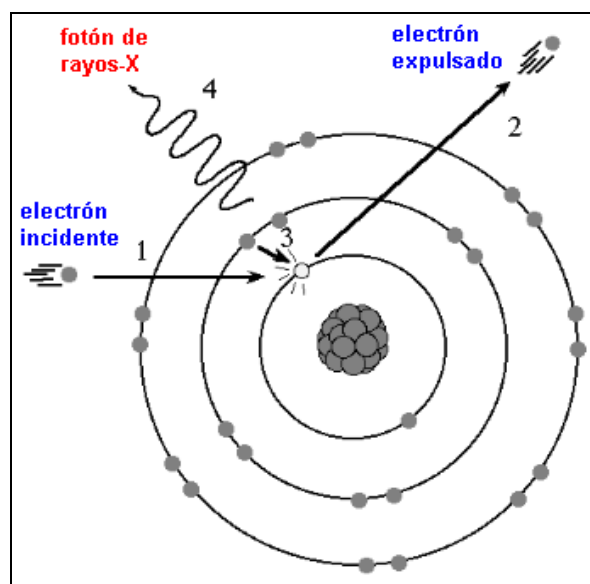


Figura 2.3.- Generación de un fotón de Rayos X a través de transiciones electrónicas producidas en el ánodo de un tubo de Rayos X.

En la figura 2.3, un electrón después de salir disparado del filamento-cátodo llega al ánodo con la suficiente energía para vencer la repulsión eléctrica de los electrones más exteriores al átomo, “perforando” en cierto modo las capas superiores logrando llegar hasta la capa más cercana al núcleo del átomo (1). Al impactar con uno de los dos electrones en la primera capa (estado fundamental $n=1$), lo saca fuera del átomo dejando con ello un “hueco” (2). Este es un estado inestable, y el hueco tiene que ser llenado a la menor brevedad posible, lo cual puede llevarse a cabo en una primera instancia con un electrón de la capa $n=2$ descendiendo a la capa $n=1$ para llenar el hueco (3). Y en el proceso de descender de la capa $n=2$ a $n=1$, el átomo libera un fotón de alta energía, un fotón de rayos X (4).

2.2.3 Naturaleza de los Rayos X

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. La mayor parte de la energía cinética de los electrones que golpean el ánodo se convierte en calor y únicamente menos de un 1% ^[37] se transforma en rayos X. Los rayos x emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con λ depende del voltaje del tubo.

En la figura 2.4, el espectro continuo (a) resulta de la deceleración de los electrones que golpean el blanco, sin embargo no todos los electrones se frenan de la misma forma: algunos se paran con un solo impacto y pierden toda su energía de una vez; otros experimentan sucesivos impactos, perdiendo fracciones de su energía cinética de forma sucesiva hasta perderla totalmente. Los electrones que son detenidos en un solo impacto son los que producen fotones de máxima energía, es decir rayos X de mínima longitud de onda, estos electrones transfieren toda su energía a un fotón.

El espectro característico (b) tiene su origen en los átomos mismos del ánodo, esto ocurre cuando el voltaje de un tubo de rayos X supera cierto valor crítico, por lo cual aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como ánodo se denominan *líneas*

características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc en orden de λ creciente y todas juntas forman el *espectro característico* del metal usado como ánodo.

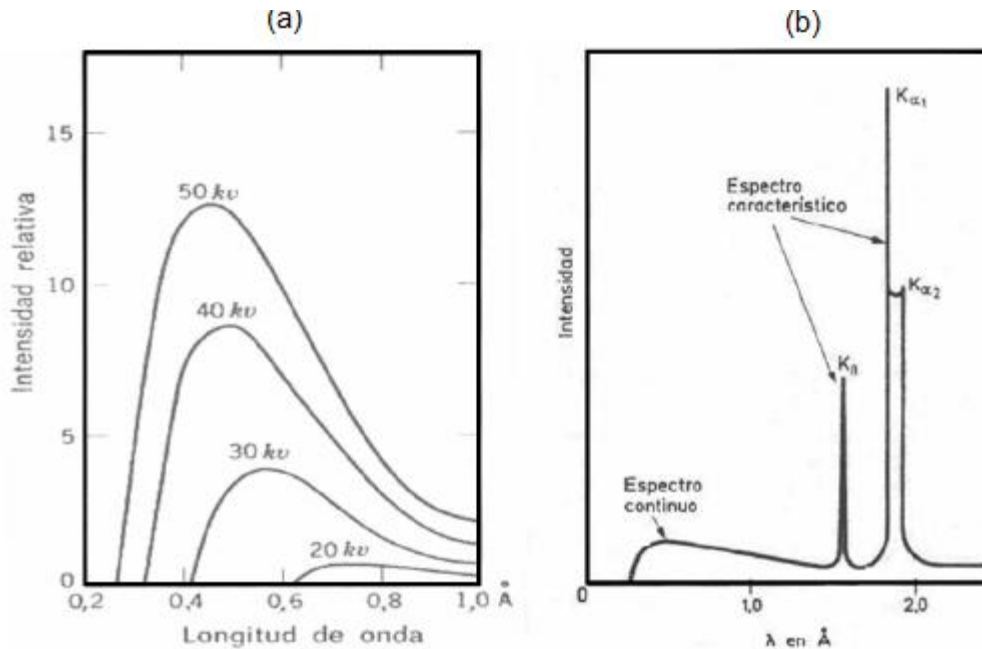


Figura 2.4.- Espectro de radiación continua (a) y Espectro de radiación característica (b).

2.2.4 Análisis cuantitativo mediante difracción de Rayos X

Los métodos de análisis cuantitativos basados en la difracción de rayos X pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos que emplean picos seleccionados y métodos que utilizan todo el difractograma.

Dentro de los métodos basados en picos seleccionados se encuentran: el *Método de difracción-absorción*, *Método de la adición Standard* y *Método del estándar interno*. Y dentro de los métodos que utilizan todo el difractograma se encuentran el *Método de descomposición del difractograma* y *Método de Rietveld*.

Este último será el método seleccionado para desarrollar el análisis estructural de las muestras en este trabajo.

2.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

2.3.1 Método Rietveld^[38]

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. Asimismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción.

Este método considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales de cada fase y se extrae la información sin separar en componentes. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (2.2)$$

En esta función, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(cal)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente, w_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción. El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación 2.2 no es lineal.

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

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

2.3.1.2 Cálculo del Factor de estructura

El factor de estructura nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y esta integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unitaria.

2.3.1.3 Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. La forma de los picos observados en un patrón de difracción, la cual esta determinada por la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas (slits), varía como una función de 2θ . Para modelar los picos de difracción se utilizan funciones tales como Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudos-Voight (pV), Pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hastings(TCHZ) y Pearson VII (PVII).

La figura 2.5 muestra esquemáticamente las líneas de perfil de las formas Cauchy y Gauss donde la cola para un perfil Gaussiano decae rápidamente y la cola para un perfil Lorentziano (Cauchy) decae lentamente. La función Pseudo-Voigt ocupa la situación intermedia de ambas funciones, por lo que se considera que pV es combinación lineal de ambas funciones.

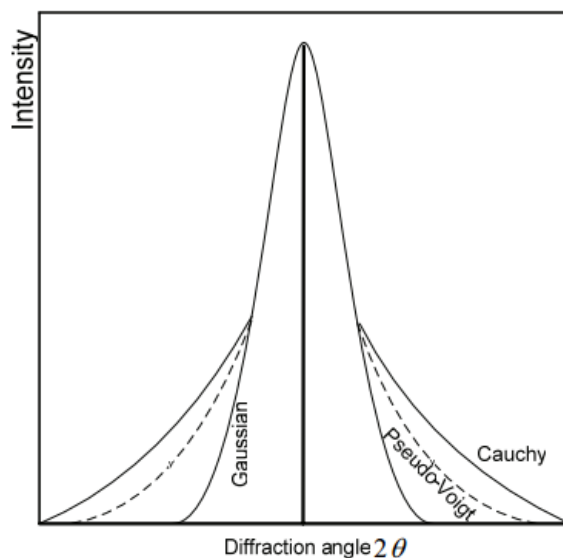


Figura 2.5.-Comparación entre las líneas de perfil de las funciones Cauchy, Gauss y Pseudo-Voigt.

2.3.1.4 Modelado del fondo de un patrón de difracción

El fondo puede tener diferentes orígenes, ya sea debido a la presencia de una fase amorfa en la muestra, a la fluorescencia producida por ésta o bien es la señal del soporte. Por ello es importante el modelado de la intensidad del fondo, el cual puede ser realizado de tres maneras: a) escribiendo manualmente una tabla que proporcione los valores del fondo durante cada paso, b) mediante una interpolación lineal entre puntos seleccionados del patrón de difracción, y c) utilización de una función que modele el fondo. En difractogramas en donde los picos de difracción están bien resueltos y se observa bien la línea base, el ajuste del fondo es relativamente fácil. Sin embargo, en difractogramas complejos en donde los picos de difracción no están bien resueltos, estos se confunden con la línea base del fondo por lo que es difícil estimar el fondo. Cuando se refina el fondo, se emplea una función, un polinomio que lo represente de la manera más precisa. El grado del polinomio puede incrementar de acuerdo a la complejidad del fondo; también aumenta el número de variables a refinar.

2.3.1.5 Criterios de ajuste para el refinamiento

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

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

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(cal)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (2.3)$$

Donde $y_{k(obs)}$ es la intensidad observada de la k-ésima reflexión e $y_{k(cal)}$ es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión.

Residuo del patrón ponderado R_{wp} : Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que esta siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

Donde: $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i , $y_{i(cal)}$ es la intensidad calculada en el punto i y W_i es el peso asignado.

Valor esperado R_{exp} : Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum W_i (y_{i(obs)}^2)} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

Donde: N es el número de datos observados, P el número de parámetros a refinar, W_i es el peso asignado e $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i .

Ajuste de “bondad” χ^2 : Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, R_{exp} podría ser muy pequeña y χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente, R_{exp} podría ser grande y χ^2 podría ser menor que 1, el valor de χ^2 debe estar entre 1 a 1.3. El ajuste de “bondad” se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.6)$$

Donde R_{wp} es el residuo del patrón pesado y R_{exp} es el residuo del valor esperado.

Los valores del residuo, ya sea R_{wp} , R_{exp} , χ^2 o R_B son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo, pero no debe de ser sobre interpretado.

Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son: el ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia y no perder de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento.

2.3.2 Tamaño de Cristalita y Microdeformación de la Red por el Método de Williamson-Hall

La anchura y la forma de los picos de un difractograma se debe principalmente a tres factores; tamaño de cristalita, microdeformación de la red de una muestra policristalina y efectos instrumentales del equipo, como se puede observar en la figura 2.6.

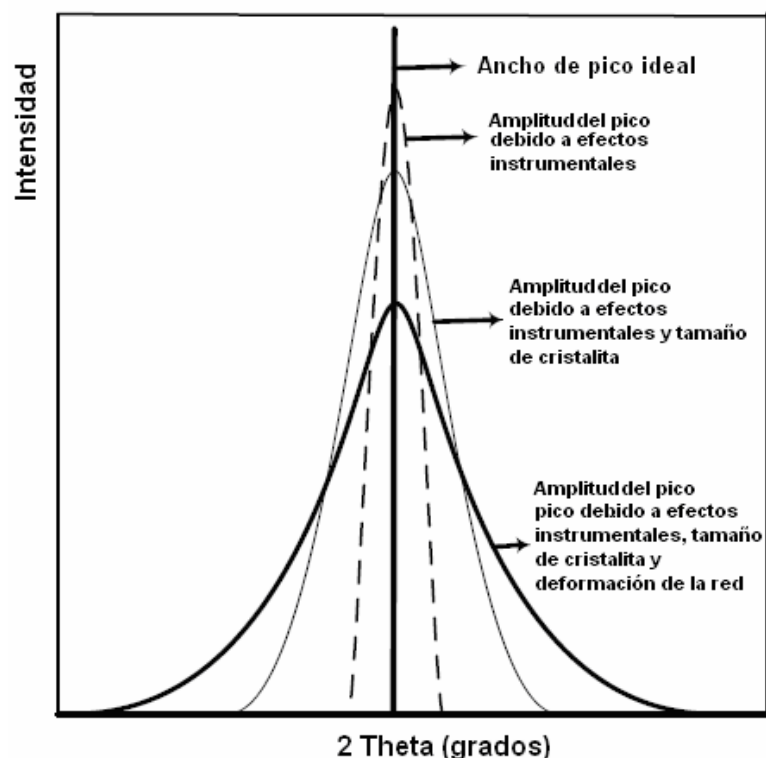


Figura 2.6.- Anchura y forma ideal de un pico de difracción y amplitudes ensanchadas por defectos instrumentales y microestructurales.

2.3.2.1 Efectos Instrumentales de un Difractómetro de Polvo

Los efectos instrumentales se deben: al carácter no estrictamente monocromático del haz de rayos X, a un enfoque imperfecto, a los picos

pertenecientes a $k_{\alpha 1}$ y $k_{\alpha 2}$ que no han sido separados, a la dispersión de la longitud de onda, al efecto del aplanamiento de la muestra y la resolución del detector. Por lo tanto, la forma ideal del pico (con ancho despreciable) se vuelve más amplia debido a los efectos instrumentales. Un parámetro muy utilizado para caracterizar la forma de los picos es la anchura de pico a mitad de altura o FWHM (por sus siglas en inglés) que permite establecer la función de resolución instrumental, habitualmente se modela utilizando una función cuadrática en $\tan \theta$:

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.7)$$

Donde los parámetros U, V y W son los clásicos de la expresión de Caglioti.

Otros aspectos más sutiles del perfil instrumental sólo pueden obtenerse mediante las funciones analíticas usadas para modelar los perfiles de pico, habitualmente a bajos ángulos el perfil dominante es el gaussiano mientras que a ángulos elevados predomina la contribución lorentziana debido a la distribución de longitudes de onda.

La función FWHM nos permite determinar el error instrumental del equipo asociado al perfil de los picos de difracción.

2.3.2.2 Tamaño de Cristalita de una muestra Policristalina

Desafortunadamente, existe una enorme confusión en la literatura relativa a la definición de tamaño de partícula, tamaño de cristal o grano, tamaño de la cristalita y tamaño de dominio.

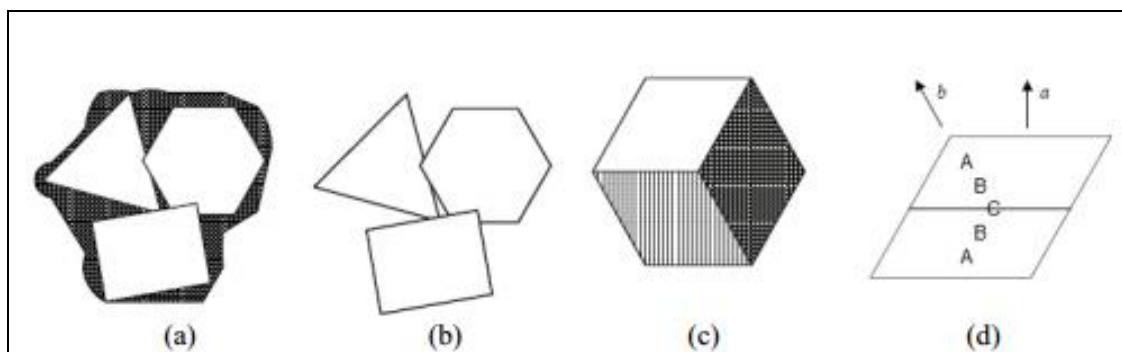


Figura 2.7.-Representación esquemática: (a) tamaño de partícula o grano, (b) tamaño de cristal, (c) tamaño de cristalita y (d) tamaño de dominio ^[39].

Una *partícula* consiste en uno o más *cristales* o *granos primarios* (figura 2.7a). Los diferentes cristales o granos son separados por grandes bordes angulares así como también por interfases amorfas o cristalinas, el *tamaño de partícula* en si mismo no puede ser detectado por el método de difracción de rayos X.

Un *cristal* o *grano* (figura 2.7b) consiste en una o más *cristalitas* y también el *tamaño del cristal* no es accesible por difracción de rayos X y es en general, igual o menor que el *tamaño de la partícula*.

La *cristalita* corresponde a los planos o dominio en donde ocurre la difracción coherente y donde cada dominio tiene diferente orientación ^[40] (figura 2.7c); el *tamaño de cristalita* es en general igual o menor que el tamaño del cristal. Su tamaño puede ser determinado por medios de difracción de polvos, pero no directamente. Cada cristalito puede consistir en uno o más dominios coherentes que reflejan y producen la dispersión coherente de los rayos X.

Si un cristalito se rompe en pequeños dominios de difracción incoherentes debido a imperfecciones extendidas producto de dislocaciones ABCBA (figura 2.7d) entonces ocurre la amplitud del pico atribuida al tamaño de las cristalitas. Para una reflexión (*hkl*) representada por el vector de difracción *a*, hay dos dominios, pero solo una cristalita. En contraste con esto, para una reflexión (*hkl*) representada por el vector de difracción *b* pueden existir dos dominios y dos cristalitas.

La amplitud del pico se atribuye a la diferencia de camino entre los fotones de rayos X dispersados por los dos primeros átomos cuando difieren sólo ligeramente de un número entero de λ entonces el plano que dispersa la radiación con fase exactamente opuesta al primero estará en el interior de la cristalita. Si la cristalita es tan pequeña que este plano no existe no se produce la cancelación y esto ensancha el pico; en general a menor tamaño de cristalita picos de difracción más anchos. En los difractómetros de rayos X se puede determinar un tamaño de cristalita entre 30 a 1000 Å dependiendo de la óptica del equipo ^[41].

2.3.2.3 *Microdeformaciones de una muestra Policristalina.*

La microdeformación presenta tensiones residuales en el material, después de haber sido sometido a un esfuerzo externo, ya sea de tensión o compresión, también debido al método de preparación, la inclusión de impurezas, entre otras. Los efectos que causan tensiones internas son de tipo microscópico: dislocaciones, fallas de apilamiento, vacancias, gradientes de composición o de tensión, entre otras. Tales defectos provocan el ensanchamiento del pico por deformación.

Hay que tener siempre presente que el tamaño de cristalita y microdeformación pueden representar un valor promedio para una determinada dirección cristalográfica cuando se aplica el método para dos o más órdenes de una misma reflexión de Bragg, o bien, para un conjunto de direcciones cuando se consideran varias o todas las reflexiones del perfil de difracción.

2.3.2.4 *Método de Williamson-Hall*

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

El método de Cauchy (función Lorentziana) es un gráfico tipo Williamson-Hall de forma lineal y el valor promedio de tamaños se refiere a un valor ponderado en volumen. Considera que el ensanchamiento del perfil se debe mayoritariamente a los efectos de tamaño de la cristalita, aunque también se consideran los efectos de microtensión.

Por lo tanto, la ecuación que representa el tamaño de cristalita para el método de Cauchy es la siguiente:

$$\beta_c = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (2.8)$$

Donde β_c es la contribución al ensanchamiento debida al tamaño de cristalita, k es la constante de Scherrer, D es el tamaño de cristalita y θ es el ángulo de Bragg.

Y la ecuación que representa la microdeformación es la siguiente:

$$\beta_d = 4\varepsilon \tan \theta \quad (2.9)$$

Donde β_d es la contribución al ensanchamiento debida a la microdeformación y ε representa la deformación sufrida por el dominio cristalino a través de su máximo alargamiento ($\varepsilon = \Delta d/d$) donde d representa la longitud de n espaciados atómicos, debido a lo anterior ε es una variable adimensional.

Así, el ensanchamiento medio debido a ambos aportes se puede escribir como la suma de las ecuaciones. Esta suma es directa ya que este método supone que ambos aportes pueden modelarse por una función de Cauchy. Por lo tanto:

$$\beta_c \cos \theta = \frac{k \cdot \lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2.10)$$

Donde β_c es el ensanchamiento debido a la microdeformación y tamaño de cristalita y esta dado por:

$$\beta_c = \beta - \beta_{inst} \quad (2.11)$$

Donde β es el ancho medio a la altura máxima o FWHM y β_{inst} es el error instrumental del equipo. Esta ecuación corresponde al ajuste de Lorentz.

De la ecuación (2.10) se obtienen los valores de la microdeformación y el tamaño de la cristalita, de donde la pendiente representa el valor de la microdeformación y el intercepto representa el valor del tamaño de cristalita.

2.4 ANÁLISIS FOTOFÍSICO

2.4.1 Espectroscopia UV/VIS (ultravioleta- visible)

La espectroscopia o espectrofotometría ultravioleta visible es una espectroscopia de emisión de fotones.

Utiliza radiación electromagnética de la región visible y ultravioleta cercana del espectro electromagnético.

La radiación ultravioleta es la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm y los 15 nm. Se divide funcionalmente e instrumentalmente en ultravioleta cercano (NUV), lejano (FUV) y el extremo (EUV). La zona del ultravioleta cercano, es la región del espectro electromagnético comprendido entre los 200 y los 400 nm. Por otro lado, el espectro visible corresponde a la región del espectro electromagnético que el ojo humano es capaz de percibir. Y esta comprendida por longitudes de onda desde los 400 a 700 nm aproximadamente.

En la figura 2.8 se puede observar el espectro electromagnético del ultravioleta y el visible:

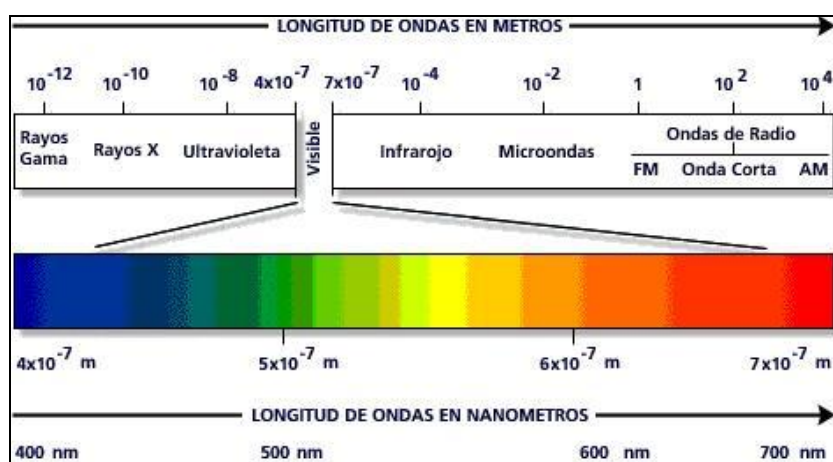


Figura 2.8.- Espectro electromagnético de la luz visible y de la luz ultravioleta cercana.

2.4.1.1 Principio Físico

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

La absorción de un cuanto apropiado de energía puede producir el movimiento de un electrón de un orbital de valencia a otro o más adecuadamente puede alterar el estado electrónico del sistema. Las transiciones que se presentan en esta zona corresponden a transiciones electrónicas de muy baja energía.

Si tenemos una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía. Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

2.4.1.2 Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible

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

1. *Fuentes de radiación:* Su función es generar radiación policromática intensa. Se utilizan 2 fuentes de radiación para cubrir toda la región. Para la zona ultravioleta-cercana se utiliza un tubo de descarga de hidrógeno o deuterio (H). Para la región entre 400 y 1100 nm se utiliza una lámpara incandescente de tungsteno (W), generalmente del tipo halógeno.
2. *Monocromador:* separa las bandas de longitud de onda deseada del resto del espectro y la dispersa al compartimiento de la muestra. Como elementos dispersivos pueden utilizarse prismas o redes de difracción.
3. *Compartimiento para la muestra:* Los espectros pueden obtenerse en fase gaseosa, líquida o sólida, así que dependiendo de la naturaleza de la muestra se elige el compartimiento adecuado.
4. *Fotodetector:* encargado de medir cuantitativamente la radiación que pasa por la muestra.

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

2.4.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Este tipo de espectroscopia estudia la luz reflejada por la superficie de la muestra y puede ser de dos tipos: especular y difusa. Las medidas de reflectancia en condiciones normales contienen ambas componentes; la componente especular posee una escasa información sobre la composición y por tanto, las medidas se realizan intentando minimizar el efecto de esta componente, mientras que la componente difusa es la base de las medidas cuantitativas. En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra, es la suma de la reflexión especular (superficial) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra.

Esta técnica ha despertado gran interés, ya que se ha convertido en una de las más utilizadas para el análisis de sólidos y de muestra de polvo fino. Además los espectros de la mayoría de las muestras sólidas pueden medirse sin ningún tipo de preparación. Debido a lo anterior esta espectroscopia se ha convertido en la técnica más importante que suele utilizarse para el análisis de semiconductores con actividad fotocatalítica.

2.4.2.1 Principio Físico

Los fenómenos de reflexión de la radiación sobre un material pueden ser especulares, irregulares y particulado siendo esta última la más importante para el desarrollo de este trabajo, como se muestra en la figura.

El fenómeno especular (figura 2.9a) está regido por las ecuaciones de Fresnel.

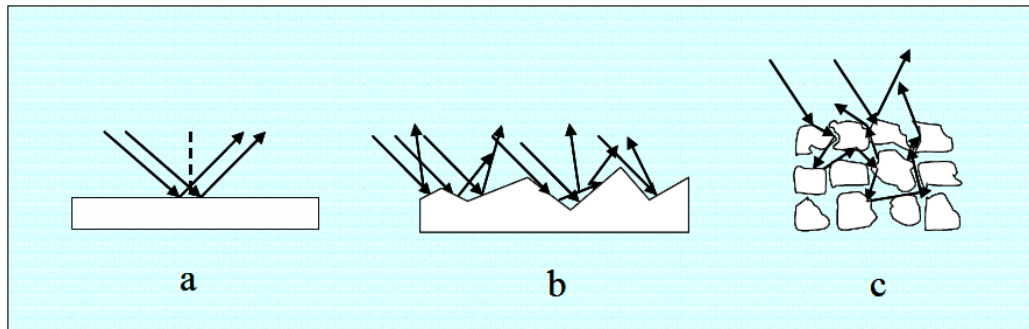


Figura 2.9.- Reflexión en una muestra Especular (a), Reflexión en una muestra Irregular (b) y Reflexión en una muestra Particulada (c).

La fracción de la intensidad reflejada en relación a la intensidad total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestra (n_1 y n_2). Para el caso en que la intensidad incidente es perpendicular a una superficie plana (ángulo de incidencia igual a cero) se tiene:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2.12)$$

En el caso de una superficie irregular (figura 2.9b), se puede considerar la interface formada por pequeñas superficies orientadas en todos los ángulos posibles. Cada pequeña interface refleja la luz según la ley de Fresnel, pero el efecto global es una reflexión de la luz en todas las direcciones (reflectancia difusa).

En el caso de muestra de partículas asociado al fenómeno de reflectancia difusa (figura 2.9c), la interface está formada por varias capas de partículas y la radiación incidente puede atravesar la primera capa y difundir hacia las capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersión.

Como se puede observar en la figura 2.10, algunos rayos llegaran a las caras de los cristales (Rayo incidente 1) con un ángulo tal que se produzca la reflexión especular en la superficie de estas (Rayo reflejado); lo mas significativo es que este rayo no tiene interacción con la muestra.

Otro rayo (Rayo incidente 2) llegará con un ángulo tal que se produzca la absorción y por tanto este interactuara con los cristales o granos de la

muestra. Este rayo puede pasar a través de la muestra (Rayo transmitancia difusa) o que se produzca sucesivas refracciones y dispersiones en el interior.

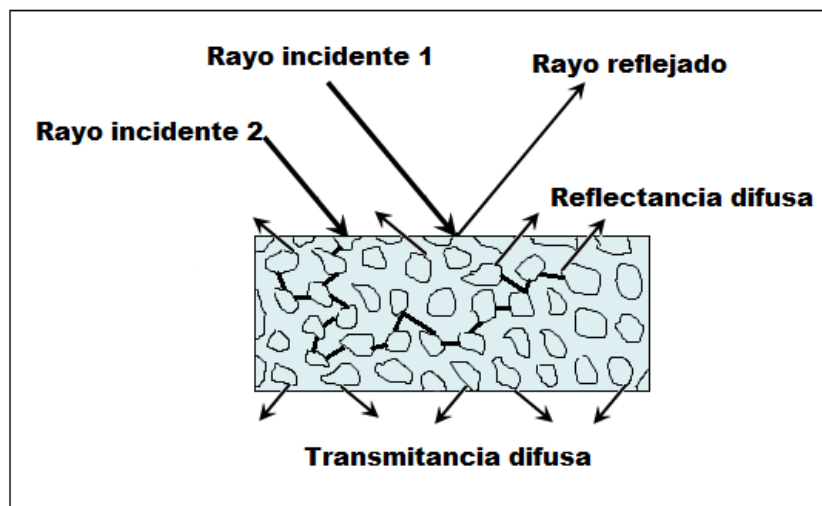


Figura 2.10.- Esquema de reflectancia y transmitancia difusos en una muestra particulada.

Cuando ocurre lo segundo, en general el rayo será reflejado y refractado en varios cristales antes de ser re-emitado por el sólido. El ángulo de salida puede tomar cualquier valor. Son estos rayos los que interaccionan con la muestra y contienen por lo tanto información espectral como naturaleza o composición (Rayos reflectancia difusa).

La reflectancia difusa difiere de la transmisión difusa en que la luz reflejada en la superficie no vuelve a incidir de nuevo y la información espectral depende de la dispersión de la luz por la muestra, la cual depende del tamaño de partícula de la muestra.

Si además las partículas son capaces de absorber la radiación o sobre la superficie de las mismas se hallan compuestos capaces de absorber la radiación, la intensidad de la luz se verá atenuada según la ley de Beer-Lambert. Por lo tanto la radiación que penetra en este tipo de muestras de partículas sufrirá fenómenos de atenuación.

2.4.2.2 Teoría de Kubelka-Munk

El intento por comprender el comportamiento de la luz en medios dispersivos ha resultado en el desarrollo de varias teorías que intentan describir este

fenómeno. La determinación de la longitud del camino óptico recorrido por la luz en este tipo de sistemas es muy difícil de establecer, sobre todo si los tamaños de las partículas que constituyen la muestra son heterogéneos. La aproximación más ampliamente adoptada consiste en la resolución simultánea de ecuaciones diferenciales de primer orden que describen la disminución de la intensidad de luz dentro de la muestra debido a la dispersión y la absorción. Una de las que ha tenido mayor aceptación y difusión se conoce como teoría de Kubelka-Munk (KM) ^[42].

Considérese una capa formada por partículas que absorben y dispersan la luz, uniformes y aleatoriamente distribuidas, cuyas dimensiones son mucho menores que el espesor de la capa. Se supone que la capa tiene dimensiones laterales infinitas (para eliminar efectos de borde) y es iluminada por una fuente de luz monocromática a una longitud de onda λ . La teoría funciona mejor para materiales ópticamente gruesos donde más del 50% de la luz se refleja y menos del 20% se transmite.

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

$$FKM = F(R_{00}) = \frac{(1 - R_{00})^2}{2R_{00}} = \frac{k}{s} \quad (2.13)$$

$$Y \quad R_{00} = \frac{R_{00}(\text{muestra})}{R_{00}(\text{standard})} \quad (2.14)$$

Donde $F(R_{00})$ es una función de remisión por lo que FKM es conocida como la función de remisión de Kubelka-Munk, R_{00} es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa y k y s son las constante de absorción y dispersión, respectivamente. Esta función de la reflectancia difusa para muestras ópticamente gruesas guarda una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. La función Kubelka Munk es calculada a partir de los

datos de absorción medidos por reflectancia difusa y nos permite estimar el valor de la banda prohibida o Band Gap de una muestra.

2.4.3 Accesorio Labsphere RSA-PE-20

El Labsphere RSA-PE-20 es un accesorio de reflectancia difusa y transmitancia diseñado para funcionar dentro de un espectrómetro UV-VIS PerkinElmer ^[43].

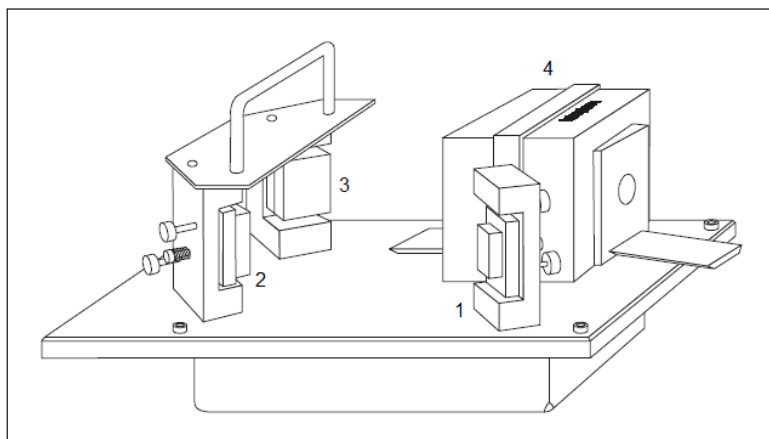


Figura 2.11.- Componentes básicos del accesorio RSA-PE-20: esfera integradora, espejos planos y espejo esférico.

Este accesorio se ha diseñado específicamente para medir la reflectancia o la transmitancia de sólidos y polvos. Los espectros de reflectancia absolutos son obtenidos en relación a un estándar blanco llamado Spectralom donde el coeficiente de absorción K es 0, para ajustar el 100% de reflectancia.

Los componentes básicos del accesorio RSA-PE-20 son una esfera integradora (4), un sistema de transferencia óptica compuesta por espejos planos (1) y (2) y un espejo esférico (3).

2.4.3.1 Transferencia Óptica

La transferencia óptica del accesorio RSA-PE-20 dirige el haz de muestra del espectrómetro al puerto de transmisión en la esfera integradora. Como se muestra en la figura 2.12, los espejos M1, M2 y M3 guían el haz de muestra a través del puerto de transmitancia y luego sobre el puerto de reflectancia, donde se ubica la muestra, teniendo el haz una incidencia normal sobre esta.

Todos los espejos están recubiertos con AlMgF₂ (metal reflector que proporciona una mayor reflectancia total en el rango UV/VIS). Los espejos M1 y M2 son planos y el espejo M3 es un espejo esférico que condensa el haz de muestra en la muestra objetivo.

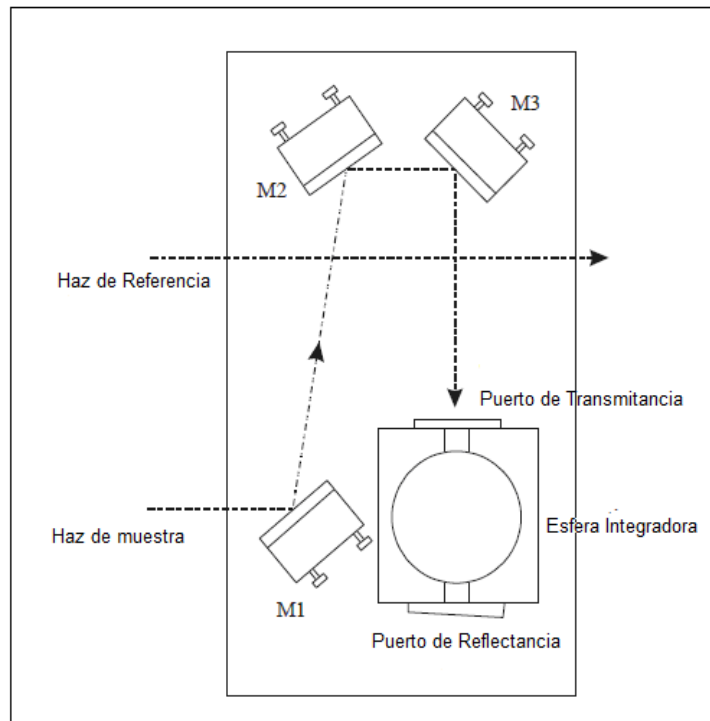


Figura 2.12.- Configuración óptica del accesorio RSA-PE-20.

2.4.3.2 Esfera Integradora

La Esfera integradora tiene como función coleccionar la luz reflejada por la muestra. Y el interior de ésta está recubierto de un material no absorbente y reflectante llamado Spectralon.

El RSA-PE-20 cuenta con cinco aberturas, dos para el ingreso de los haces de luz incidente para la muestra y referencia, dos para exponer la muestra y referencia al interior de la esfera y una inferior que conecta con el detector. Los haces de luz incidentes ingresan e impactan en la esfera por el puerto de transmitancia con un ángulo de 8° aproximadamente respecto de la normal a la superficie de la muestra y la referencia. Con este ángulo se evita la incidencia normal de tal manera de poder coleccionar la reflectancia especular, que en caso contrario escaparía de la esfera por el puerto de incidencia. La luz reflejada

sufre múltiples reflexiones dentro de la esfera, y es colectada sobre el orificio inferior para ser detectada por el detector, ubicado debajo de la esfera. La línea de base para reflectancia de 100%, se obtiene para el estándar en la posición de muestra y referencia. Los espectros obtenidos de ésta manera son de reflectancia total, ya que incluyen tanto la reflectancia difusa como la especular. Para poder medir la reflectancia difusa se acoplan en los puertos de muestra y referencia adaptadores en forma de cuña que dan a la superficie de la muestra y la referencia un ángulo adecuado para que la reflexión especular, que es direccional, escape de la esfera.

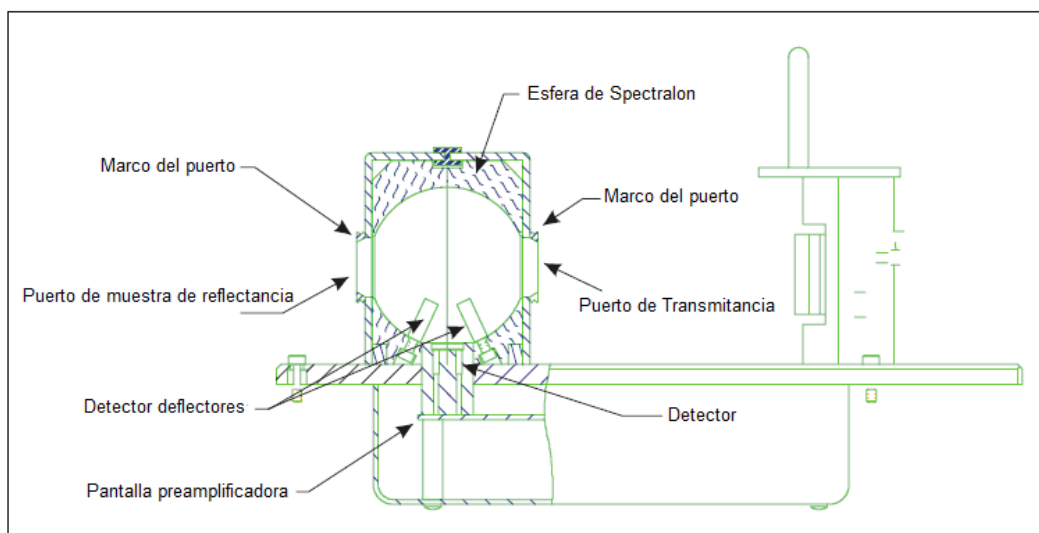


Figura 2.13.- Componentes de la Esfera de Integración.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Análisis térmico de la fase Bi_2YNbO_7

Para caracterizar la estabilidad térmica de la fase Bi_2YNbO_7 se realizó una serie de tratamientos térmicos utilizando una Termobalanza TA Instruments SDT 2960. El SDT 2960 combina dos medidas de análisis térmico, la variación de flujo de calor (DSC) y el cambio de peso (TGA) en la muestra.



Figura 3.1.- Termobalanza TA Instruments SDT 2960 con DSC-TGA simultáneos utilizada en este experimento.

La Termobalanza TA Instruments SDT 2960 tiene un rango de temperatura de trabajo desde temperatura ambiente hasta 1500°C.

El equipo se configuró para que la muestra fuera tratada con distintas rampas de temperatura durante diferentes intervalos de tiempo, con un aumento de la temperatura de 20°C/min. Debido a las altas temperaturas de estudio de la muestra, se utilizó como porta muestra un crisol de alúmina, la alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3) es un material duro y resistente a altas temperaturas, debido a su elevado punto de fusión (2000°C), lo que permite trabajar con ella sin ninguna dificultad.

Como la fase Bi_2YNbO_7 es un óxido, no es necesario utilizar una atmósfera controlada durante la medición, por lo que el tratamiento térmico se llevo a cabo en atmósfera de aire.

Los datos entregados por el equipo corresponden a 4 señales: tiempo en unidades de minutos, temperatura en escala de grados Celsius, flujo de calor en unidades de mili watts y peso en unidades de miligramos.

Los tratamientos térmicos que recibió la muestra son los siguientes:

Tabla 3.1.-Tratamientos térmicos que recibió la fase Bi_2YNbO_7 usando una termobalanza TA Instruments SDT 2960.

Muestra	Temperatura (°C)	Isoterma (horas)
Bi_2YNbO_7	600	----
	700	4
	700	8
	700	14
	700	24
	700	48
	750	10
	750	20
	800	1
	800	3
	800	5
	850	36
	1000	3

Para caracterizar la fase Bi_2YNbO_7 a altas temperaturas, por sobre los 1000°C, los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno convencional Lindberg.



Figura 3.2.- Horno Lindberg utilizado para tratar térmicamente la fase Bi_2YNbO_7 .

El horno se programó a una temperatura de 800°C con un rampa de 20°/min y se dejó estabilizando una noche completa, debido a la gran inercia que posee. El porta muestra utilizado para este horno se fabricó manualmente usando una pasta de cemento refractario (material capaz de soportar elevadas temperaturas). Las medidas fueron programadas con un rampa de 20°/min partiendo a temperatura ambiente y la temperatura del horno se controla usando una termocupla.

Los tratamientos térmicos que recibió la muestra son los siguientes:

Tabla 3.2.- Tratamientos térmicos que recibió la fase Bi_2YNbO_7 usando un horno convencional Lindberg.

Muestra	Temperatura [°C]	Isoterma [minutos]
Bi_2YNbO_7	1000	5
	1200	5

3.2 Análisis mediante DRX de la fase Bi_2YNbO_7



Figura 3.3.- Difractómetro de rayos x Shimadzu XRD 6000 con ánodo de cobre y geometría de Bragg-Brentano.

Para caracterizar las propiedades estructurales de las distintas muestras, se utilizó un difractómetro de Rayos X Shimadzu XRD 6000, con tubo de rayos X de 2 KW, ánodo de cobre (Cu) y radiación CuK_{α} ($\lambda_1 = 1,5406\text{\AA}$ y $\lambda_2 = 1,54431\text{\AA}$); de potencia de 40.0 KV y corriente 30.0 mA. El

equipo cuenta con la geometría de Bragg-Brentano, esto quiere decir que la muestra rota con un ángulo θ y el detector con un ángulo 2θ . La inspección de los difractogramas se realizó utilizando el software XRD Qualitative Analysis.

Para cada medición, el equipo se programa de la siguiente manera:

Los datos fueron recogidos con un procedimiento de digitalización en el rango de Theta-2Theta, con un rango de exploración de 10.000° – 90.000° y tiempo fijo de 1 seg como modo de escaneo. La velocidad de escaneo es de $2.00(^\circ/\text{min})$ y el intervalo de muestreo es de 0.02° .

3.3 Análisis estructural de la fase Bi_2YNbO_7

La identificación de los patrones de difracción se realizó utilizando la base de datos de PDF (Powder Diffraction Files) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) incluidas en el software X'Pert HighScore Plus. Las propiedades estructurales de la muestra como grupo espacial, parámetro de red, posiciones atómicas entre otras, se determinaron usando análisis Rietveld.

El análisis Rietveld fue realizado con el programa FullProf Suite o FPS, usando la herramienta WinPLOTR. Para usar este software se necesita contar con la medición de la muestra con extensión *.DAT y el modelo teórico inicial, el cual se encuentra en el archivo *.PCR. De manera general, el archivo *.PCR contiene los siguientes datos: Título de la muestra a refinar, título del fichero PCR, variables de control, datos del experimento, variables de convergencia, átomos en la celda y parámetros de microestructura. El tamaño de cristalita y microdeformación se calculó a través del método de Williamson – Hall, usando el método de Cauchy (Lorentziano).

3.4 Análisis de Propiedad Fotofísica de la fase Bi_2YNbO_7 ^[44]

Para caracterizar el comportamiento fotofísico de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente se utilizó un espectrofotómetro UV/VIS. El equipo utilizado es el Lambda 35 UV/VIS Spectrometer de Perkin Elmer y cuenta con 2 lámparas; una lámpara de pre alineado de deuterio y otra lámpara halógena de tungsteno.

El equipo cuenta con dos accesorios portátiles instalables en el espectrómetro. El primer accesorio se utiliza para muestras líquidas o en solución; el segundo accesorio permite desarrollar espectroscopía de reflectancia difusa y se utiliza para medir muestras sólidas, de polvo, y pastas. Debido a que la muestra en estudio es de polvo, se utilizó el segundo accesorio.



Figura 3.4.- Espectrómetro UV/VIS Perkin Elmer. (1) Lugar de instalación de los accesorios portátiles.

El accesorio usado es Reflectance Spectroscopy Accessory Lapsphere RSA-PE-20, las características técnicas y ópticas de este aparato se encuentran especificadas en el capítulo 2.



Figura 3.5.- Accesorio de reflectancia difusa RSA-PE-20 instalada en espectrómetro UV/VIS.

Cuando el accesorio RSA-PE-20 se instala en el espectrómetro, es necesario comprobar si el rayo está incidiendo correctamente en el porta muestra (puerto de reflectancia); esto necesariamente depende de la correcta alineación óptica. Como el accesorio no se encontraba alineado se procedió a su alineación colocando un pedazo de papel delante de los espejos y ajustando los tornillos

de cada uno. La idea es que el rayo entre en el puerto de transmisión sin ser recortado con los mismos bordes del puerto, y que el haz se centre en el puerto de reflectancia.

El porta muestra, de forma circular, esta compuesto de un material totalmente blanco llamado Spectralon, su función es que, una vez incida el haz de luz, entregue 100% de reflectancia. La muestra de Bi_2YNbO_7 se preparó en los bordes del porta muestra (esto básicamente a que el haz de luz pega en la zona inferior del porta muestra) usando como sujetador papel alusa transparente; este papel es totalmente transparente a la luz ultravioleta y a la luz visible, por lo que no afecta las mediciones. El equipo se programó con una exploración de longitud de onda de 200–800 (nm), una velocidad de medida de 480 nm/min y una medición cada 1 nm. El cambio de lámpara ocurre a los 326 nm. El gráfico que entrega el equipo corresponde a longitud de onda λ (nm) para el eje X v/s porcentaje de reflectancia (%R) para el eje Y.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis térmico y Análisis DRX de la fase Bi_2YNbO_7

Las curvas de análisis térmico DSC-TG y los posteriores difractogramas permitieron estudiar la estabilidad térmica de la fase Bi_2YNbO_7 . Este análisis se llevo a cabo en un rango amplio de temperaturas, considerando lo que ocurre cuando se supera la temperatura de fusión del óxido de bismuto, correspondiente a los 824°C.

El difractograma de la muestra Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente es el siguiente:

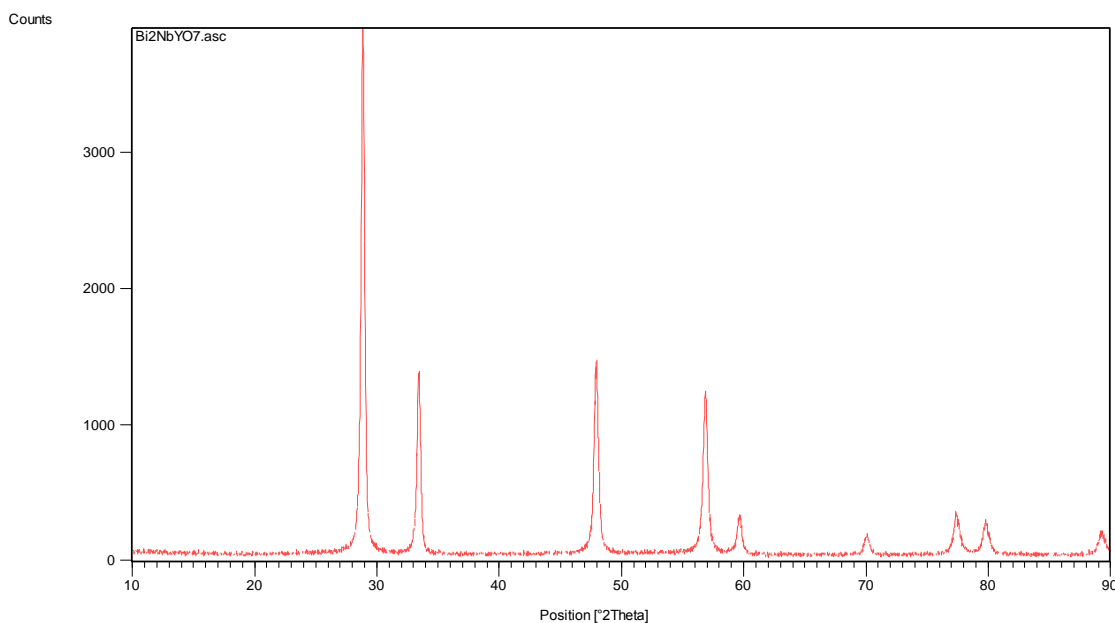


Figura 4.1.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Se puede observar del patrón de difracción que la muestra presenta 9 picos con alto grado de cristalinidad, ya que los materiales cristalinos producen picos de difracción muy bien definidos, cuyas anchuras son estrechas y se relacionan con la calidad de la cristalinidad. Cada pico corresponde a una posición de Bragg, las cuales muestran los ángulos en donde ocurren las reflexiones, y

éstas a su vez se pueden representar a través de los índices de Miller, los cuales nos permiten caracterizar dichas reflexiones y a su vez identificar la orientación cristalográfica de los diferentes planos o grupo de planos en la red cristalina.

Tabla 4.1.- Posiciones de Bragg e índices de Miller (h k l) de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Picos	Posiciones de Bragg	(h k l)
1	28.8033	(1 1 1)
2	33.3802	(2 0 0)
3	47.9271	(2 2 0)
4	56.8827	(3 1 1)
5	59.6611	(2 2 2)
6	70.1139	(4 0 0)
7	77.2744	(3 3 1)
8	79.9103	(4 2 0)
9	89.4140	(4 2 2)

4.1.1 Análisis térmico y análisis DRX de la fase Bi_2YNbO_7 con diferentes tratamientos térmicos.

1. Bi_2YNbO_7 a 600°C

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

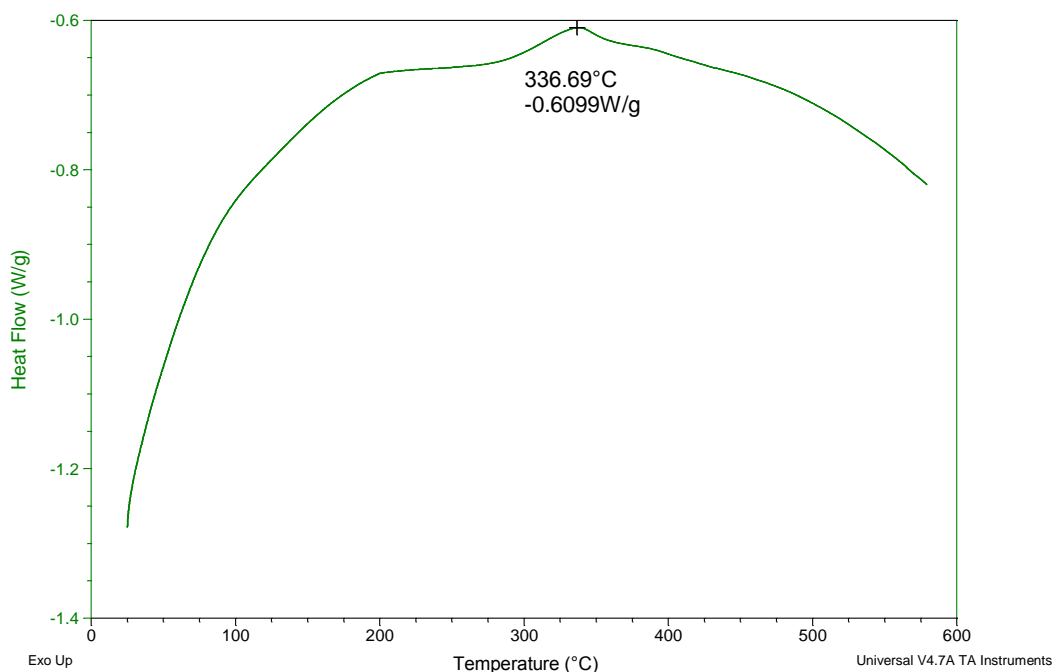


Figura 4.2.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C.

Y el difractograma de la muestra es:

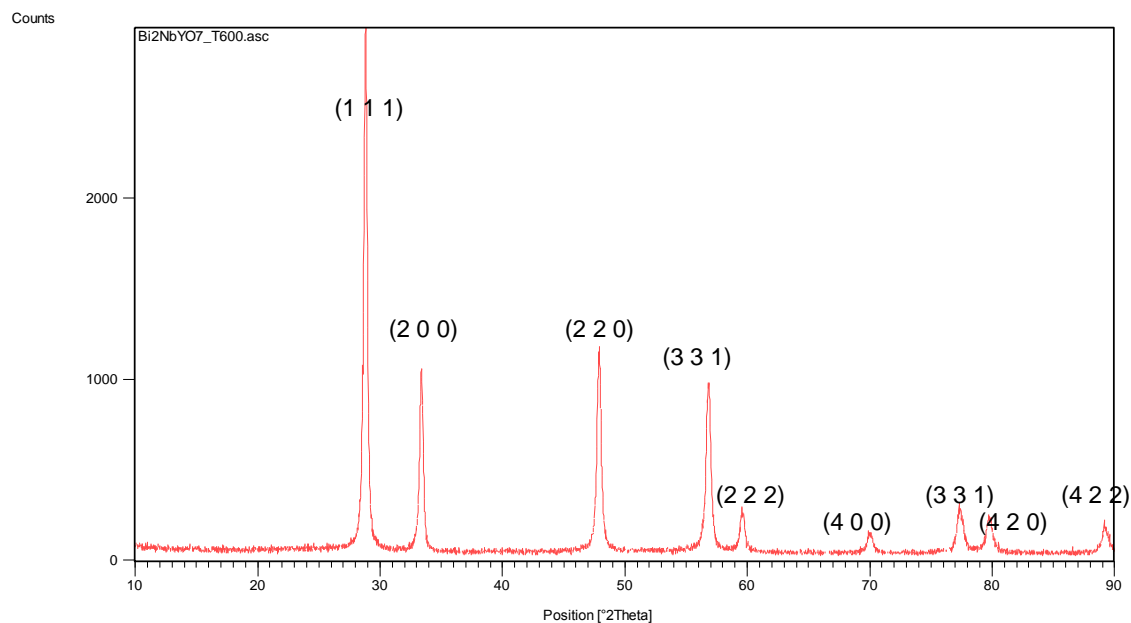


Figura 4.3.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C , con sus respectivos índices de Miller.

2. Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas.

La curva DSC para este sistema es el siguiente:

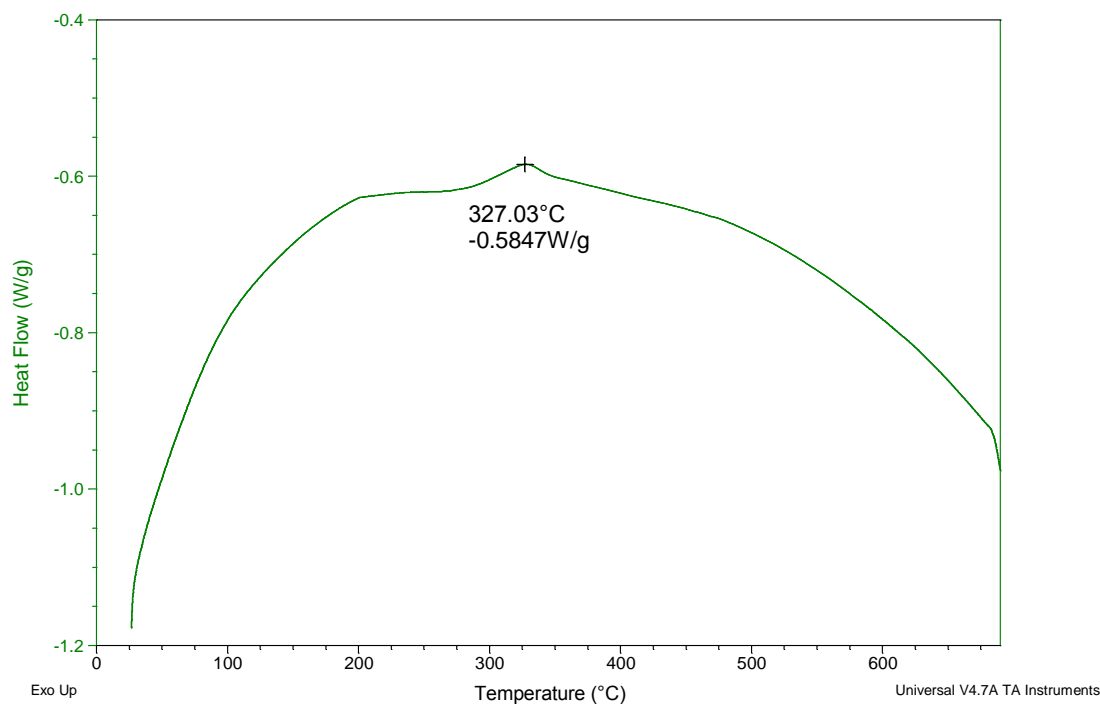


Figura 4.4.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas.

Y el difractograma de la muestra es:

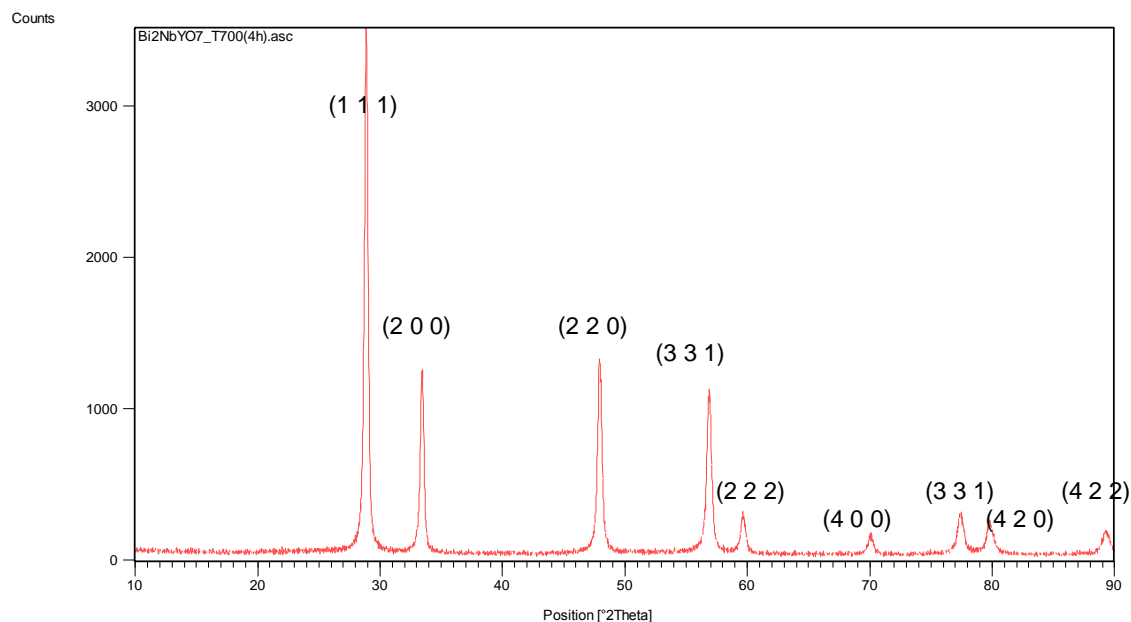


Figura 4.5.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas y con sus respectivos índices de Miller.

3. Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

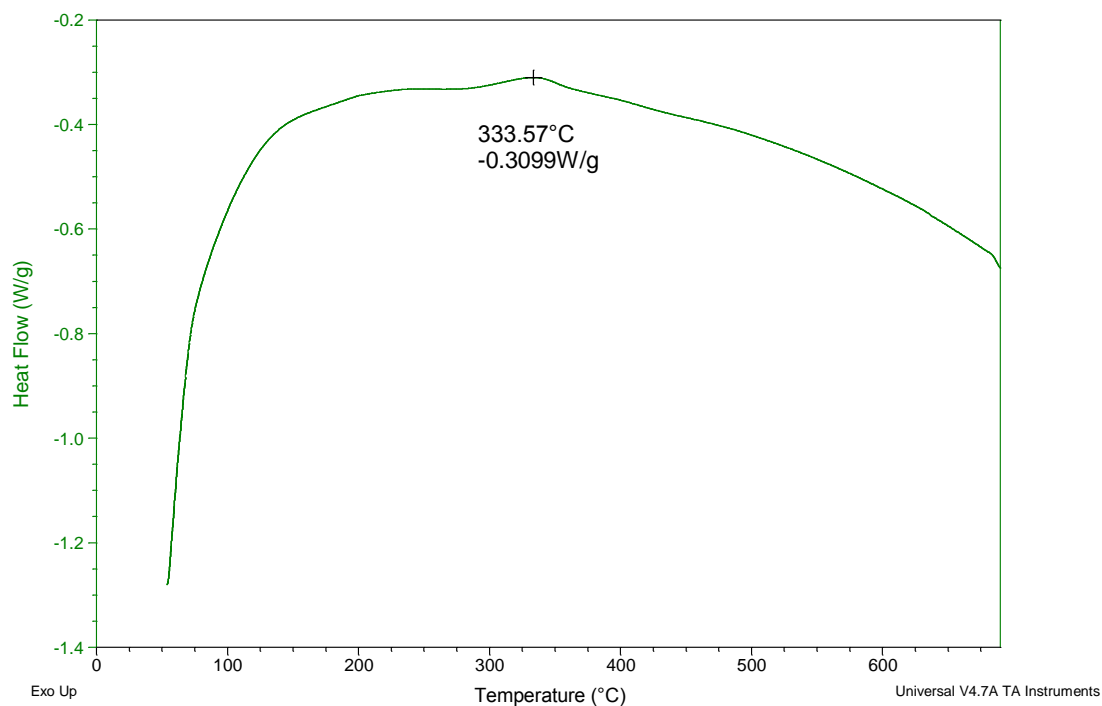


Figura 4.6.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.

Y el difractograma correspondiente a esta muestra es:

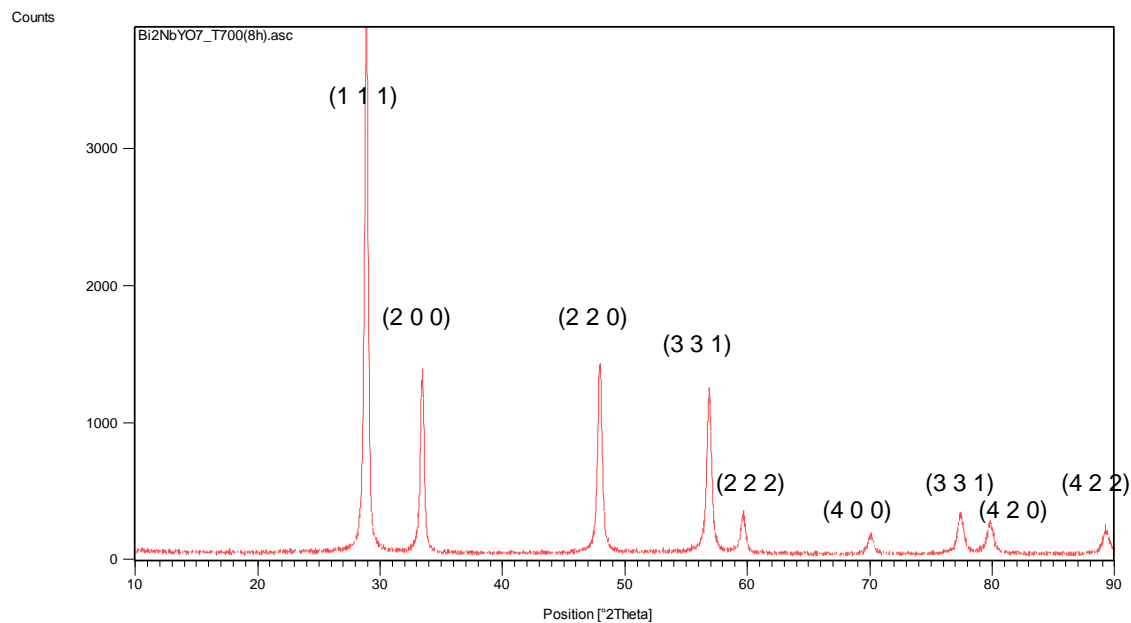


Figura 4.7.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas y con sus respectivos índices de Miller.

4. Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas.

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

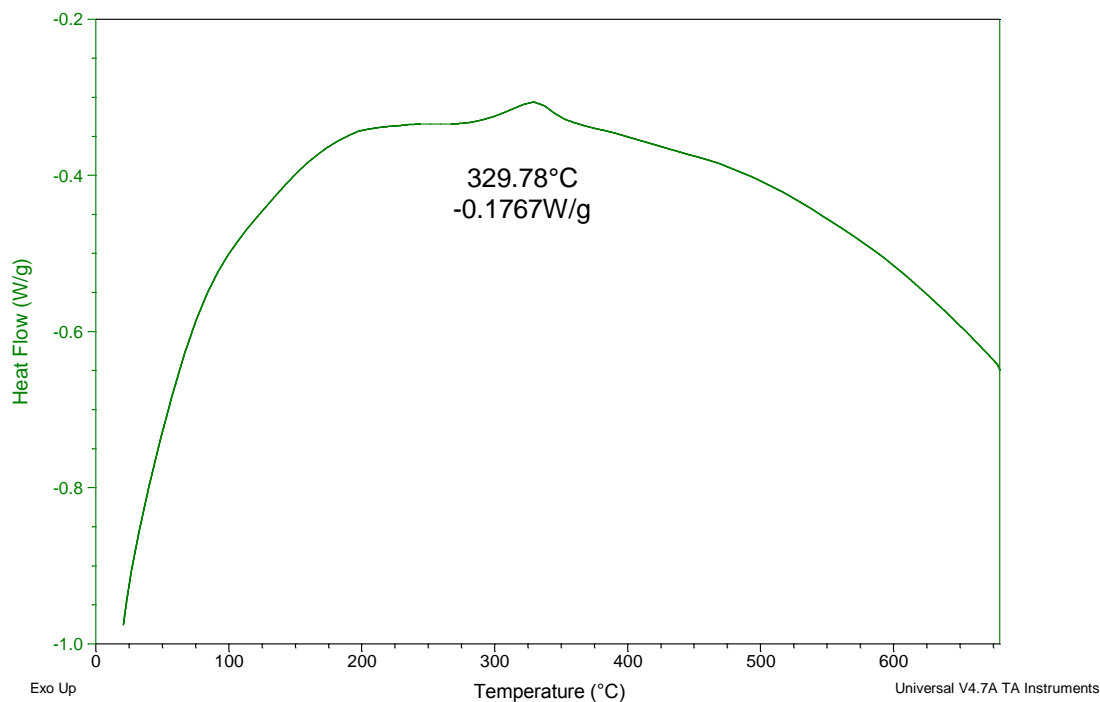


Figura 4.8.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas.

Y el difractograma correspondiente a esta muestra es:

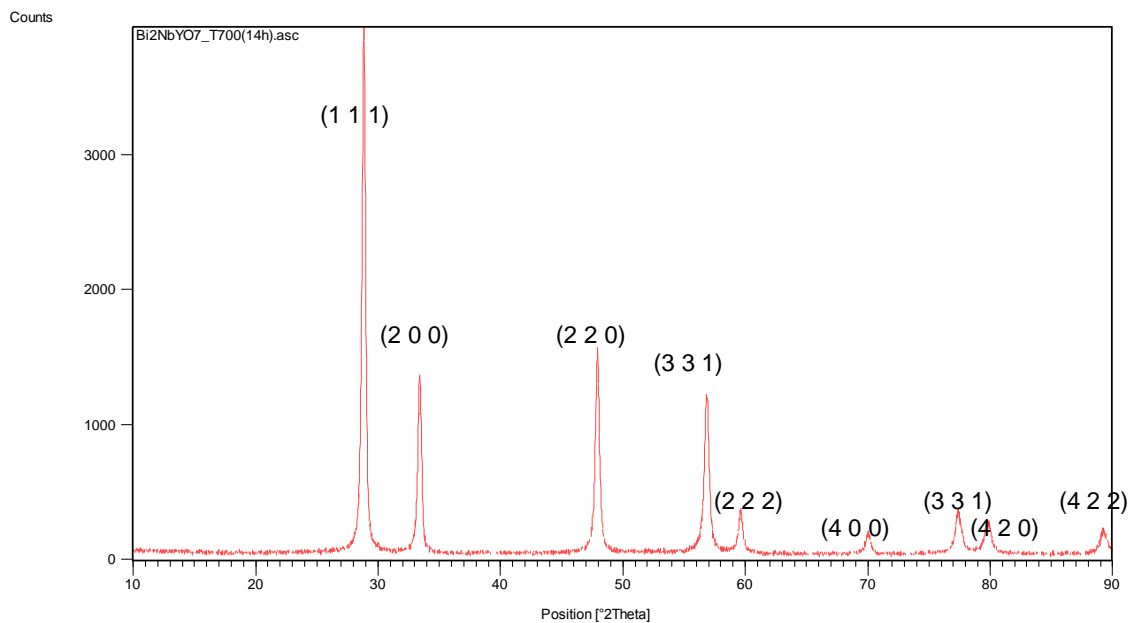


Figura 4.9.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas y con sus respectivos índices de Miller.

5. Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas.

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

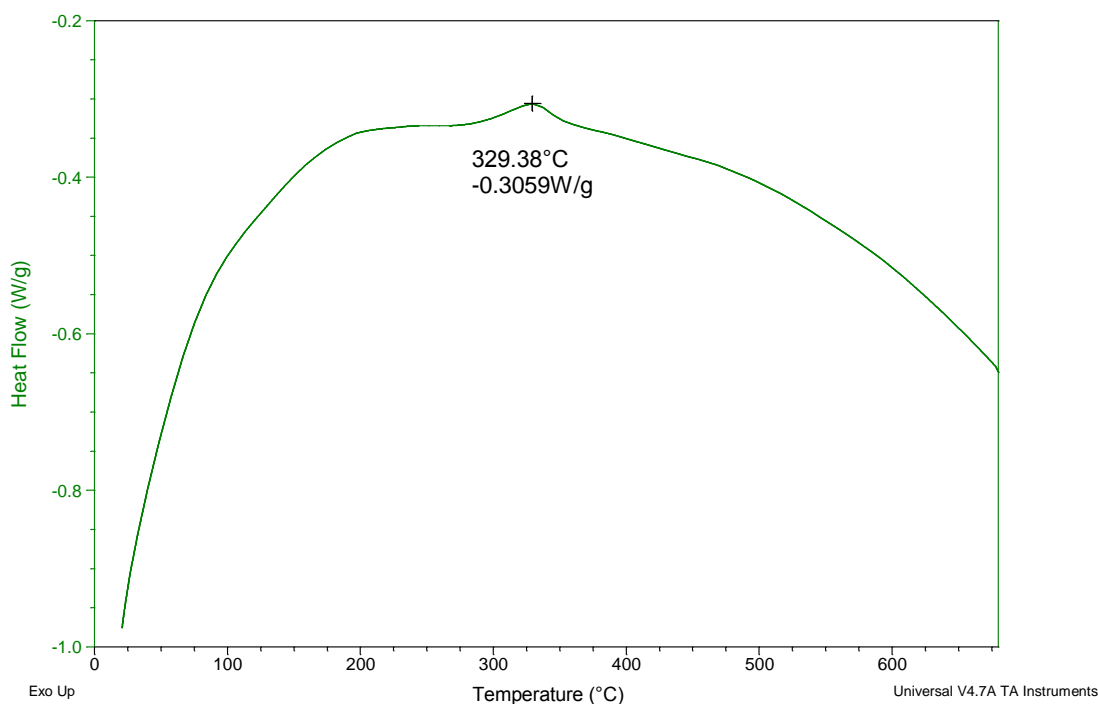


Figura 4.10.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas.

Y el difractograma correspondiente a esta muestra es:

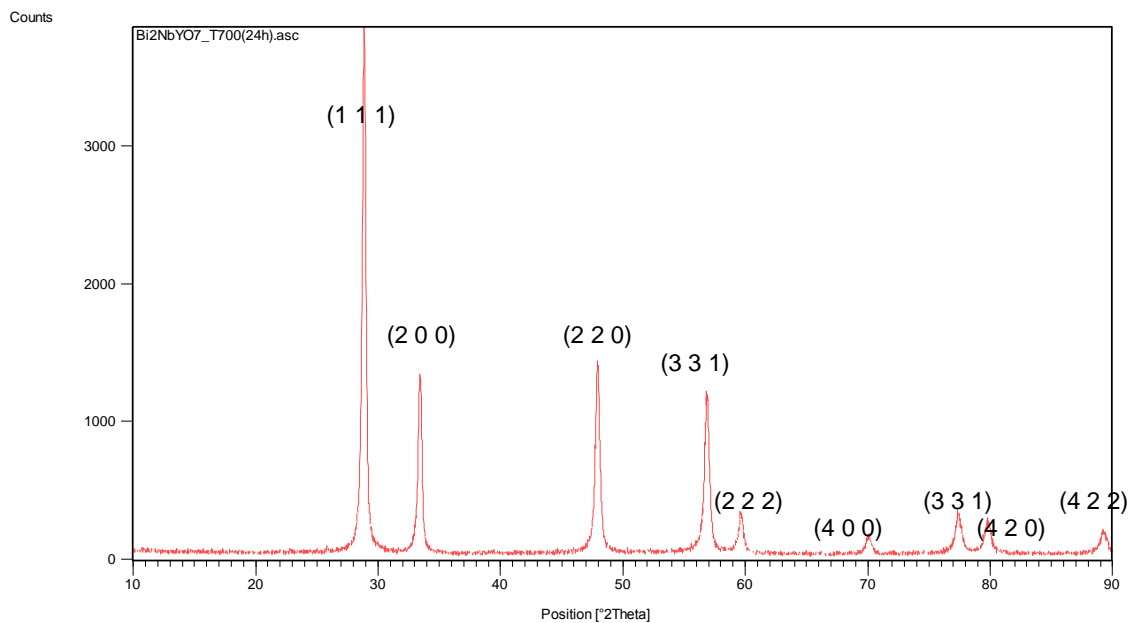


Figura 4.11.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas y con sus respectivos índices de Miller.

6. Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas.

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

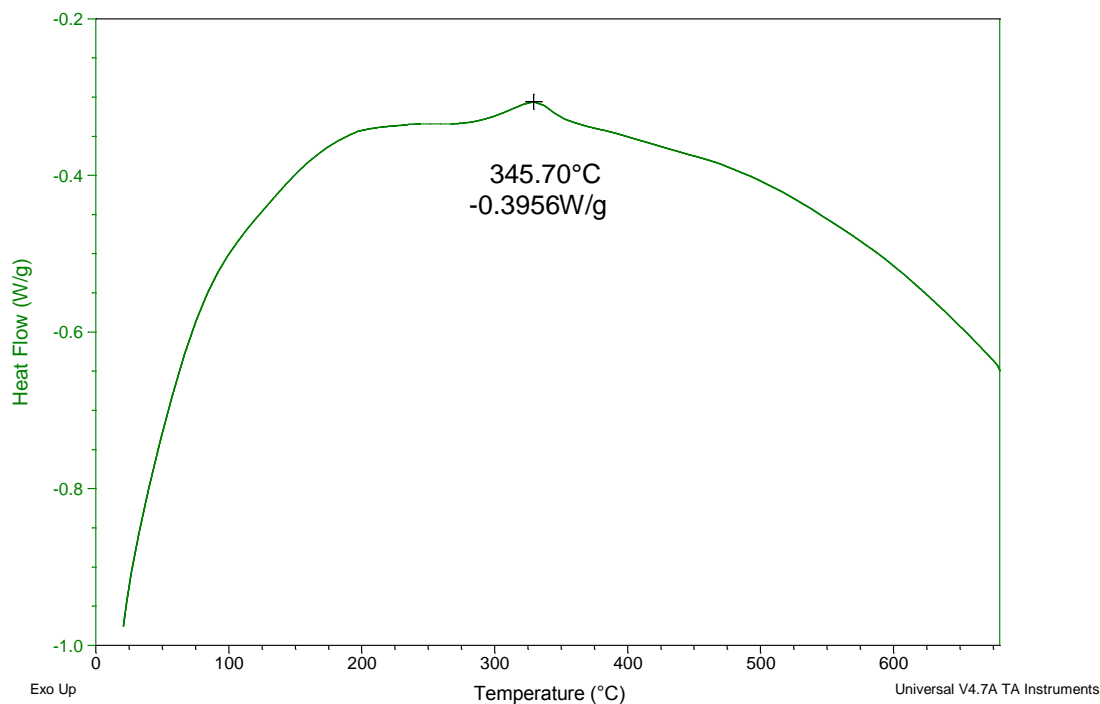


Figura 4.12.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas.

Y el difractograma correspondiente a esta muestra es:

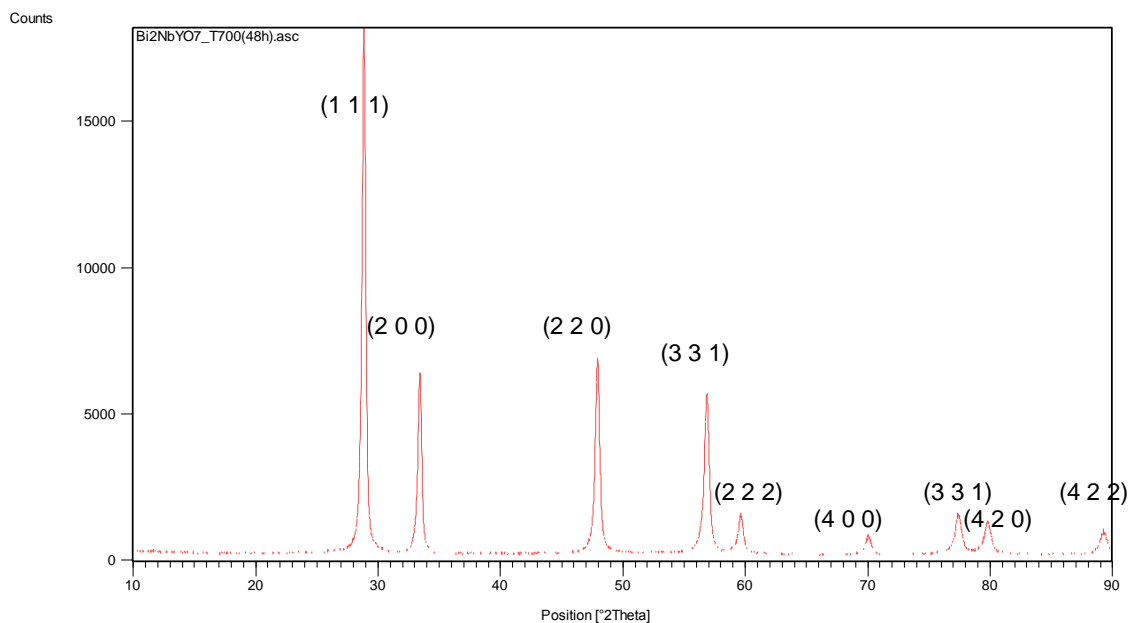


Figura 4.13.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas y con sus respectivos índices de Miller.

7. Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

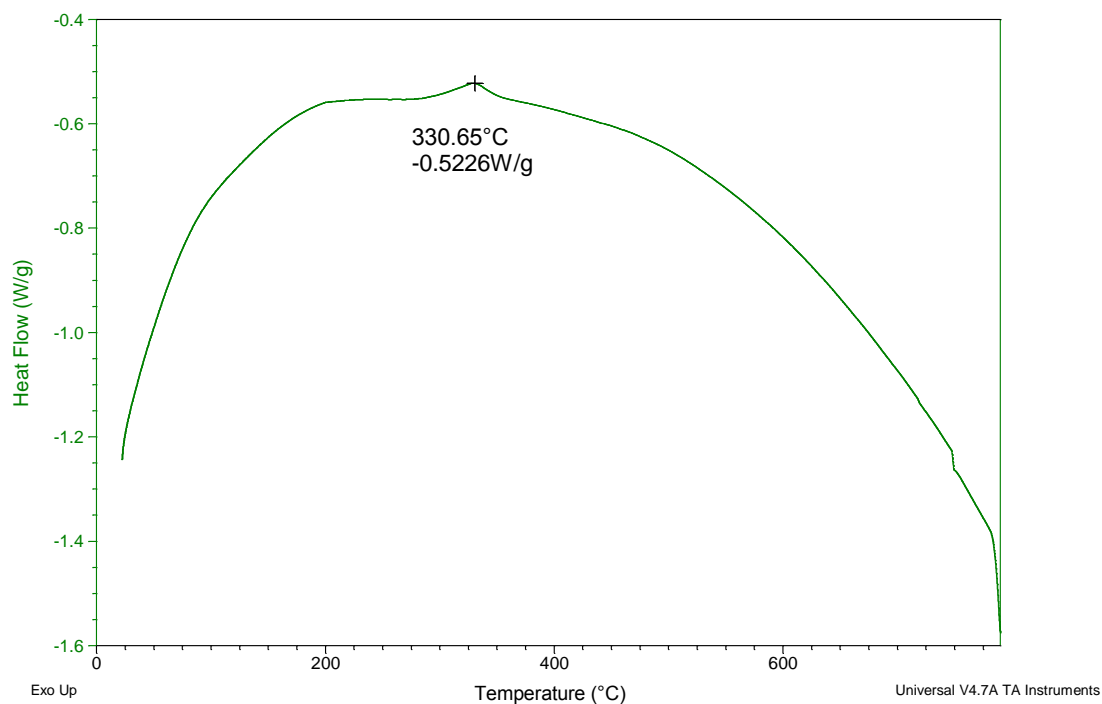


Figura 4.14.- Curva DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.

Y el difractograma correspondiente a esta muestra es:

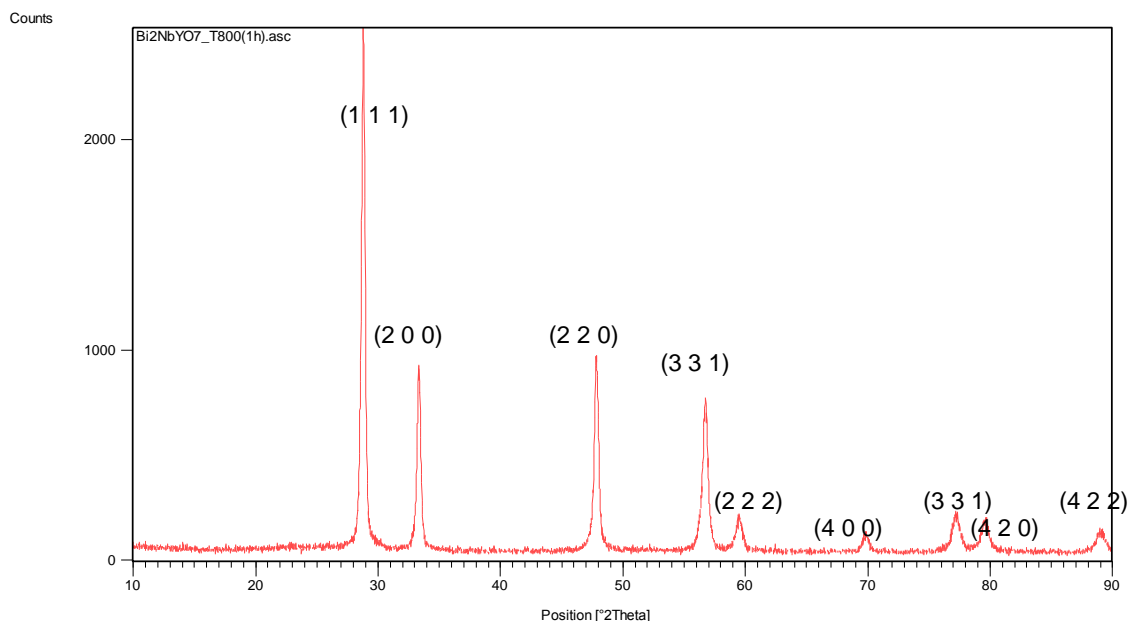


Figura 4.15.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora y con sus respectivos índices de Miller.

Como se puede apreciar en cada una de las curvas térmicas anteriores, aparece un pico exotérmico que está asociado a dos cosas: la cristalización de las muestras y el aumento del tamaño de grano asociado al tratamiento térmico.

En la siguiente tabla podemos observar la temperatura y tiempo a las que se producen dichos picos, así como también la pérdida de masa asociada a cada medición.

Tabla 4.2.- Temperatura y tiempo donde ocurre el pico exotérmico y pérdida de masa de la fase Bi_2YNbO_7 con diferentes tratamientos térmicos.

Bi_2YNbO_7	Temperatura [°C] Pico Exotérmico	Tiempo [min] Pico Exotérmico	Porcentaje Pérdida de Masa [mg]
T=600°C	336,69	16,7	0,06%
T=700°C, 4 Hrs	327,03	16,1	0,03%
T=700°C, 8 Hrs	333,57	15,0	0,01%
T=700°C, 14 Hrs	329,78	16,5	0,08%
T=700°C, 24 Hrs	329,38	16,5	0,01%
T=700°C, 48 Hrs	345,70	16,5	0,08%
T=800°C, 1 Hr	330,65	16,4	0,03%

Observando la temperatura a las que ocurren estos picos exotérmicos, ésta es prácticamente la misma para todas las medidas, variando solo en la decena.

Es importante no olvidar que la muestra ya contaba con un tratamiento térmico previo para su cristalización, de 800°C durante 10 segundos, por lo que este pico se debe considerar como un pico de recristalización, de ahí a que su intensidad sea pequeña y se presente en el mismo rango de temperatura para cada una de las mediciones. En el proceso de recristalización, el sólido inicial y final tienen la misma estructura cristalina y la misma composición química. Solo se produce un incremento de tamaño de grano a través de movimientos de borde de grano. Esto ocurre cuando se activa la energía que encierra todo borde de grano mediante la estimulación térmica. No hay líquido alguno en el borde de grano sino reajustes de dislocaciones lo que produce una distribución equidimensional de los granos.

Por otro lado, la pérdida de masa se estudió como una precaución, debido a que el óxido de bismuto es muy volátil y su punto de fusión es muy bajo (824°C). Los resultados muestran que la pérdida es insignificante, demostrando de esa manera la estabilidad de la muestra en este rango de temperaturas. Cabe destacar que las muestras no presentaban cambios físicos aparentes, como color, textura y cantidad; posterior al tratamiento térmico.

Los difractogramas asociados a cada medida no muestran cambios aparentes en comparación con Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente, esto se puede apreciar en las figuras anteriores.

Tanto en la figura 4.16 como la figura 4.17 se presenta una comparación entre los difractogramas obtenidos para cada medida.

Todos los difractogramas se mantienen estables y constantes en comparación con Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente, solo se aprecia diferencias entre las intensidades de los picos. Además se mantiene el grado de cristalinidad asociado a cada pico y por ende la anchura de cada uno de éstos es estrecha.

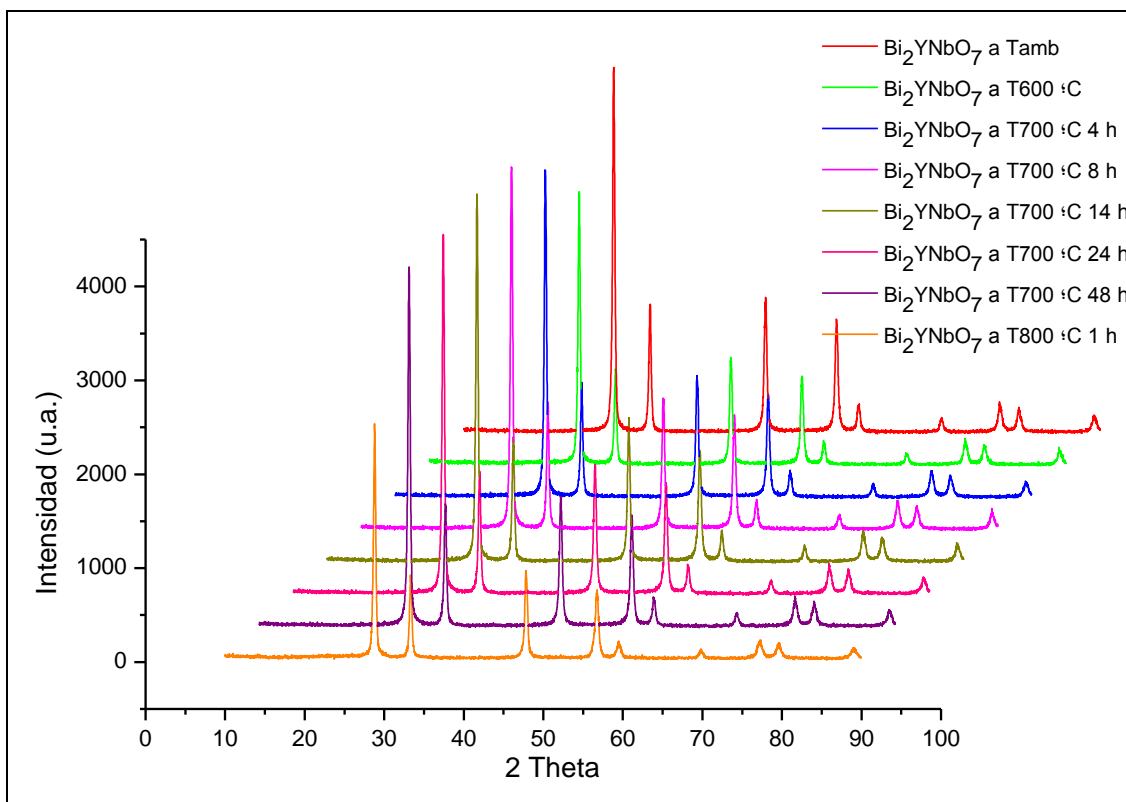


Figura 4.16.- Comparación en cascada entre todos los difractogramas de la fase Bi_2YNbO_7 a distintas temperaturas e isothermas.

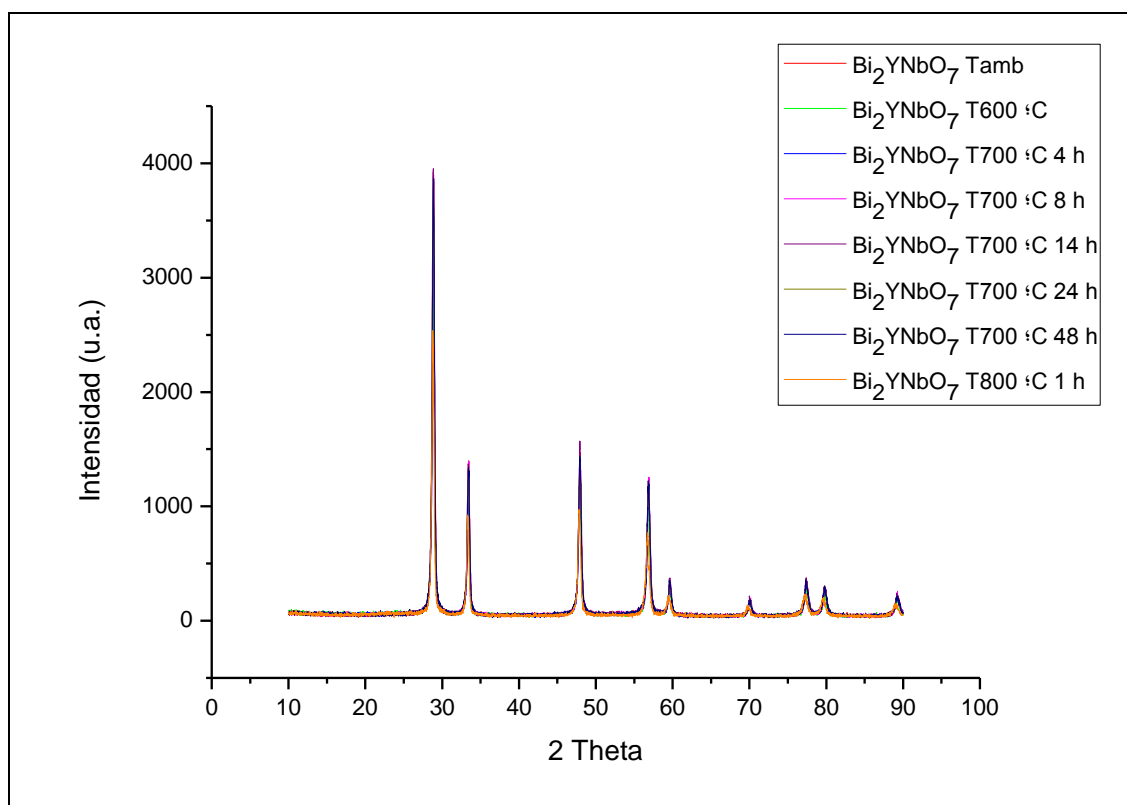


Figura 4.17.- Comparación de frente entre todos los difractogramas de la fase Bi_2YNbO_7 a distintas temperaturas e isothermas.

Por lo tanto podemos concluir a priori, que la fase Bi_2YNbO_7 es estable en el rango de temperaturas comprendidas entre 600°C, 700°C con isotermas de 4, 8, 14, 24 y 48 horas y 800°C con isoterma de 1 hora. Con estabilidad nos referimos a que no hay descomposición en los picos, por ende la estructura cristalina y el grupo espacial se mantendrían. Para corroborar que esto sea exclusivamente cierto, más adelante se aplicará análisis Rietveld a cada una de éstas mediciones.

Por otro lado, es importante caracterizar lo que ocurre con la fase Bi_2YNbO_7 a tratamientos térmicos más altos, por lo que se establece un nuevo rango de temperaturas comprendidas por 750°C y 800°C con mayor tiempo de exposición (para futura caracterización de conductividad iónica de la fase Bi_2YNbO_7), así como también temperaturas por sobre el punto de fusión del óxido de bismuto, como 850°C, 1000°C y 1200 °C (estas últimas para posible recristalización de la fase Bi_2YNbO_7 a la estructura cristalina tipo Pirocloro).

8. Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 10 horas.

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

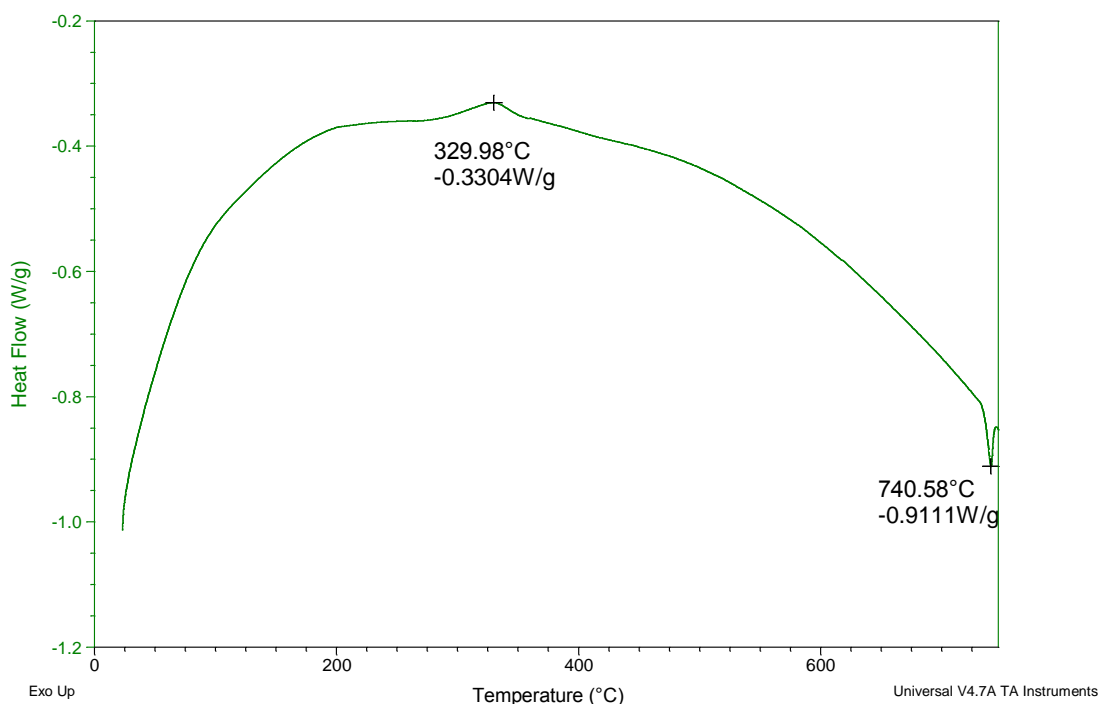


Figura 4.18.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 10 horas.

En esta curva DSC aparece un pico endotérmico, asociado presuntamente a los procesos de fusión o descomposición de la muestra. Para comprobar a cual de estos procesos esta asociado dicho pico es necesario observar el difractograma, el cual se muestra a continuación:

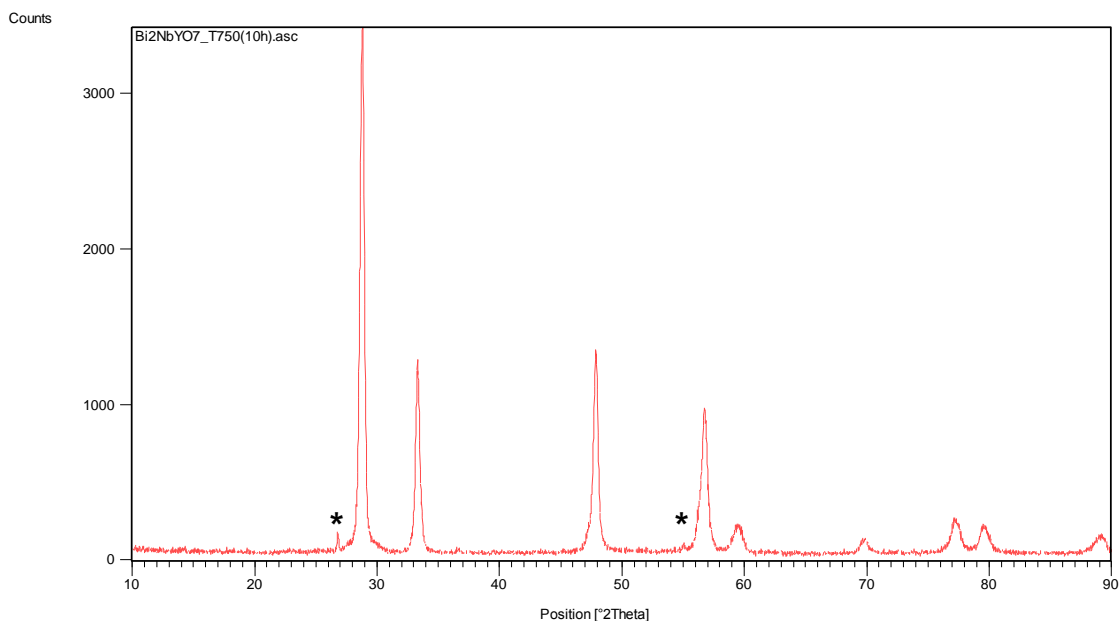


Figura 4.19- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 10 horas, mostrando los picos nuevos (*) que aparecieron.

Como se puede observar en el difractograma, aparecen dos picos pequeños (*), asociados a la aparición de una nueva fase y/o a la descomposición de la fase original.

Por lo que el pico endotérmico observado en la curva DSC corresponde a un pico de descomposición de la fase Bi_2YNbO_7 .

9. Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 20 horas.

La curva de DSC para este sistema es la siguiente:

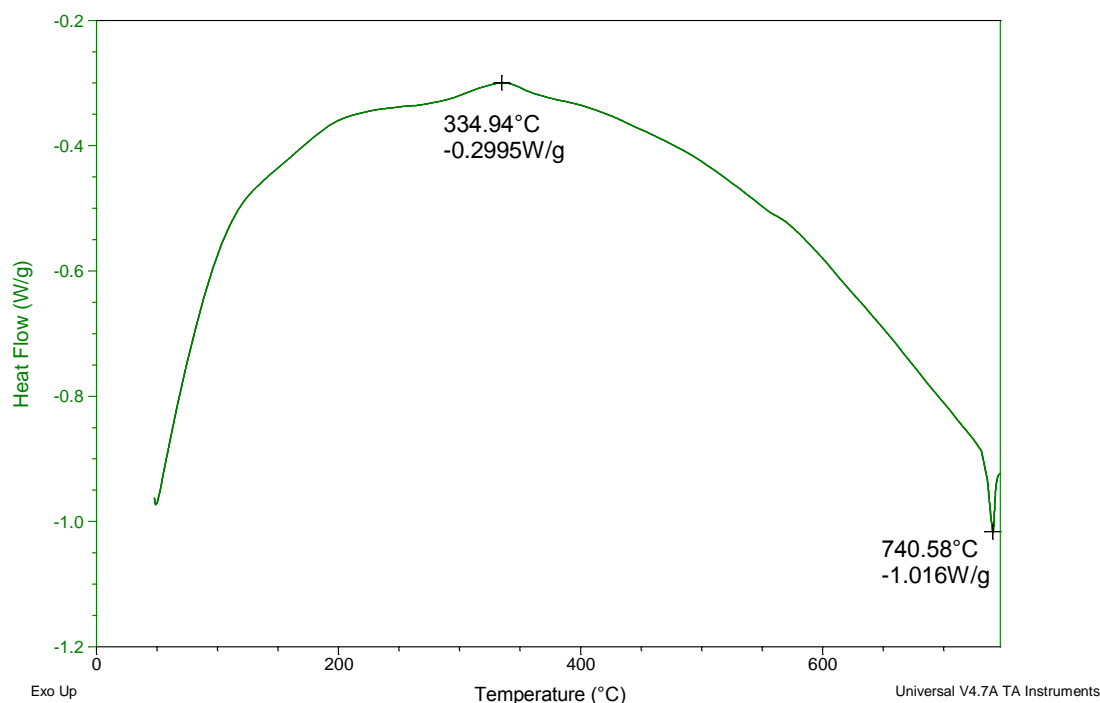


Figura 4.20.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 20 horas.

En esta curva DSC también aparece un pico endotérmico, el cual como se estableció anteriormente esta asociado al proceso de descomposición de la muestra. El difractograma de esta muestra confirma lo anterior:

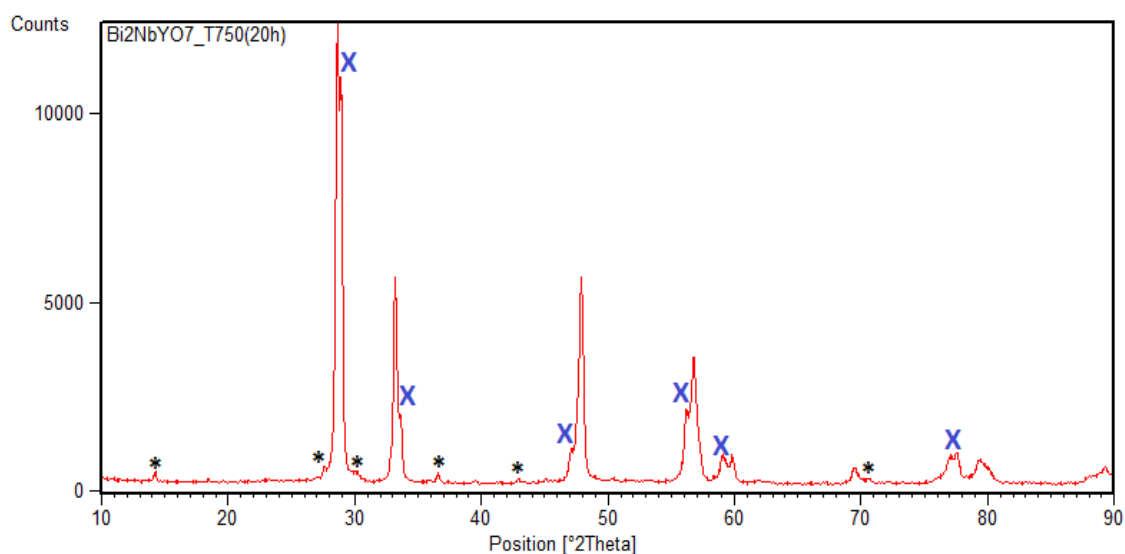


Figura 4.21.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 20 horas, mostrando los picos nuevos (*) y dobletes (x) que aparecieron.

Al igual que el difractograma anterior, éste muestra la aparición de nuevos y más picos (*). A su vez los picos ya existentes comenzaron a descomponerse mostrando la aparición de dobletes (x).

Para observar mejor los dobletes de los picos originales se hizo un zoom a los dos primeros de éstos:

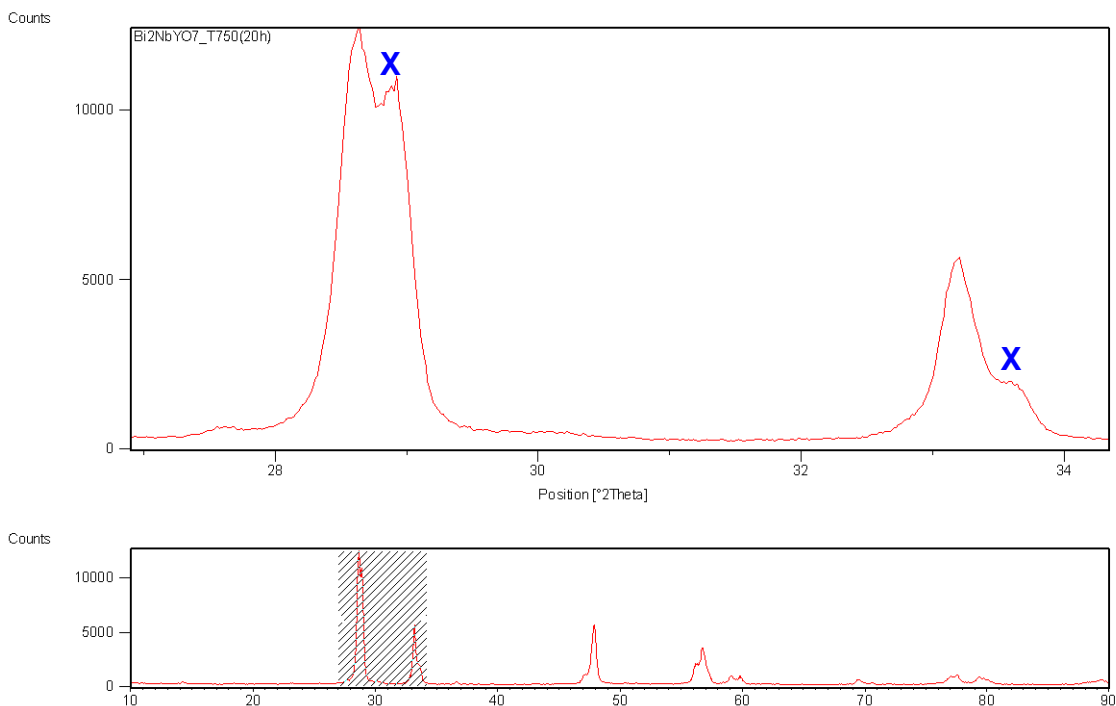


Figura 4.22.- Zoom de los 2 primeros picos que muestran dobletes (x) de la fase Bi_2YNbO_7 a 750°C con isoterma de 20 horas.

La aparición de dobletes, comprueba lo descrito en la curva DSC, los cuales representan la descomposición de la fase original. Los picos pequeños deberían representar el surgimiento de una nueva fase, por lo que podríamos estar en presencia de un compuesto con más de una sistema cristalino.

10. Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 3 horas.

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

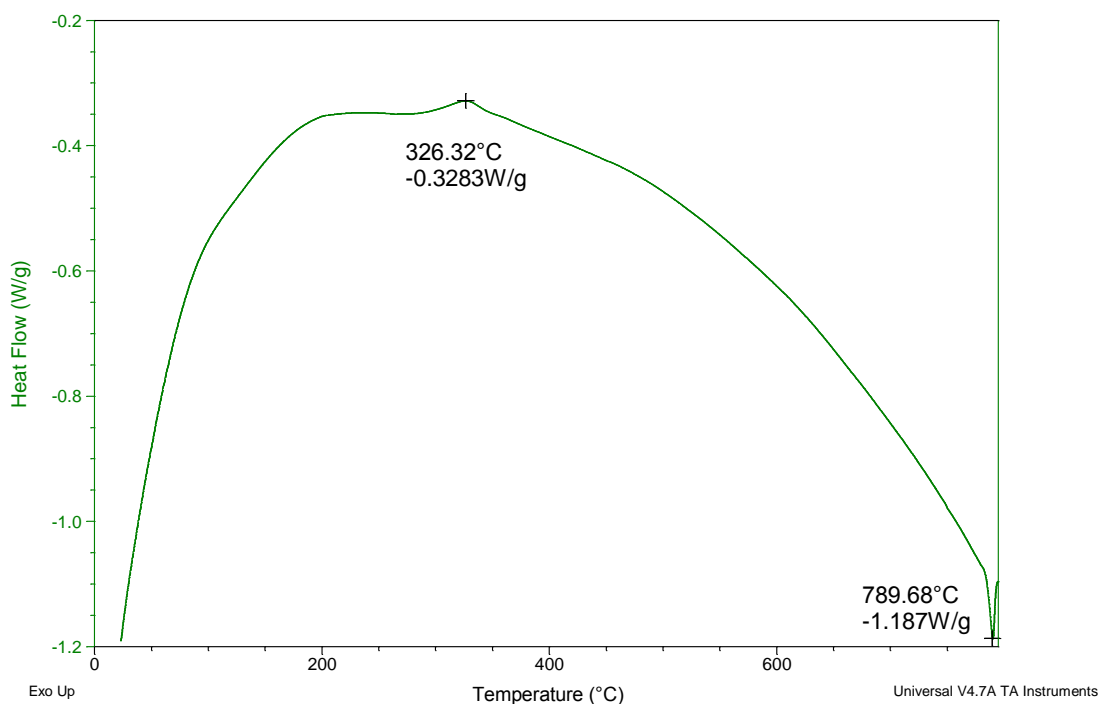


Figura 4.23.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 3 horas.

Y el difractograma correspondiente a esta muestra es:

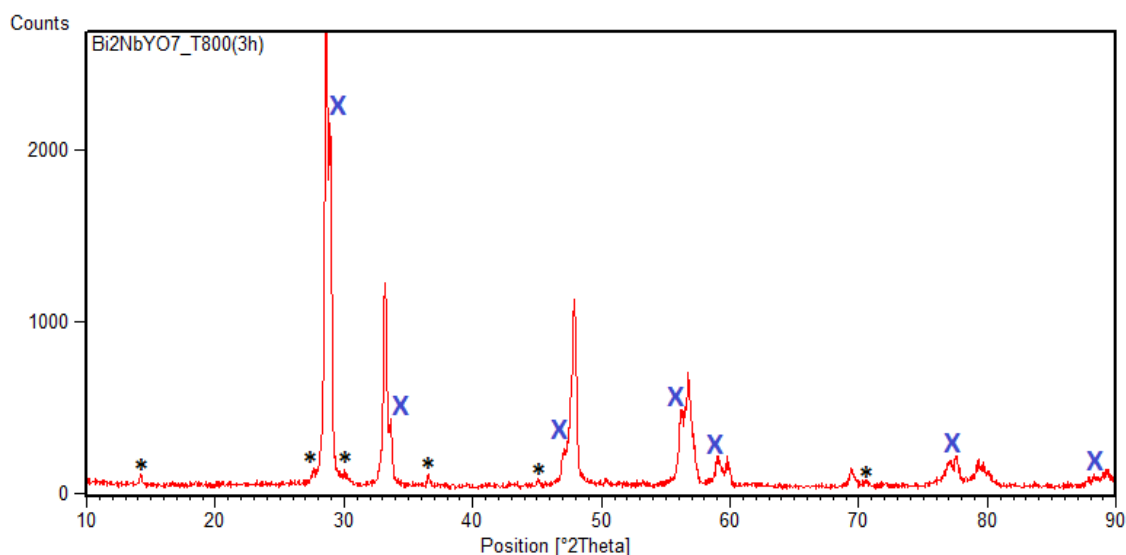


Figura 4.24.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 3 horas, mostrando los picos nuevos (*) y dobletes (x) que aparecieron.

Lo mismo ocurre para esta curva DSC y difractograma, el primero muestra un pico endotérmico asociado a descomposición de la muestra, en la cual la

formación de dobletes (x) en los picos principales y la aparición de nuevo picos (*) son mayores que en las medidas anteriores, y como se menciono anteriormente éstos últimos, podrían representar una fase distinta a la original.

11. Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 5 horas.

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

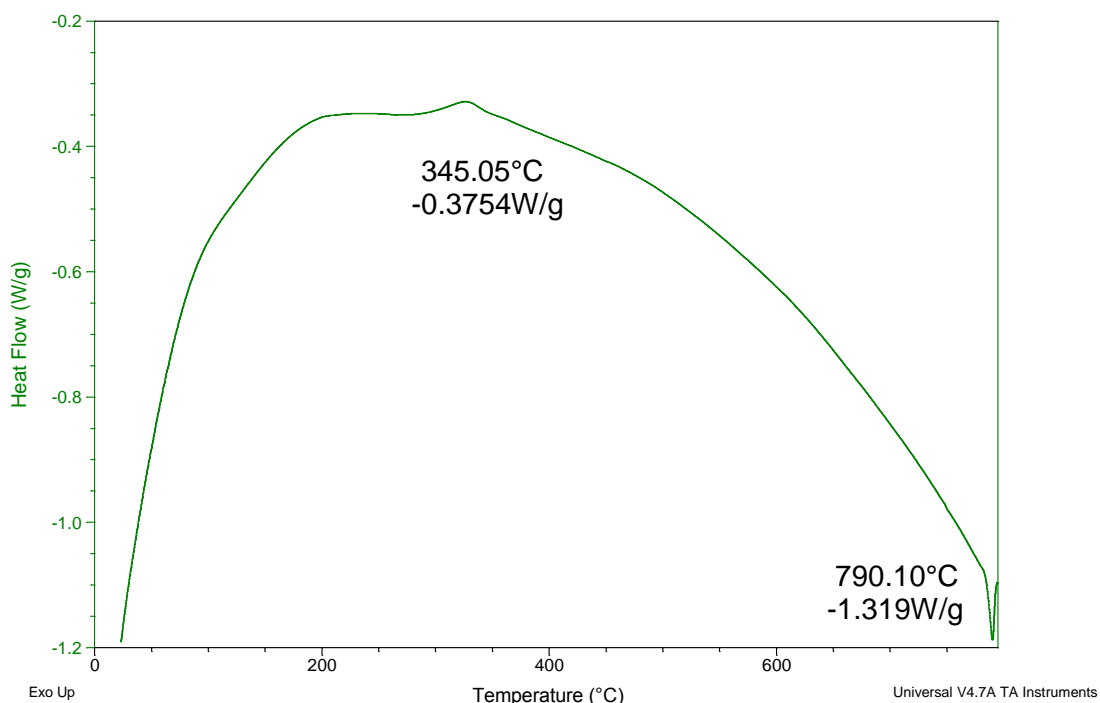


Figura 4.25.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 5 horas.

La curva DSC también muestra la aparición de un pico endotérmico, por lo que la descomposición de la muestra en este rango de temperaturas ya es evidente.

El difractograma correspondiente a esta muestra, con un zoom a los dos primeros de picos se presenta a continuación:

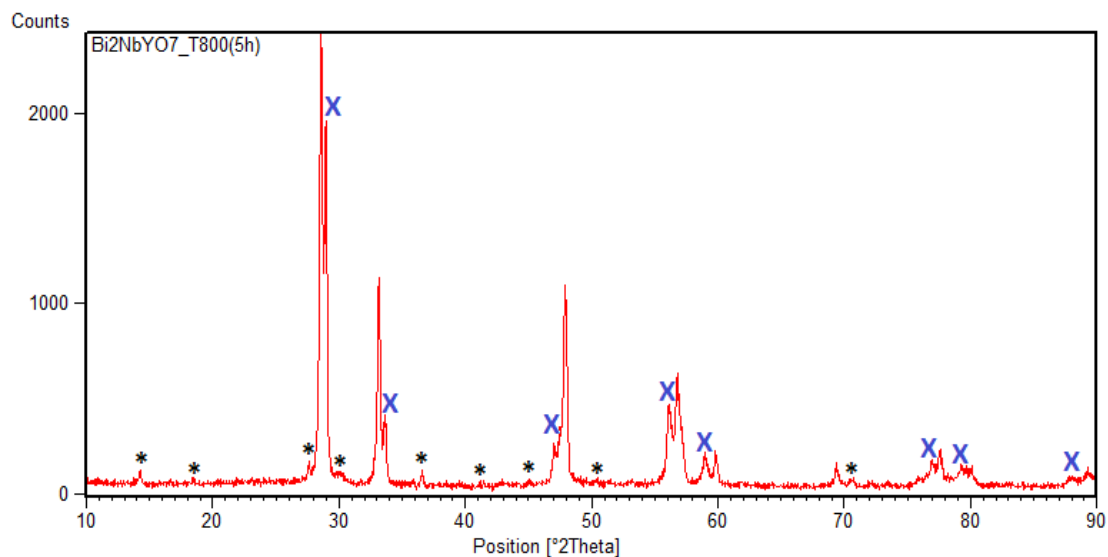


Figura 4.26.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 5 horas, mostrando los picos nuevos (*) y dobletes (x) que aparecieron.

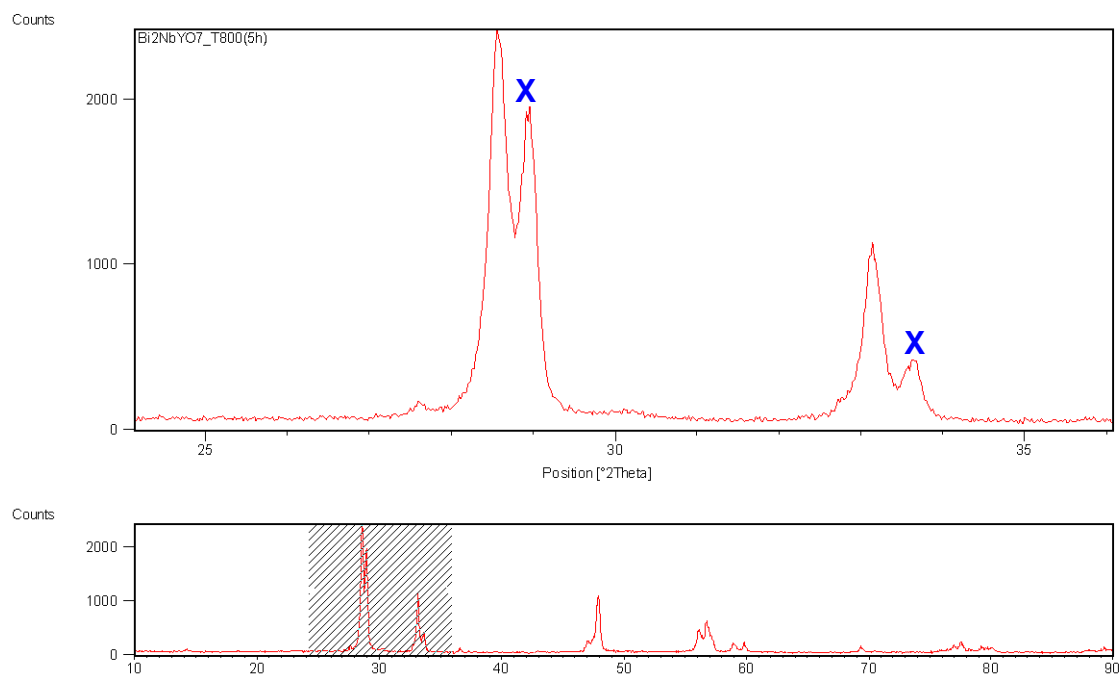


Figura 4.27.- Zoom de los 2 primeros picos que muestran dobletes profundos (x) de la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 5 horas.

A medida que aumenta el tiempo de tratamiento, más descomposición presenta la muestra (figura 4.26), debido a que todos los picos principales presentan una acentuación de los dobletes. En los picos más intensos el doblete (x) es muy

definido y profundo (figura 4.27) en comparación a las medidas de 750°C a 20 horas y 800°C a 3 horas. Por otro lado, cada vez surgen más picos nuevos (*).

12. Bi_2YNbO_7 a 850°C con isoterma de 36 horas.

La curva DSC para este sistema es la siguiente:

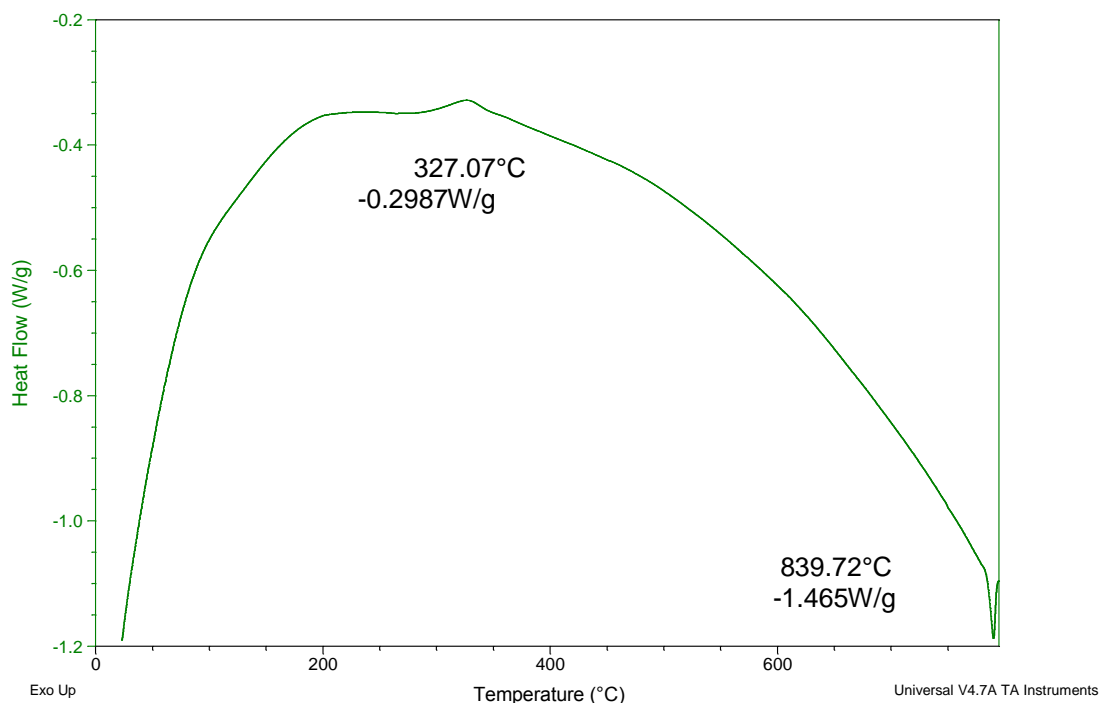


Figura 4.28.- Curvas DSC para la fase Bi_2YNbO_7 a 850°C con isoterma de 36 horas.

Como ya se sabe que a 800°C de temperatura con un tiempo de 5 horas, la muestra presenta descomposición en comparación con la muestra original (Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente), se decidió llevarla a este extremo para observar su comportamiento. La curva DSC también muestra el pico endotérmico asociado a la descomposición de la fase Bi_2YNbO_7 .

El difractograma correspondiente a esta muestra, con un zoom a los dos primeros de picos se presenta a continuación:

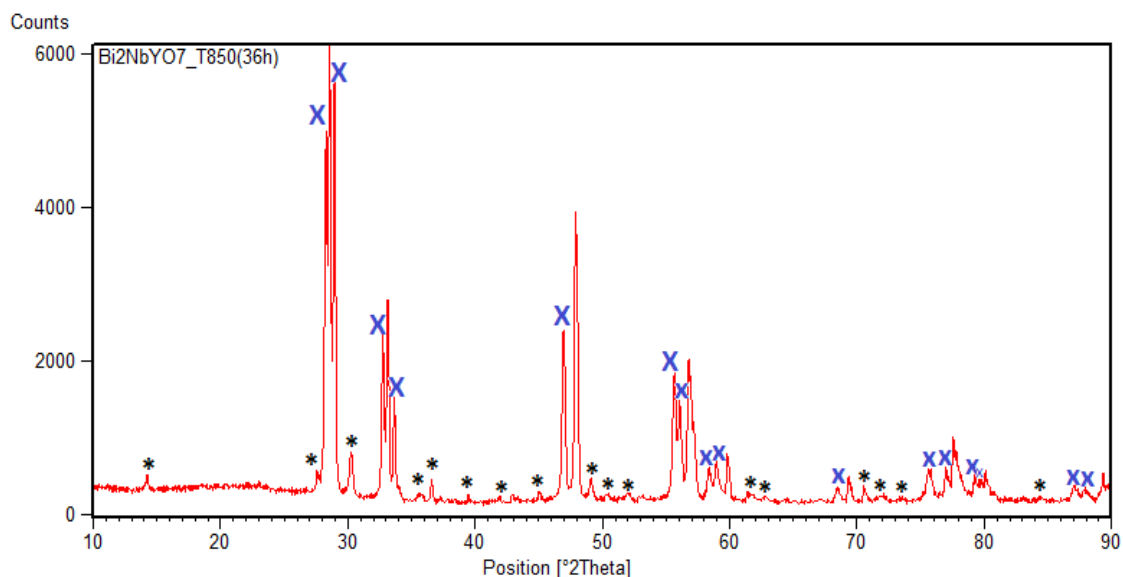


Figura 4.29.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 850°C con isoterma de 36 horas, mostrando los picos nuevos (*) y dobletes y tripletes (x) que aparecieron.

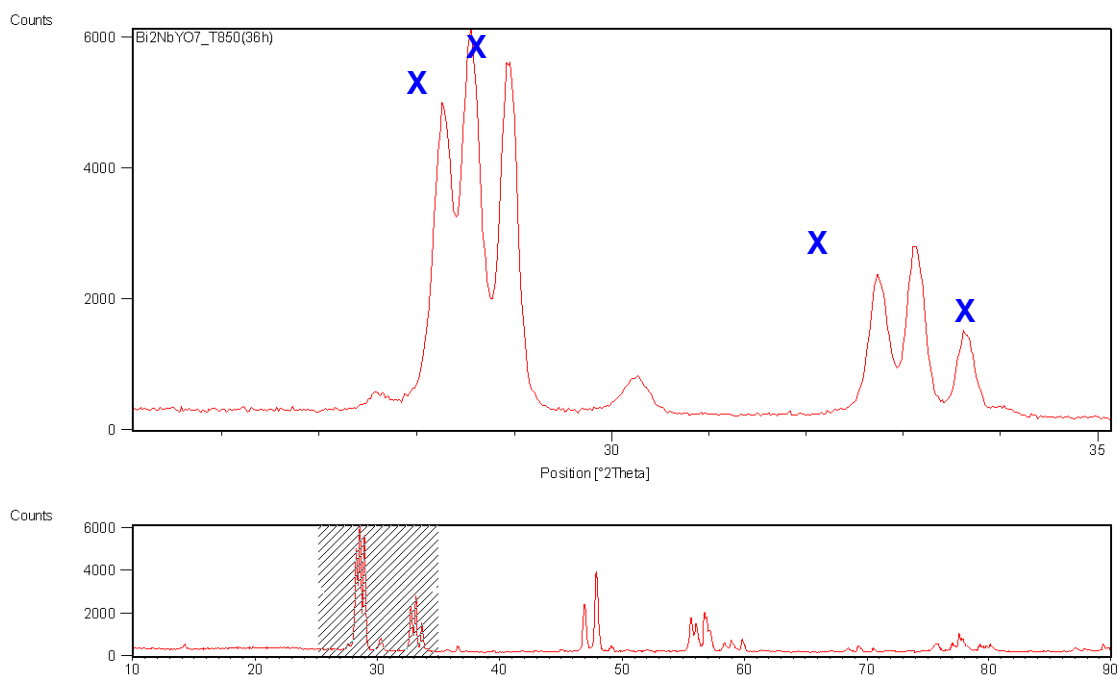


Figura 4.30.- Zoom de los 2 primeros picos que muestran tripletes (x) de la fase Bi_2YNbO_7 a 850°C con isoterma de 36 horas.

A simple vista, se podría decir que este difractograma muestra la descomposición casi total de la fase Bi_2YNbO_7 . Esto debido a que la totalidad de los picos originales muestran tripletes (x), exceptuando el tercer pico más intenso que muestra un doblete muy profundo. Y como se menciona

anteriormente a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de tratamiento, aparecen más picos nuevos (*) contando que para esta medida se incrementan su intensidad, muchos de estos picos se repiten en los difractogramas anteriores, como por ejemplo los picos en las posiciones 15° , 27° , 30° y 36° aproximadamente.

Todas las curvas térmicas, muestran la aparición de un nuevo pico endotérmico asociado al proceso de descomposición que sufren las muestras, siendo mayor a medida que aumenta la temperatura como se comprueba viendo cada difractograma, y el mismo pico exotérmico de recristalización (como se explicó anteriormente), observando que la temperatura a las que ocurren estos picos es prácticamente la misma para todas las medidas, variando solo en la decena (ver tabla 4.3).

Tabla 4.3.- Temperatura donde ocurre el pico exotérmico y endotérmico de la fase Bi_2YNbO_7 con tratamientos térmicos por sobre el punto de fusión del óxido de bismuto.

Bi_2YNbO_7	Temperatura [°C] Pico Exotérmico	Temperatura [°C] Pico Endotérmico	Porcentaje Perdida de Masa [mg]
T=750°C, 10 Hrs	329,98	740,58	0,06%
T=750°C, 20 Hrs	334,94	740,58	0,04%
T=800°C, 3 Hrs	326,32	789,68	0,06%
T=800°C, 5 Hrs	345,05	790,10	0,07%
T=850°C, 36 Hrs	327,07	839,72	0,4%

Los resultados muestran que la pérdida de masa es pequeñísima, por lo que la muestra sufre descomposición y el proceso de fusión es despreciable para este rango de temperaturas. Aunque la medición a 850°C con 36 horas muestra un pequeño aumento en la pérdida de masa, esto puede deberse a que la muestra estuvo mucho tiempo a una temperatura superior al punto de fusión del óxido de bismuto, lo que pudo generar dicha pérdida.

Además las muestras presentaban cambios físicos aparentes, como color, pasando del color amarillo característico de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente a un color café claro, también las muestras se encontraban parcial y

totalmente sinterizadas (en forma de pastilla) al momento de retirarlas del crisol, por lo que había que proceder a romperlas dentro de este mismo y luego molerlas en un mortero.

Los difractogramas asociados a cada medida muestran grandes cambios con respecto Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente, desarrollándose la aparición de dobletes y tripletes en los picos originales a medida que se descomponía la muestra, debido al aumento de la temperatura y al tiempo de tratamiento. Y a su vez la aparición de varios picos que podrían corresponder a otros sistemas cristalinos distintos del sistema cristalino original. El siguiente gráfico muestra la diferencia entre estas medidas:

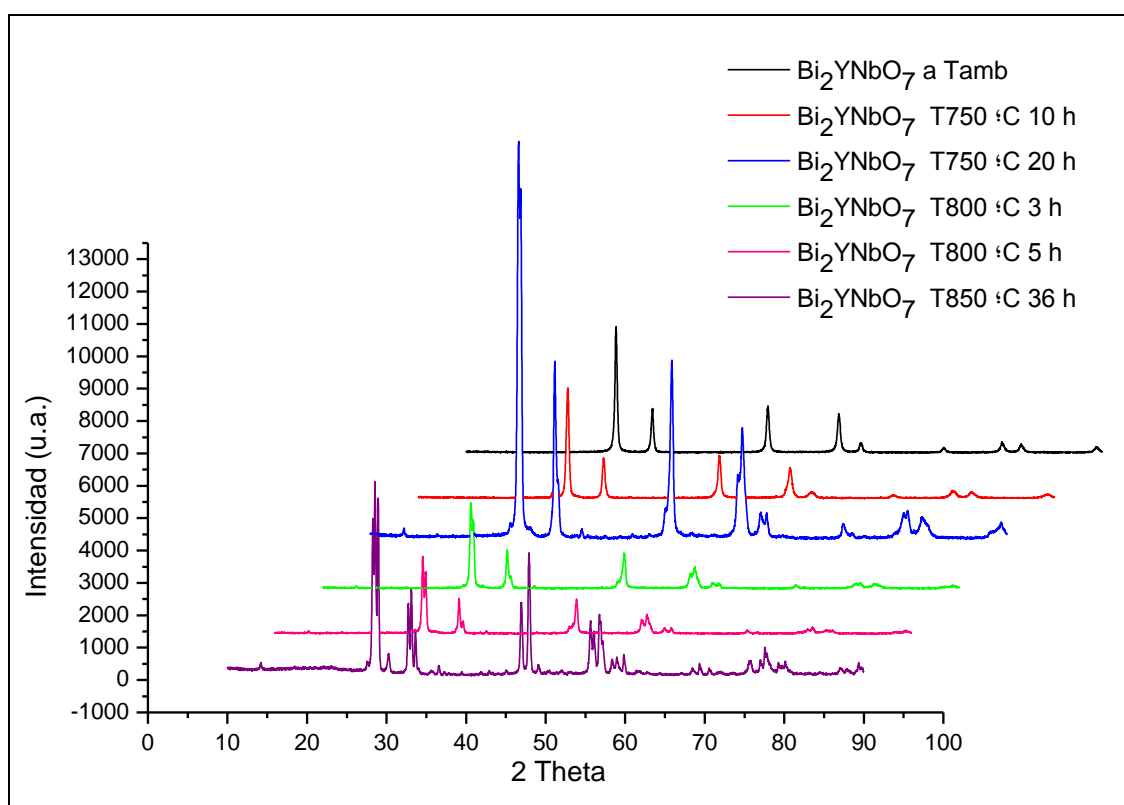


Figura 4.31.- Comparación en cascada entre el difractograma de Bi_2YNbO_7 a T_{amb} y los difractogramas de descomposición a distintas temperaturas e isothermas de la fase Bi_2YNbO_7 .

En los siguientes gráficos se puede apreciar un resumen del proceso de descomposición que sufren los picos originales de Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente, esto a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de exposición. Para éste se consideraron los 4 primeros picos de difracción.

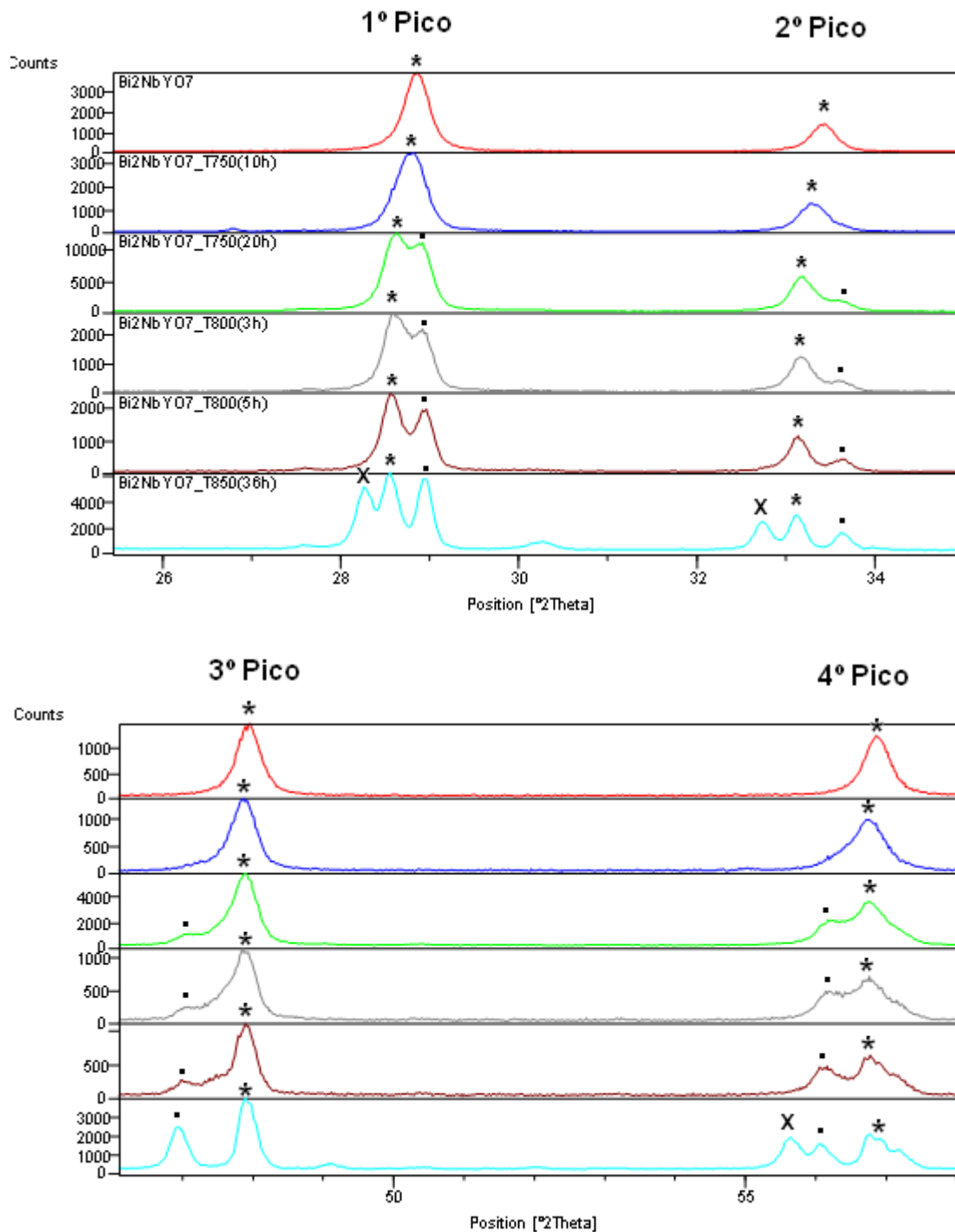


Figura 4.32.- Difractogramas de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas e isotermas, mostrando los 4 primeros picos principales. El pico original corresponde a (*), el segundo pico (.) corresponde al doblete y el tercer pico (x) corresponde al triplete.

En el primer y segundo pico, el pico original (*) comienza a descomponerse a los 750°C con isoterma de 20 horas, apareciendo hacia el lado derecho de éste

el pico (.) y formando el primer doblete. Ya en 800°C con isoterma de 3 y 5 horas, el pico (.) comienza a acentuarse y a definirse claramente. Por otro lado para 850°C de temperatura, la muestra vuelve a descomponerse apareciendo hacia el lado izquierdo de (*) un tercer pico (x) formando los primeros tripletes.

Para el caso del tercer pico y cuarto pico, el pico original (*) se mantiene estable hasta los 750°C con isoterma de 10 horas, luego comienza a descomponerse a 750°C con isoterma de 20 horas mostrando la aparición del pico (.) y la formación del doblete, además su definición clara aparece a 800°C con isoterma de 3 y 5 horas. Solo para el cuarto pico a 850°C aparece el pico (X) formando un triplete. El doblete (.) y el triplete (X) para el tercer y cuarto pico, se forman hacia el lado izquierdo de (*), al contrario de lo que ocurre en el caso del primer y segundo pico.

13. Análisis térmico de Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 3 horas.

La medida realizada a 1000°C con una isoterma de 3 horas, presentó un inconveniente. La muestra se encontraba totalmente sinterizada y presentaba un color café anaranjado. El crisol quedó adherido totalmente en la superficie de la termocupla, por lo que fue necesario usar una gota de ácido clorhídrico (HCl) para despegar este, esto provocó que la muestra cambiara a color blanco por lo cual no se pudo realizar un análisis de difracción de rayos X.

En la figura podemos observar la pérdida de masa que estuvo involucrada en esta medición. La zona marcada en rojo muestra claramente la estabilidad de la muestra en cuanto a su peso, donde ésta mantuvo su masa inicial estable (44.123 mg) hasta aproximadamente los 894.83°C. A contar de esta temperatura, la muestra comienza a perder masa, obteniendo como peso final 41.56 mg.

Por lo tanto la pérdida de masa es de un 5,8% aproximadamente. Si comparamos este resultado con los anteriores, podemos darnos cuenta que trabajar con temperaturas altas y además sobre el punto de fusión (la materia pasa de estado sólido a estado líquido) del óxido de bismuto generaría la

evaporación parcial de este mismo y a su vez la inestabilidad de la muestra. Es importante destacar que el proceso de evaporación se produce a cualquier temperatura, siendo más rápido cuanto más elevada aquélla, y bajo ciertas características una parte de las moléculas pasan de la fase líquida a la gaseosa, lo que podría explicar la pérdida de masa asociada a altas temperaturas.

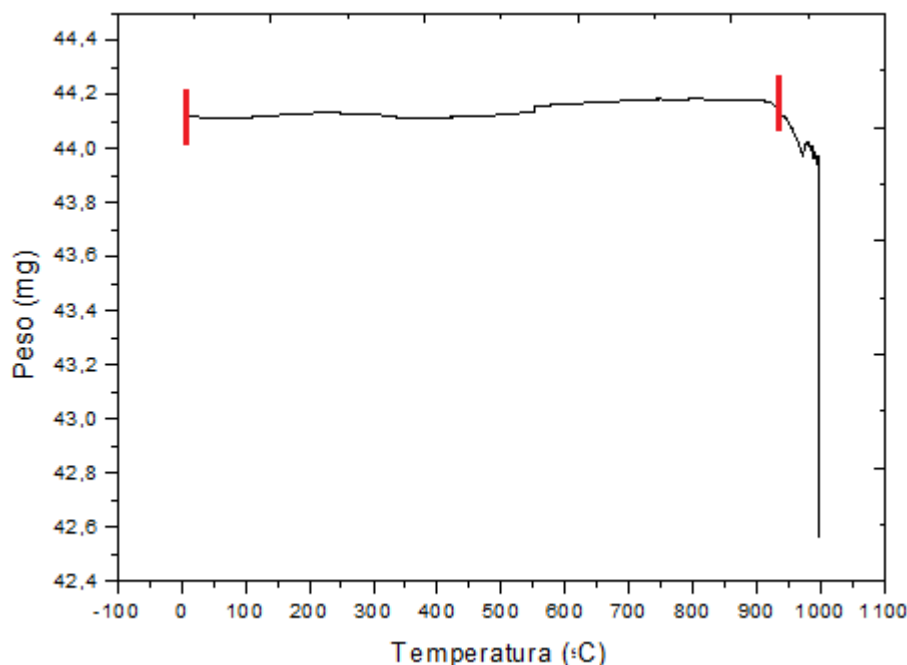


Figura 4.33.- Curva TG de la fase Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 3 horas.

Debido a esto, se decidió bajar el tiempo de exposición de la muestra en el rango de temperatura por sobre los 1000°C .

14. Análisis térmico de Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 5 minutos.

Esta medida fue realizada en un horno convencional, la muestra al ser retirada del horno mostraba un color café y se encontraba levemente sinterizada.

El difractograma correspondiente a esta muestra se presenta en la figura 4.34. La aparición de los picos (*) asociados al proceso de descomposición es menor en comparación a las medidas anteriores. El pico que se observa entre los 15° y 25° aproximadamente, se debe a la poca cantidad de muestra obtenida luego

del tratamiento térmico, esto como resultado de la evaporación parcial que sufre la muestra a través del proceso de fusión; dicha evaporación esta asociada al punto de fusión del óxido de bismuto, como se explicó anteriormente.

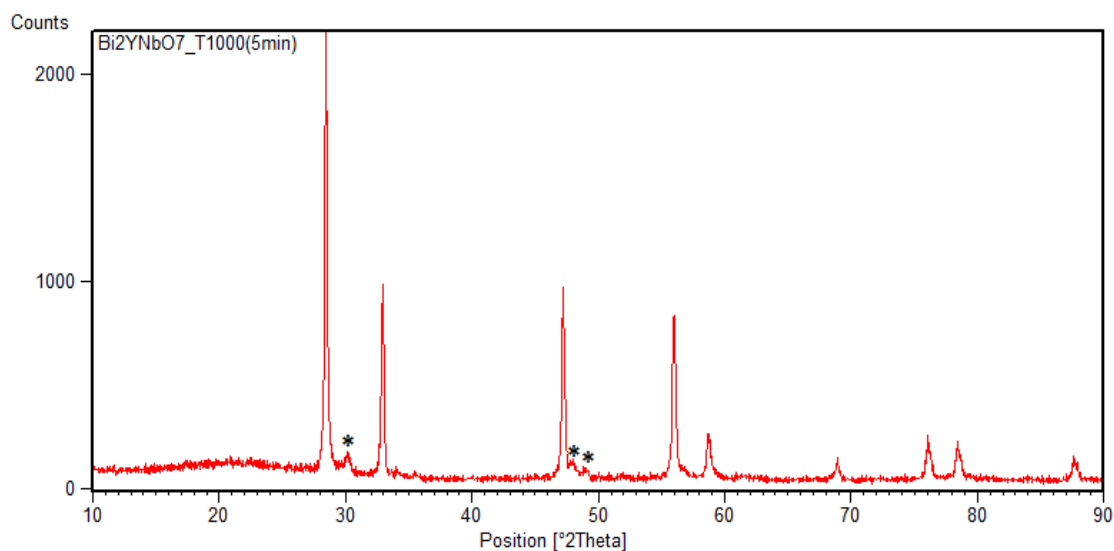


Figura 4.34.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 5 min, mostrando los picos nuevos (*).

15. Análisis térmico de Bi_2YNbO_7 a 1200°C con isoterma de 5 minutos.

Al igual que la medida anterior también el tratamiento se realizó en un horno convencional, la muestra al ser retirada mostraba un color café y se encontraba totalmente sinterizada. El difractograma correspondiente a esta muestra se presenta en la figura 4.35.

La pérdida de masa para esta medida es evidente, y el difractograma lo confirma, mostrando mucho ruido en el background. La poca cantidad de muestra obtenida luego del tratamiento térmico evidencia la gran evaporación que sufrió ésta debido al proceso de fusión. El pico que aparece entre los 20° y 26° corrobora lo anterior y esta asociado al porta muestra (cinta doble faz), debido a la falta de muestra necesaria para realizar una buena medición, sin embargo gracias a la alta cristalinidad de ésta se pudo obtener un buen difractograma. Al igual que la muestra anterior, también se observa la aparición

de nuevos picos (*) asociados al proceso de descomposición de la muestra, sin embargo esta presenta dos picos mas en comparación a la muestra anterior.

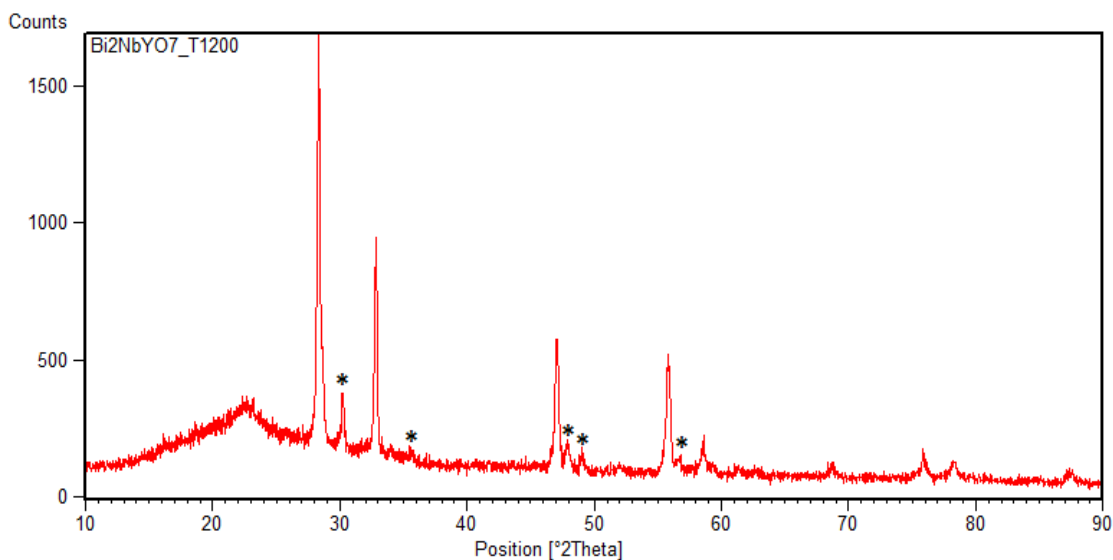


Figura 4.35.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 a 1200°C con isoterma de 5 min, mostrando los picos nuevos (*).

En la figura 4.36 si comparamos las dos medidas anteriores con Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

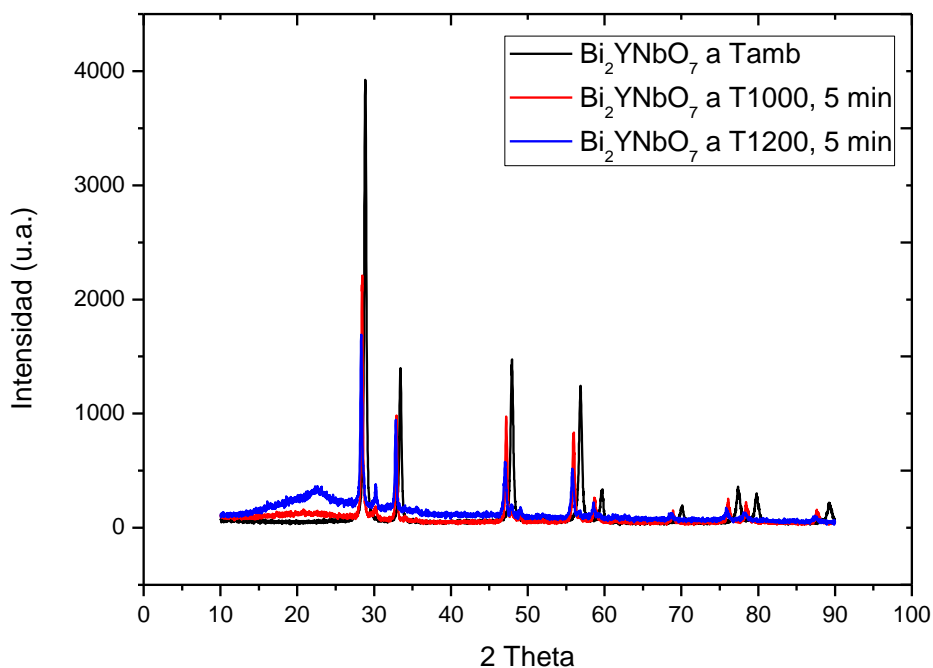


Figura 4.36.- Comparación entre los difractogramas de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente, a 1000°C y 1200°C con isoterma de 5 min cada uno.

La fase Bi_2YNbO_7 a 1000°C y 1200°C con isoterma de 5 minutos cada una muestran un corrimiento hacia la izquierda de los picos de difracción con respecto a la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente (color negro), por otro lado la muestra a 1200°C con isoterma de 5 minutos (color azul) muestra un mayor desplazamiento que la muestra a 1000°C con isoterma de 5 minutos. Este corrimiento se debe al aumento del parámetro de red debido al incremento de temperatura.

La fase se sometió a estos tratamientos térmicos a alta temperatura para estudiar si era posible que recristalizara en la súper estructura Pirocloro, recordando que esta última suele formarse sobre los 1000°C con tratamientos por sobre un día. Sin embargo los difractogramas muestran que no es posible ni factible dicha recristalización, debido a que la sustitución parcial por parte de los cationes Nb^{+5} e Y^{+3} en Bi^{+3} ocurre de forma aleatoria durante el proceso de molienda. Esto conlleva a que la red no puede ordenarse y mucho menos súper ordenarse, por lo que no puede formarse la superestructura Pirocloro.

En conclusión y como se mencionó anteriormente, la fase Bi_2YNbO_7 es estable térmicamente hasta los 800°C con isoterma de 1 hora. Sin embargo, en el rango de temperatura comprendido por 750°C, 800°C y 850°C, las curvas DSC muestran que éstas medidas comienzan a descomponerse, siendo notoriamente mayor dicha descomposición a medida que aumenta la temperatura y tiempo de tratamiento lo cual se ve reflejado en los difractogramas correspondientes. La aparición de nuevos picos y la descomposición de los picos originales en dobletes y tripletes, podrían estar asociadas al surgimiento de un nuevo sistema cristalino por lo que estas muestras podrían mostrar más de un fase cristalina presente. Para el rango de temperaturas de 1000°C y 1200°C con isotermas de 5 minutos los difractogramas muestran una descomposición mínima en comparación a las muestras anteriores, sin embargo los picos que se pueden observar entre los 15°-25° y el ruido en el background demuestran que estas muestras sufren evaporación parcial asociado al proceso de fusión.

4.2 Caracterización de las muestras no estables térmicamente.

Para aplicar análisis Rietveld es necesario conocer cabalmente el número de fases cristalinas presentes y la plena identificación de éstas, y a su vez el método de Williamson-Hall es válido para un solo sistema cristalino presente.

La identificación de los patrones de difracción de estas muestras se realizó utilizando la base de datos PDF-2 contenida en el software X'Pert HighScore Plus.

La caracterización de las muestras de Bi_2YNbO_7 a una temperatura de 750°C, 800°C y 850°C, fue imposible realizarla, debido a que ningún patrón de difracción contenido en la base de datos PDF-2 mostró concordancia con dichas muestras.

Caso contrario ocurrió para las muestras de Bi_2YNbO_7 a 1000°C y a 1200°C con Isoterma de 5 minutos, en las cuales fue posible caracterizar los picos principales.

La caracterización mostró que el patrón de difracción que mejor coincide con Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 5 minutos, es $Bi_{1.20}Y_{0.8}O_3$ con sistema cristalino cúbico y grupo espacial $Fm\bar{3}m$, descritos en la figura.

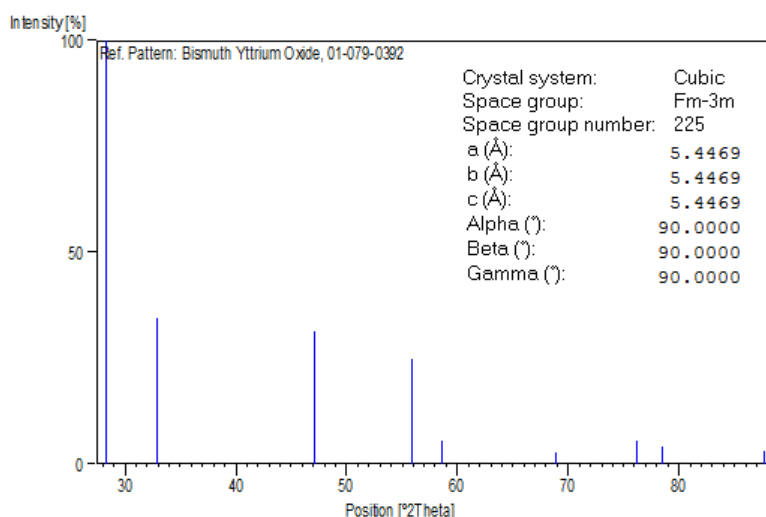


Figura 4.37.- Picos del patrón de difracción del candidato $Bi_{1.20}Y_{0.8}O_3$ mostrando sus datos cristalográficos.

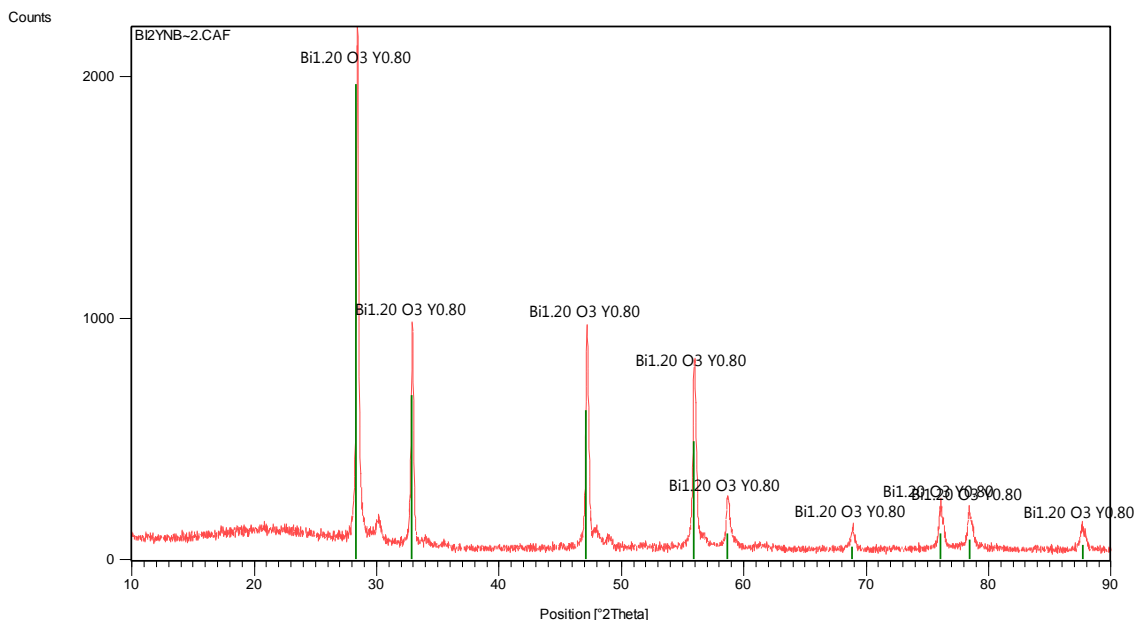


Figura 4.38.- Difractograma para la fase Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 5 min.

Para poder identificar correctamente el mejor candidato, los picos de difracción de éste deben coincidir, en número y posición, con los picos de la fase a caracterizar.

El candidato seleccionado no contempla niobio, por lo que se debe suponer que éste debiera encontrarse en los picos nuevos. Lamentablemente no se pudo determinar de manera concreta la naturaleza de los nuevos picos, pero si se pudo relacionar que el pico que esta en los 30° aproximadamente, coincide con el segundo pico mas intenso de las fases $YNbO_4$ y YNb_2O_6 . Sin embargo estos no son válidos debido básicamente a que el pico más intenso de estas fases no aparece en la fase Bi_2YNbO_7 a 1000°C con isoterma de 5 minutos.

Por lo tanto, el análisis Rietveld no se puede llevar a cabo por no tener todos los picos caracterizados y asociados a una estructura cristalina.

Para la fase Bi_2YNbO_7 a 1200°C con isoterma de 5 minutos, los picos de difracción que mejor coinciden son los de la fase $Bi_{1.32}Y_{0.68}O_3$ con sistema cristalino cúbico y grupo espacial $Fm3m$. Hay que notar que el parámetro de red de esta fase es mayor que la fase $Bi_{1.20}Y_{0.8}O_3$ lo que se debe al corrimiento

hacia la izquierda de los picos de difracción de la fase Bi_2YNbO_7 a 1200°C con respecto a Bi_2YNbO_7 a 1000°C , descrito anteriormente en la figura 4.36.

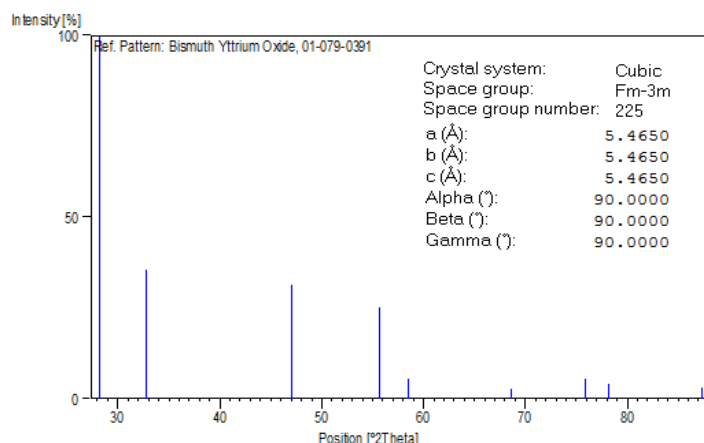


Figura 4.39.- Picos del patrón de difracción del candidato $\text{Bi}_{1.32}\text{Y}_{0.68}\text{O}_3$ mostrando sus datos cristalográficos.

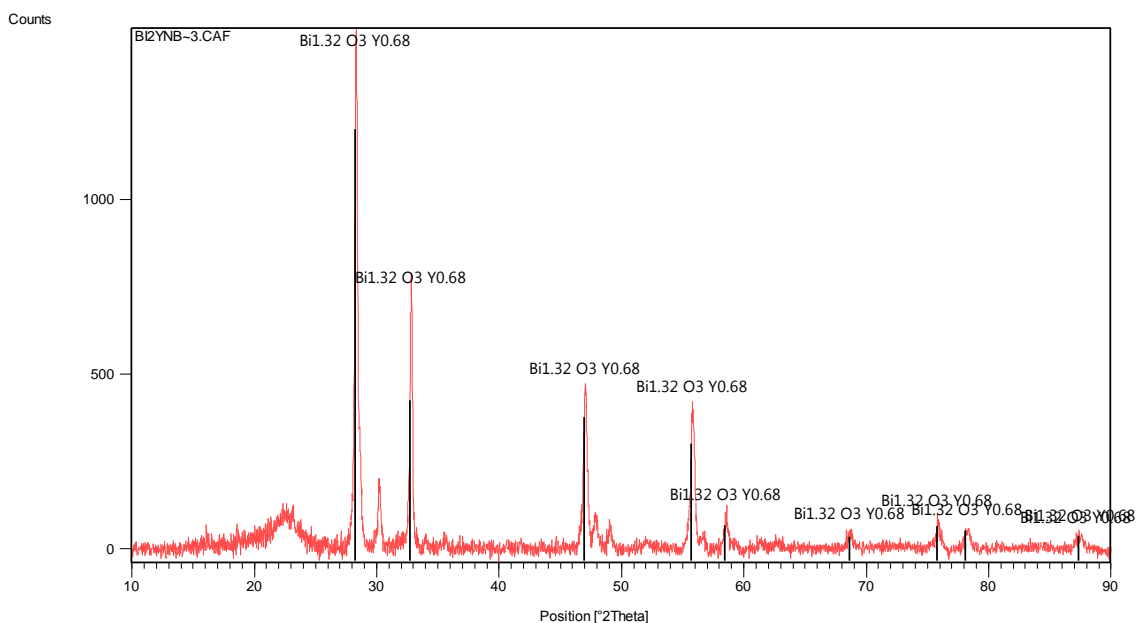


Figura 4.40.- Difractograma para la fase Bi_2YNbO_7 a 1200°C con isoterma de 5 min.

Al igual que la muestra anterior, el candidato seleccionado no contempla óxido de niobio y tampoco se pudo determinar la naturaleza de los nuevos picos, sin embargo se pudo relacionar que el pico que está en los 30° aproximadamente, coincide con el segundo pico más intenso de la fase YNbO_4 .

Como conclusión, el análisis Rietveld no es posible desarrollarlo para ninguna de las muestras anteriores y mucho menos el cálculo del tamaño de cristalita y microdeformación.

4.3 ANÁLISIS RIETVELD

4.3.1 Refinamiento Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Para llevar a cabo el refinamiento de la fase Bi_2YNbO_7 se utilizó el modelo inicial plasmado en el archivo *.PCR que se encuentra en el [apéndice A2](#), y en el cual la función empleada para modelar los picos de difracción es la Pseudo-Voigt (p-V). El refinamiento fue realizado mediante un proceso iterativo hasta que se alcanzó una condición de convergencia entre los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

La estructura cristalina con sus correspondientes parámetros de celda unidad, número de fases presente en la muestra, grupo espacial, factor de ocupación, determinación de los sitios de Wyckoff y la obtención de las coordenadas o posiciones atómicas para cada elemento, son factores importantes para llevar a cabo el refinamiento. Para obtener estos parámetros es necesario contar con una base de datos que nos permita la identificación de los patrones de difracción.

En la siguiente tabla se observan las posiciones de los átomos para la fase $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$:

Tabla 4.4.- Posiciones de los átomos de la fase $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ en la celda unitaria.

Fase $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con Grupo Espacial $Fm3m$ ^[45]				
Átomo	Sitio de Wyckoff	X	Y	Z
Bi	4a	0	0	0
O1	8c	0.25	0.25	0.25
O2	32f	0.292	0.292	0.292

Estos datos servirán como un modelo aplicable para desarrollar el refinamiento de la fase Bi_2YNbO_7 , la idea es obtener los sitios y las coordenadas adecuadas tanto para el bismuto, itrio, niobio y oxígeno así como también el grupo espacial.

Como se mencionó anteriormente el difractograma de Bi_2YNbO_7 se obtuvo utilizando la técnica de difracción de rayos X, los átomos de oxígeno son muy

livianos (densidad electrónica pequeña debido a $Z=8$) recordando que para átomos de muy pocos electrones, la radiación de rayos X casi no experimenta interacción alguna, en comparación a los átomos pesados que se usaron Bi, Y y Nb (ver [tabla 1.1](#)), por lo que la técnica de difracción de rayos X no los detecta en su totalidad, esto nos permite sacar y poner oxígenos en el desarrollo del refinamiento, muy distinto a lo que ocurriría si se hubiese utilizado la técnica de difracción de neutrones.

Además, la capacidad de dispersar rayos X, depende del factor de dispersión, el cual aumenta linealmente con el número atómico (si aumenta el número de electrones en la corteza), de modo que los átomos pesados son mejores dispersores que los ligeros.

Los átomos de oxígenos en la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ están ubicados en el sitio 32f en una proporción mucho mayor que en el sitio 8c, debido a esto y a lo descrito anteriormente, inicialmente se probó el refinamiento usando un solo sitio para el oxígeno, el sitio 32f que ocupa las coordenadas acopladas (X, X, X), hay que notar que las coordenadas no son (X, Y, Z), sino que son (X, X, X) debido a que las posiciones atómicas son las mismas en los 3 ejes.

Luego se agregará el sitio 8c al refinamiento, la idea es identificar el modelo adecuado y el mejor ajuste para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Las posiciones atómicas para el Itrio y Niobio serán las mismas posiciones atómicas y el sitio ocupado por el Bismuto ([ver capítulo 1 Sustitución de \$\text{Bi}^{+3}\$ por otros cationes](#)).

Con el grupo espacial, los sitios y posiciones atómicas para cada elemento ya determinados, solo queda calcular el factor de ocupación (OCC) de cada elemento, este nos indica cuantos moles de átomos hay presentes para cada uno de éstos.

La máxima multiplicidad para el grupo espacial $Fm3m$ es 192, este valor puede ser obtenido usando las *Tablas Internacionales de Cristalografía volumen C*, por lo tanto el OCC estará dado por la siguiente relación:

$$\text{OCC} = \frac{\text{Bi}_2\text{YNbO}_7}{192} \quad (2.15)$$

Donde:

OCC para el Bismuto :2 / 192 OCC para el Niobio:1/192
 OCC para el Itrio:1/192 OCC para el Oxígeno:7/192

4.3.1.1 Refinamiento Rietveld con un solo sitio 32f para el Oxígeno

Por lo tanto, contando con todos los factores necesarios para llevar a cabo el refinamiento se tiene lo siguiente:

Tabla 4.5.- Posiciones de los átomos de la fase Bi_2YNbO_7 en la celda unitaria y OCC de cada elemento, listos para el refinamiento con una sola ocupación para el oxígeno.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.01042
Y	4a	0	0	0	0.00520
Nb	4a	0	0	0	0.00520
O	32f	0.292	0.292	0.292	0.0365

Es importante destacar que el factor de ocupación no es necesario refinarlo, debido a que hay 2 moles de Bi, 1 mol de Itrio y 1 mol de Niobio, entonces al refinarlos van a quedar siempre en la misma proporción. Es decir que, las ocupaciones para el Bi, Y y Nb, refinarlas todas al mismo tiempo lo único que provocará es que la proporción se mantenga, por lo tanto, van a subir o a bajar las tres al mismo tiempo y lo harán en la misma proporción.

Por otro lado las coordenadas o posiciones atómicas siempre pueden ser refinadas excepto algunas posiciones que son especiales como (0 0 0), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ por este motivo no tiene sentido refinar las posiciones atómicas de Bi, Y y Nb. Por el contrario, la posición atómica del oxígeno se refinará de forma acoplada debido a la posición de este (X, X, X).

El refinamiento Rietveld realizado al sistema Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente se presenta en la figura 4.41, en la cual se observa que el refinamiento es muy bueno, ya que la diferencia entre el perfil calculado, generado mediante el modelo estructural de partida, y el perfil de difracción experimental u observado es prácticamente una línea recta (línea color azul).

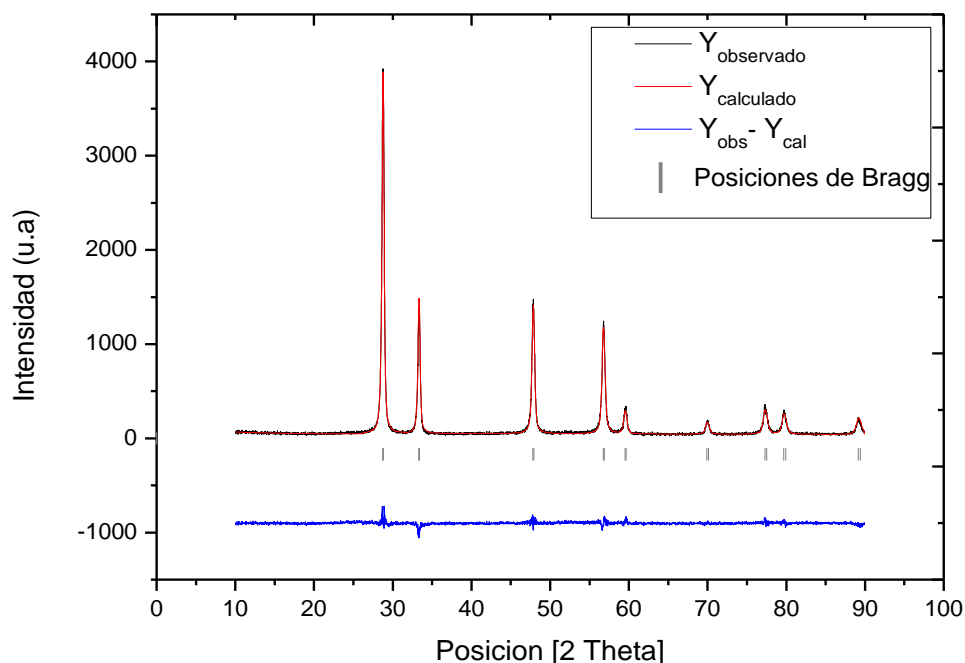


Figura 4.41.- Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con una sola ocupación para el oxígeno.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento son los siguientes:

Tabla 4.6.- Criterios de ajuste obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con una sola ocupación para el oxígeno.

Criterios de Ajuste	Valor
R_{wp}	10.2
R_{exp}	8.45
χ^2	1.47
R_B	4.81

Los datos cristalográficos obtenidos son los siguientes:

Tabla 4.7.- Datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con una sola ocupación para el oxígeno.

Datos cristalográficos	Valor
Estructura cristalina	Cúbica
Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$ (225)
Parámetros de red	$a = 5.37748(57) \text{ \AA}$ $b = 5.37748(57) \text{ \AA}$ $c = 5.37748(57) \text{ \AA}$
Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen de la Celda	$155.502(29) (\text{ \AA})^3$

La posición de los átomos en la celda unitaria se muestra a continuación:

Tabla 4.8.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con una sola ocupación para el oxígeno.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.010
Y	4a	0	0	0	0.005
Nb	4a	0	0	0	0.005
O	32f	0.29856(162)	0.29856(162)	0.29856(162)	0.037

4.3.1.2 Refinamiento Rietveld con el sitio 32f y el sitio 8c para el Oxígeno

Los factores necesarios para llevar a cabo el refinamiento son los siguientes:

Tabla 4.9.- Posiciones de los átomos de la fase Bi_2YNbO_7 en la celda unitaria y OCC de cada elemento, listos para el refinamiento con dos ocupaciones para el oxígeno.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.01042
Y	4a	0	0	0	0.00520
Nb	4a	0	0	0	0.00520
O1	8c	0.250	0.250	0.250	0.01480
O2	32f	0.292	0.292	0.292	0.02166

El factor de ocupación para cada oxígeno, esta dado por la suma de ambos que debe dar 0.0365, recordando que este último es el valor del OCC para el primer refinamiento. En O1 tenemos una multiplicidad de 8, por lo tanto tendremos un OCC de 0.01480 y en O2 tenemos una multiplicidad de 32, por lo tanto el OCC es de 0.02166.

Al igual que lo descrito anteriormente el único parámetro a refinar será el sitio 32f del oxígeno.

El análisis Rietveld realizado al sistema Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente se presenta en la figura 4.42, en la cual se observa que el refinamiento es excelente ya que la diferencia entre perfil calculado y el perfil de difracción experimental u observado es prácticamente una línea recta (línea color azul).

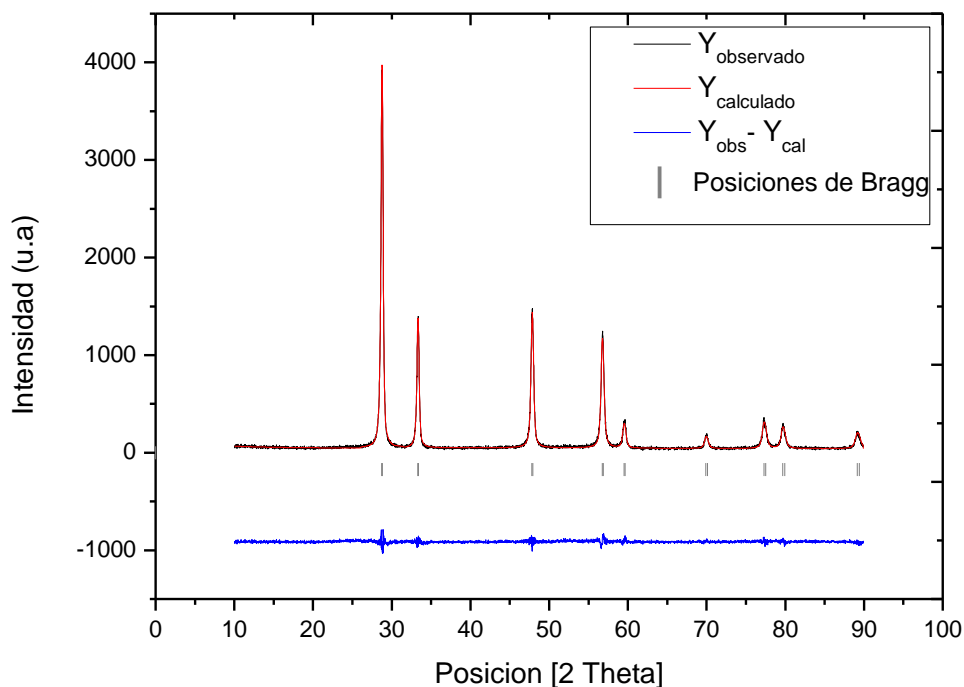


Figura 4.42.- Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con dos ocupaciones para el oxígeno.

Los criterios de ajuste obtenidos del refinamiento son los siguientes:

Tabla 4.10.- Criterios de ajuste obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con dos ocupaciones para el oxígeno.

Criterios de Ajuste	Valor
R_{wp}	9.71
R_{exp}	8.45
χ^2	1.32
R_B	2.23

Los datos cristalográficos obtenidos del refinamiento son los siguientes:

Tabla 4.11.- Datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con dos ocupaciones para el oxígeno.

Datos cristalográficos	Valor
Estructura cristalina	Cúbica
Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$ (225)
Parámetros de red	$\alpha = 5.37753(56) \text{ \AA}$ $\beta = 5.37753(56) \text{ \AA}$ $\gamma = 5.37753(56) \text{ \AA}$
Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen de la Celda	$155.506(28) (\text{ \AA})^3$

La posición de los átomos en la celda unitaria son los siguientes:

Tabla 4.12.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente y con dos ocupaciones para el oxígeno.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.010
Y	4a	0	0	0	0.005
Nb	4a	0	0	0	0.005
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.015
O2	32f	0.30530(543)	0.30530(543)	0.30530(543)	0.022

4.3.1.3 Comparación entre ambos refinamientos

Como se mencionó en los capítulos anteriores, existen criterios de ajuste durante el refinamiento que indican el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto. Así se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio. Por lo tanto, para determinar cual de los dos refinamientos para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente es el mejor, se procederá a comparar los criterios de ajuste de cada refinamiento.

Tabla 4.13.- Comparación entre los criterios de ajuste para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente con una ocupación y con dos ocupaciones para el oxígeno.

Criterios de Ajuste	Una ocupación para el oxígeno (32f)	Dos ocupaciones para el oxígeno (8c-32f)
R_{wp}	10.2	9.71
R_{exp}	8.45	8.45
χ^2	1.47	1.32
R_B	4.81	2.23

Podemos observar claramente que los criterios de ajustes mejoraron sustancialmente cuando se utilizan en el refinamiento las dos ocupaciones para el oxígeno.

El ajuste mas importante es el factor de Bragg R_B ya que indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, parámetros de red, posiciones de los átomos y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde y lo mas importante veracidad del grupo espacial. El

valor de χ^2 esta dentro del rango establecido, esto es debido a que el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, por lo que no dominarán los errores estadísticos y por ende R_{exp} es pequeño, además los pequeños valores de estos se pueden deber a la baja cantidad de impurezas que tiene el compuesto.

Por lo tanto el mejor refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente corresponde al modelo que incluye las dos ocupaciones para el oxígeno.

El resultado de este refinamiento indica que el compuesto Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente tiene estructura cristalina tipo fluorita, sistema cúbico centrado en las caras (FCC) con grupo espacial $Fm3m$ y parámetro de red de $a = 5.37753(56) \text{ \AA}$. Además el ajuste arroja, que esta estructura cristalina posee el 50% de los cationes Bi^{+3} reemplazados por Y^{+3} y Nb^{+5} , a través del proceso de molienda mecánica. Por otro lado, se comprobó que la distribución de los oxígenos están en mayor proporción en el sitio 32f que en el sitio 8c. Aproximadamente el 59.34% de los oxígenos están en el sitio 32f y el 40,55% de los oxígenos están en el sitio 8c.

La celda unidad correspondiente a la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente se muestra en las siguientes imágenes, las cuales fueron generadas usando el software Diamond 3.1 Demonstration Version.

La figura 4.43 nos muestra la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente que corresponde a un sistema cubico centrado en las caras FCC. Como se menciona anteriormente, el itrio y el niobio entran a reemplazar el 50% de las posiciones del bismuto, este reemplazo ocurre de forma aleatoria, por lo que el niobio e itrio podrían estar situados en las posiciones de los vértices del cubo o en las caras de éste. Por otra parte tenemos 14 átomos distribuidos en cada punto de la red de Bravais, donde 6 átomos están distribuidos en los seis centros de las caras y 8 átomos en los 8 vértices del cubo. Por lo tanto al catión Bi^{+3} le corresponden 7 puntos en la red y a los cationes Nb^{+5} e Y^{+3} en conjunto le corresponden los otros 7 puntos en la red de Bravais.

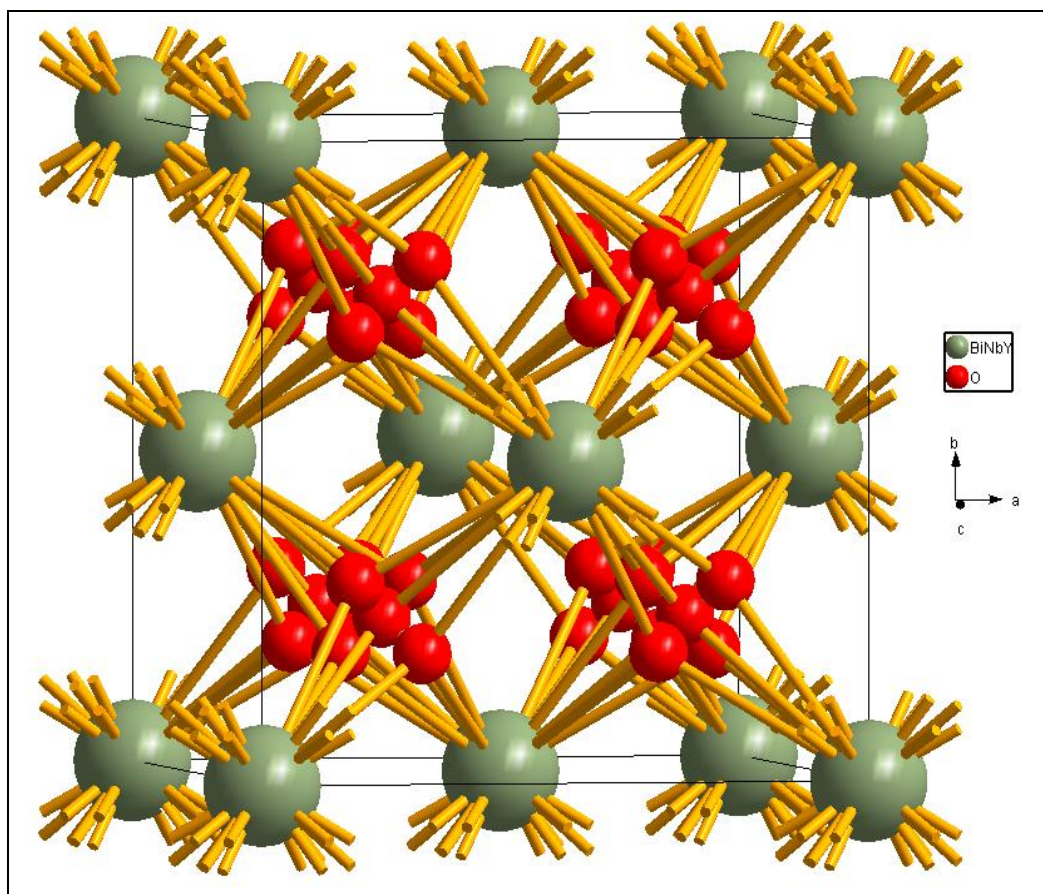


Figura 4.43.- Celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente mostrando las posiciones para los oxígenos en color rojo, las posiciones del Bi, Y, Nb en color gris y las bandas entre cada catión y anión en color amarillo.

En la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente existen 4 átomos, que se reparten entre los cationes Bi^{+3} , Nb^{+5} e Y^{+3} y 40 aniones que corresponden al átomo de O^{2-} . Por lo tanto se tiene 44 átomos por celda unidad.

La figura 4.44 muestra la perspectiva central de una de las caras del cubo de la celda unidad y nos permitirá estudiar las posiciones del oxígeno en la celda. Como se aprecia en ésta, hay 8 O1 y cada uno se encuentra rodeado por 4 O2. Por otra parte, los 4 O2 forman un tetraedro, donde cada uno está ubicado en los vértices de éste y el hueco tetraédrico está ocupado por O1, esto último se puede apreciar en la figura 4.45.

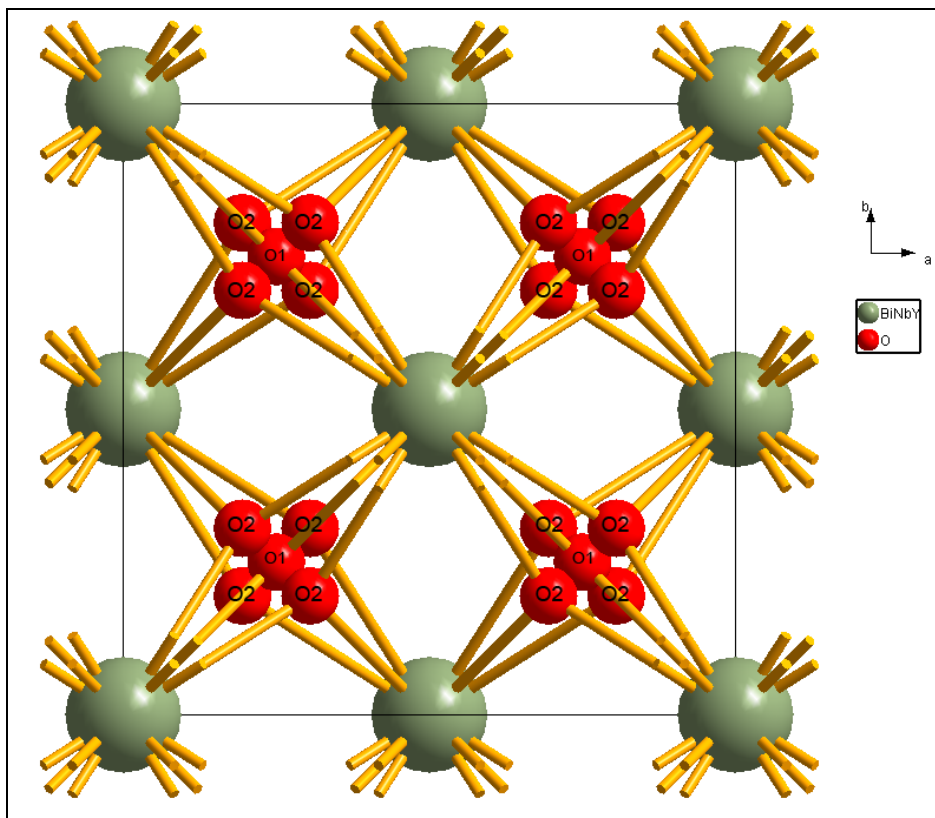


Figura 4.44.- Perspectiva central de una de las caras de la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente mostrando las posiciones para el O1(8c) y O2(32f). Las bolas grises corresponden a las posiciones del Bi, Y, Nb (4a).

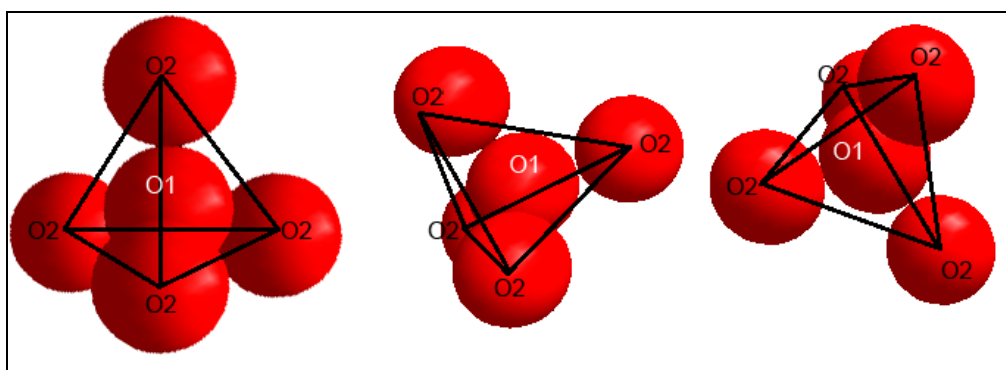


Figura 4.45.- Disposición de los átomos de oxígeno O1 y O2 formando un tetraedro donde O2 están ubicados en los vértices y O1 en el centro de éste para la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

En conclusión en la celda unidad encontramos 8 tetraedros formados cada uno por cuatro O2 y un O1.

Cada catión Bi^{+3} , Nb^{+5} e Y^{+3} se encuentra rodeado por el anión O^{2-} ósea por 8 O1 y por 32 O2, por lo que cada catión tiene como vecinos mas cercanos 32 aniones, como se puede apreciar en la figura 4.46.

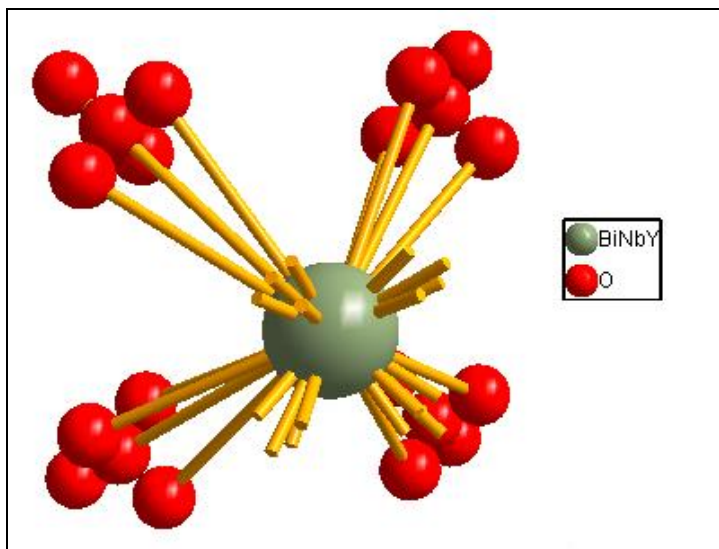


Figura 4.46.- Coordinación de los aniones O1 y O2 entorno a los cationes Bi, Nb e Y en la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Por otro lado los 8 sitios intersticiales tetraédricos de la celda unidad se encuentran ocupados por O1.

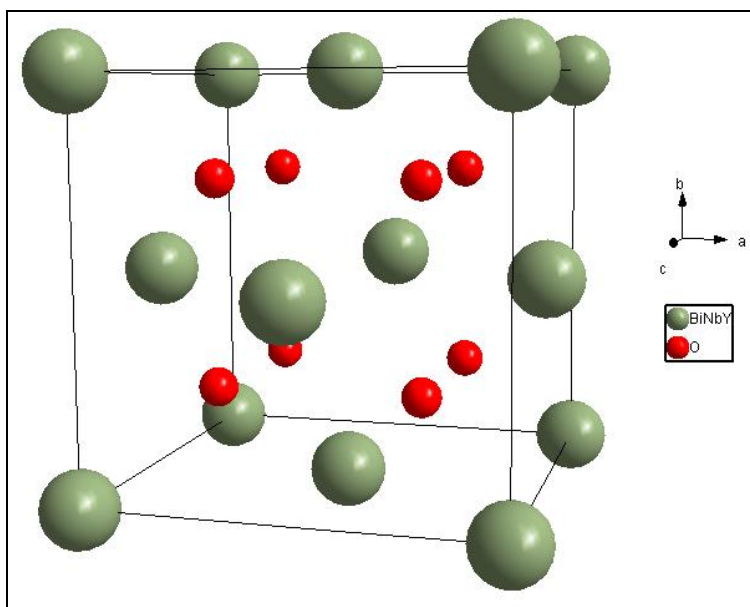


Figura 4.47.- Los sitios intersticiales tetraédricos se encuentran ocupados por O1 en la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Las coordenadas en el cristal de O1 son $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(3/4, 3/4, 3/4)$ y la combinación de éstas. Como se observa los ocho aniones O1 forman un cubo, donde los cationes Bi^{+3} , Nb^{+5} e Y^{+3} se encuentran en el centro de éste.

Los sitios intersticiales octaédricos se encuentran vacíos, por lo que la celda contiene vacancias en estos sitios. Los cationes Bi^{+3} , Nb^{+5} e Y^{+3} forman un octaedro alrededor de cada sitio octaédrico desocupado y a su vez, éstos cationes se encuentran en el centro de un octaedro formado por 6 sitios octaédricos desocupados.

En la siguiente figura se observa lo descrito:

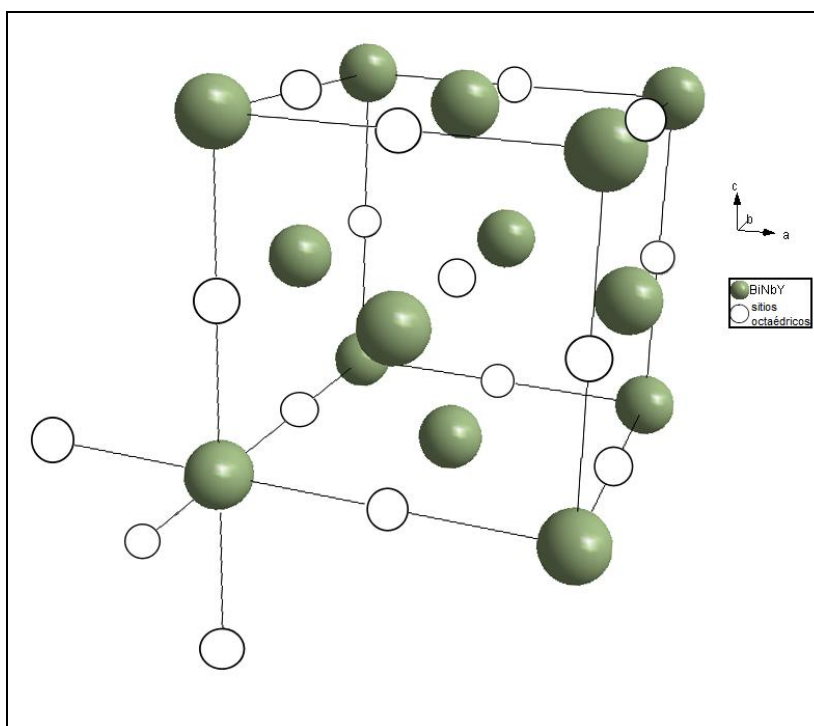


Figura 4.48.- Los sitios intersticiales octaédricos se encuentran vacantes en la celda unidad de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Ahora, manteniendo las mismas condiciones de este refinamiento, se procederá a realizar el análisis Rietveld para las muestras obtenidas durante los tratamientos térmicos, la idea es ver que ocurre con el parámetro de red, cuando la muestra es calentada y a la vez comprobar que se mantiene la fase tipo fluorita de la muestra en los rangos de temperatura propuestos en el ítem anterior, estabilidad térmica de la fase Bi_2YNbO_7 .

4.3.1.4 Refinamiento Rietveld de la fase Bi_2YNbO_7 con diferentes tratamientos térmicos.

1. Bi_2YNbO_7 a 600°C

El análisis Rietveld realizado al sistema es el siguiente:

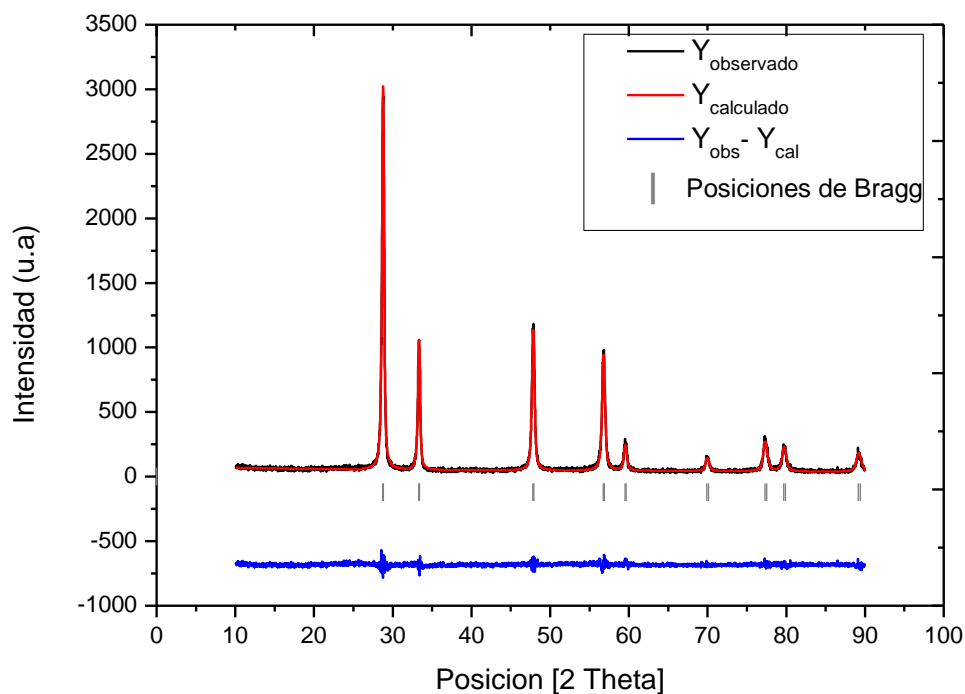


Figura 4.49.- Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C .

Los criterios de ajuste y los datos cristalográficos obtenidos del refinamiento son los siguientes:

Tabla 4.14.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C .

Criterios de Ajuste	Valor	Datos cristalográficos	Valor
R_{wp}	10.5	Estructura cristalina	Cúbica
R_{exp}	9.14	Grupo espacial	$Fm3m$ (225)
χ^2	1.32	Parámetros de red	$\alpha = \beta = \gamma = 5.37761(63)\text{\AA}$
R_B	3.01	Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
---	---	Volumen de la celda	$155.513(32) (\text{\AA})^3$

La posición de los átomos en la celda unitaria son los siguientes:

Tabla 4.15.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 600°C.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.010
Y	4a	0	0	0	0.005
Nb	4a	0	0	0	0.005
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.015
O2	32f	0.30467(612)	0.30467(612)	0.30467(612)	0.022

2. Bi_2YNbO_7 a 700°C con Isoterma de 4 horas.

El análisis Rietveld realizado es el siguiente:

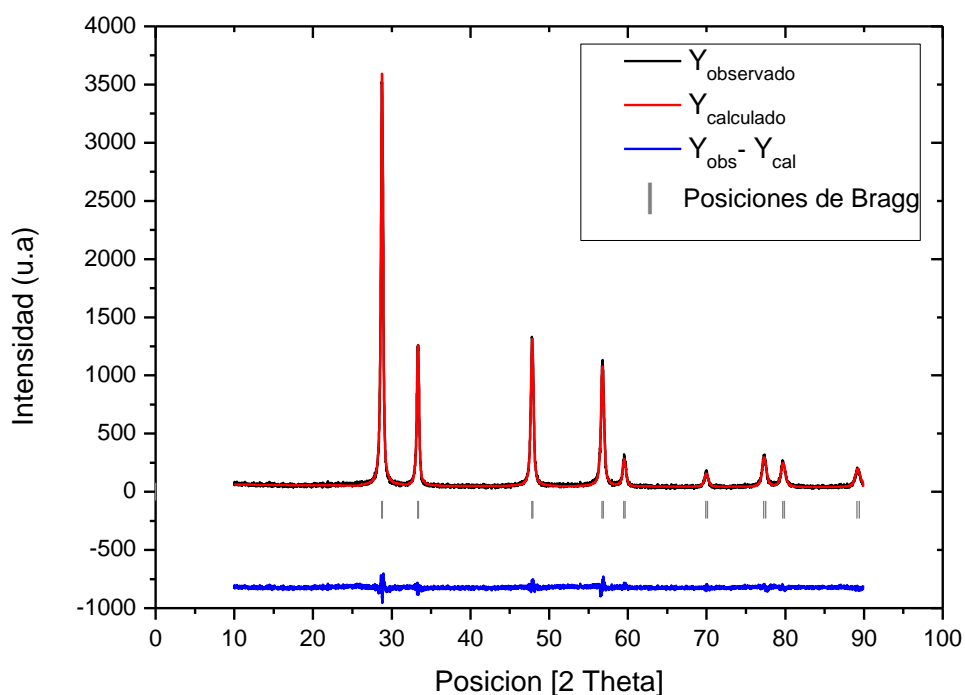


Figura 4.50.- Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas.

Los criterios de ajuste y los datos cristalográficos obtenidos del refinamiento son los siguientes:

Tabla 4.16.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas.

Criterios de Ajuste	Valor	Datos cristalográficos	Valor
R_{wp}	10.2	Estructura cristalina	Cúbica
R_{exp}	8.71	Grupo espacial	$Fm3m$ (225)
χ^2	1.36	Parámetros de red	$\alpha = \beta = \gamma = 5.37829(60) \text{ \AA}$
R_B	2.62	Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
---	---	Volumen de la celda	$155.572(30) (\text{ \AA})^3$

La posición de los átomos en la celda unitaria son los siguientes:

Tabla 4.17.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 4 horas.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.010
Y	4a	0	0	0	0.005
Nb	4a	0	0	0	0.005
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.015
O2	32f	0.30420(611)	0.30420(611)	0.30420(611)	0.022

3. Bi_2YNbO_7 a 700°C con Isoterma de 8 horas.

El análisis realizado es el siguiente:

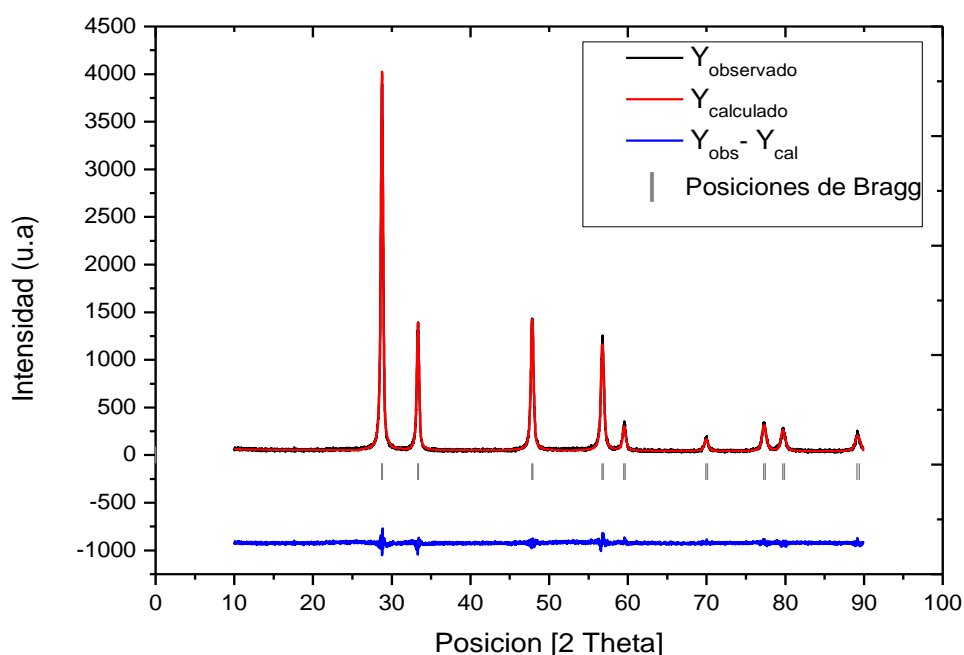


Figura 4.51.- Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.

Los criterios de ajuste y los datos cristalográficos obtenidos son:

Tabla 4.18.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.

Criterios de Ajuste	Valor	Datos cristalográficos	Valor
R_{wp}	9.77	Estructura cristalina	Cúbica
R_{exp}	8.40	Grupo espacial	$Fm3m$ (225)
χ^2	1.35	Parámetros de red	$\alpha = \beta = \gamma = 5.37870(56) \text{ \AA}$
R_B	2.17	Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
---	---	Volumen de la celda	$155.608(28) (\text{ \AA})^3$

La posición de los átomos en la celda unitaria son los siguientes:

Tabla 4.19.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 8 horas.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.010
Y	4a	0	0	0	0.005
Nb	4a	0	0	0	0.005
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.015
O2	32f	0.30305(605)	0.30305(605)	0.30305(605)	0.022

4. Bi_2YNbO_7 a 700°C con Isotherma de 14 horas.

El análisis realizado es el siguiente:

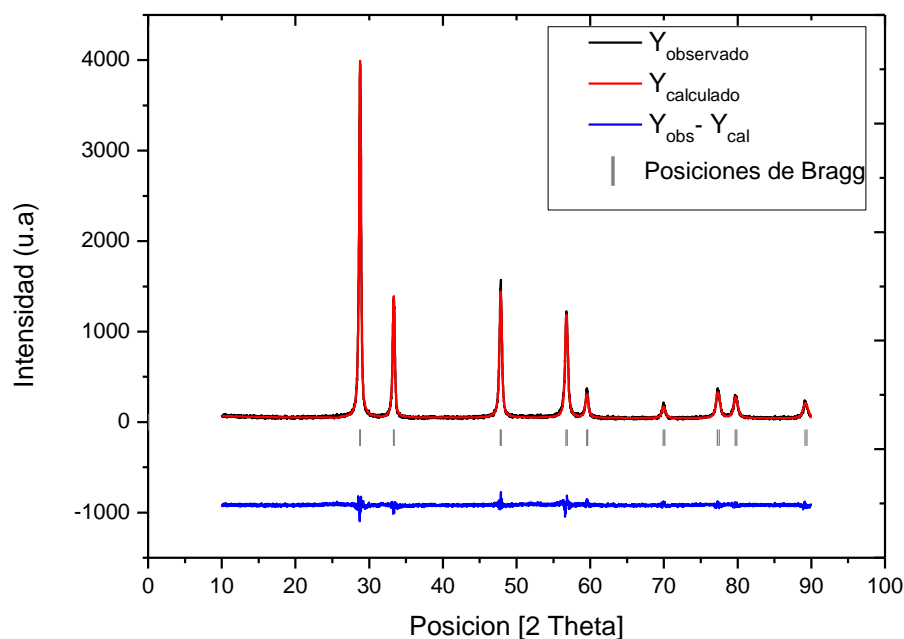


Figura 4.52.- Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas.

Los criterios de ajuste y los datos cristalográficos obtenidos son:

Tabla 4.20.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas.

Criterios de Ajuste	Valor	Datos cristalográficos	Valor
R_{wp}	9.99	Estructura cristalina	Cúbica
R_{exp}	8.36	Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$ (225)
χ^2	1.43	Parámetros de red	$\alpha = \beta = \gamma = 5.37877(55)\text{\AA}$
R_B	2.52	Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
---	---	Volumen de la celda	155.614(28) (\AA^3)

La posición de los átomos en la celda unitaria son los siguientes:

Tabla 4.21.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 14 horas

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.010
Y	4a	0	0	0	0.005
Nb	4a	0	0	0	0.005
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.015
O2	32f	0.30104(692)	0.30104(692)	0.30104(692)	0.022

5. Bi_2YNbO_7 a 700°C con Isoterma de 24 horas.

El análisis realizado es el siguiente:

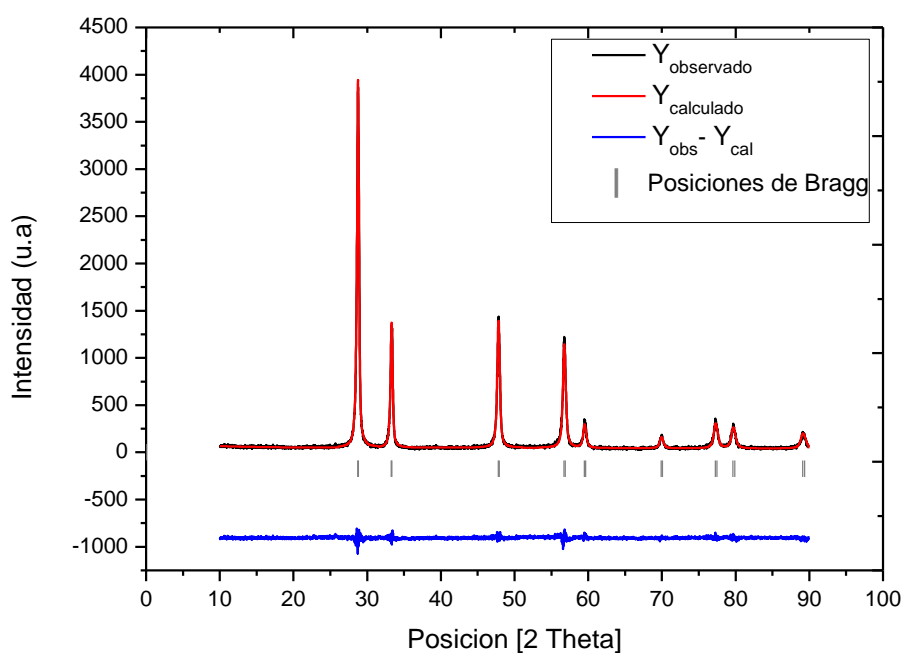


Figura 4.53.- Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas.

Los criterios de ajuste y los datos cristalográficos obtenidos son:

Tabla 4.22.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas.

Criterios de Ajuste	Valor	Datos cristalográficos	Valor
R_{wp}	10.2	Estructura cristalina	Cúbica
R_{exp}	8.42	Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$ (225)
χ^2	1.47	Parámetros de red	$\alpha = \beta = \gamma = 5.37902(57) \text{ \AA}$
R_B	2.99	Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
---	---	Volumen de la celda	$155.636(29) (\text{ \AA})^3$

La posición de los átomos en la celda unitaria son los siguientes:

Tabla 4.23.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 24 horas.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.010
Y	4a	0	0	0	0.005
Nb	4a	0	0	0	0.005
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.015
O2	32f	0.30918(489)	0.30918(489)	0.30918(489)	0.022

6. Bi_2YNbO_7 a 700°C con Isotherma de 48 horas.

El análisis realizado es el siguiente:

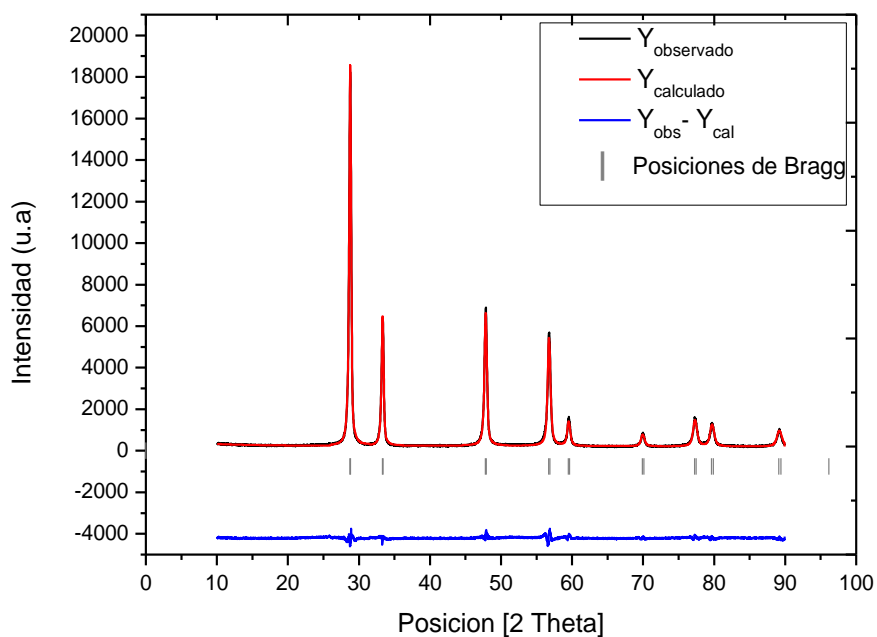


Figura 4.54.- Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas.

Los criterios de ajuste y los datos cristalográficos obtenidos son:

Tabla 4.24.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas.

Criterios de Ajuste	Valor	Datos cristalográficos	Valor
R_{wp}	6.82	Estructura cristalina	Cúbica
R_{exp}	3.85	Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$ (225)
χ^2	3.14	Parámetros de red	$\alpha = \beta = \gamma = 5.37957(38)\text{\AA}$
R_B	2.88	Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
---	---	Volumen de la celda	$155.683(19) (\text{\AA})^3$

La posición de los átomos en la celda unitaria son los siguientes:

Tabla 4.25.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 700°C con isoterma de 48 horas.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.010
Y	4a	0	0	0	0.005
Nb	4a	0	0	0	0.005
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.015
O2	32f	0.30974(303)	0.30974(303)	0.30974(303)	0.022

7. Bi_2YNbO_7 a 800°C con Isoterma de 1 hora.

El análisis realizado es el siguiente:

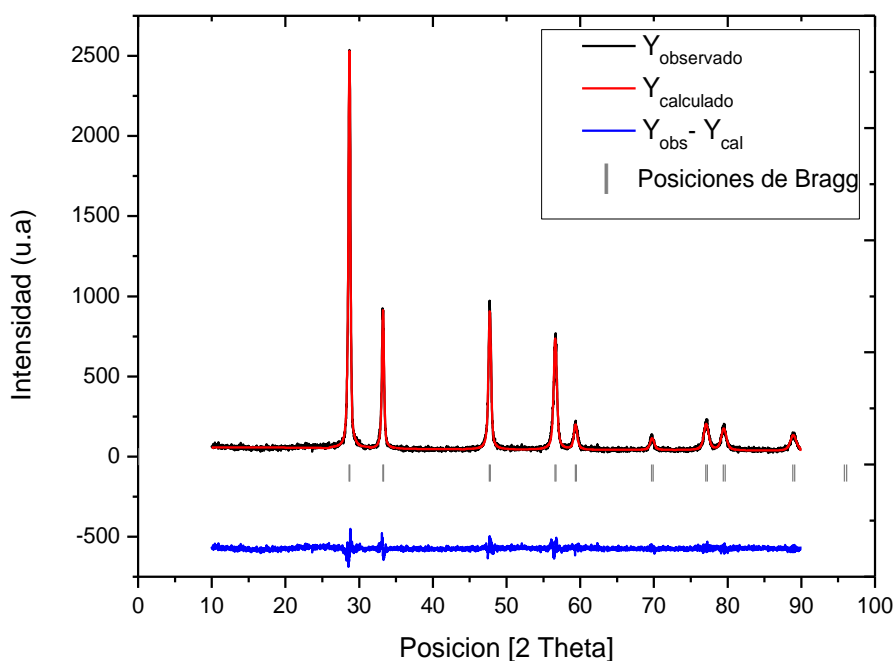


Figura 4.55.- Análisis Rietveld para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.

Los criterios de ajuste y los datos cristalográficos obtenidos del refinamiento son los siguientes:

Tabla 4.26.- Criterios de ajuste y datos cristalográficos obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.

Criterios de Ajuste	Valor	Datos cristalográficos	Valor
R_{wp}	11.4	Estructura cristalina	Cúbica
R_{exp}	9.90	Grupo espacial	$Fm3m$ (225)
χ^2	1.32	Parámetros de red	$\alpha = \beta = \gamma = 5.39216(85) \text{ \AA}$
R_B	2.78	Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
---	---	Volumen de la celda	$156.779(43) (\text{ \AA})^3$

La posición de los átomos en la celda unitaria son los siguientes:

Tabla 4.27.- Disposición de los átomos en la celda unidad obtenidos durante el refinamiento para la fase Bi_2YNbO_7 a 800°C con isoterma de 1 hora.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Bi	4a	0	0	0	0.010
Y	4a	0	0	0	0.005
Nb	4a	0	0	0	0.005
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.015
O2	32f	0.30982(607)	0.30982(607)	0.30982(607)	0.022

Como se pudo observar en cada una de las mediciones, la estructura cristalina y el grupo espacial se mantuvieron igual al de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente después de los tratamientos térmicos recibidos por la muestra. El refinamiento arrojó para cada medida estructura tipo Fluorita y grupo espacial $Fm3m$, demostrando de esa manera lo propuesto anteriormente. Por lo que se logra comprobar la estabilidad térmica de la muestra en un cierto rango de temperaturas.

Por otro lado, si se puede observar que los parámetros de red y el volumen de celda para cada medida sufrieron pequeños cambios; que se presentan a continuación en la siguiente tabla resumen:

Tabla 4.28.- Parámetros de red y el volumen de la celda de la fase Bi_2YNbO_7 luego del refinamiento con los distintos tratamientos térmicos que recibió.

Bi_2YNbO_7	Parámetro de Red (\AA)	Volumen de la celda (\AA^3)
T ambiente	5.37753(56)	155.506(28)
T=600°C	5.37761(63)	155.513(32)
T=700°C, 4 Hrs	5.37829(60)	155.572(30)
T=700°C, 8 Hrs	5.37870(56)	155.608(28)
T=700°C, 14 Hrs	5.37877(55)	155.614(28)
T=700°C, 24 Hrs	5.37902(57)	155.636(29)
T=700°C, 48 Hrs	5.37957(38)	155.683(19)
T=800°C, 1 Hr	5.39216(85)	156.779(43)

Claramente es observable que a medida que aumenta la temperatura y aumenta el tiempo de exposición, el parámetro de red aumenta y por ende aumenta también el volumen de la celda. El aumento de estas variables es pequeñísimo, pero si comparamos Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente con Bi_2YNbO_7 a 800°C, 1 hora se nota un crecimiento mayor, para el caso de Bi_2YNbO_7 a 700°C con distintas isoterma la diferencia ronda entre la cienmilésima, la diezmilésima y las milésimas de cada valor.

Es importante destacar que cuando la muestra sufre tratamientos térmicos la cristalita y los granos o cristales aumentan su tamaño, esto provoca que la red se expanda, de ahí el crecimiento del parámetro de red y el volumen de la celda.

4.4 Determinación del Tamaño de Cristalita y Microdeformación.

Como se mencionó anteriormente, estos valores se obtuvieron por el método de Williamson-Hall. Las medidas resultantes del análisis DRX muestran que la amplitud de los picos son bastantes altos y estrechos, y como se mencionó anteriormente esto se debe a que la muestra es muy cristalina, así como también se desprende que el tamaño de cristalita (D) es grande y las microdeformaciones (ε) dentro de la estructura son muy pequeñas.

En consecuencia, es necesario calcular en forma numérica el valor de los efectos que influyen en la amplitud de los picos.

Para calcular el tamaño de cristalita y la microdeformación se graficó para cada sistema los parámetros $\sin\theta/\lambda$ versus $(\beta_c \cos\theta)/\lambda$ según la ecuación (2.10), además se deben considerar los siguientes valores:

Tabla 4.29.- Valores necesarios para el calculo de D y ε usando el método de Williamson-Hall.

Error Instrumental del Equipo (β_{inst})	0.002127661
Longitud de onda Rayos X (línea $K\alpha_1$ del Cu) (λ)	1.5406
Constante de Scherrer (k)	0.9

Por lo tanto los tamaños de cristalita (D) y la microdeformación (ε) son mostrados a continuación:

Tabla 4.30.- Tamaño de cristalita y microdeformación de la fase Bi_2YNbO_7 obtenidos con el método W-H para los distintos tratamientos térmicos.

Bi_2YNbO_7	Tamaño de Cristalita (\AA)	Microdeformación
T ambiente	416,666667	0,00037
T=600°C	424,528302	0,00038
T=700°C, 4 horas	432,692308	0,00041
T=700°C, 8 horas	439,024390	0,00038
T=700°C, 14 horas	445,544554	0,00036
T=700°C, 24 horas	447,761194	0,00027
T=700°C, 48 horas	452,261307	0,00062
T=800°C, 1 hora	538,922156	0,00036

De la tabla se puede observar como el tamaño de cristalita va aumentando a medida que se incrementa la temperatura, lo que implica el crecimiento de grano y por ende de la cristalita; así como también se observa que las cifras de las microdeformaciones se mantienen en valores similares, logrando de esa manera una buena cristalización de la fase de Bi_2YNbO_7 .

Además se logra comprobar lo descrito anteriormente, que no se puedan obtener los picos ideales esta mas asociado a los errores instrumentales del equipo que al efecto del tamaño de cristalita y las microdeformaciones, debido

a que los patrones de difracción asociados a cada medida no muestran ensanchamiento en los picos, esto como consecuencia del buen tamaño de cristalita que poseen las muestras.

Por lo tanto, mientras más estrecho sea el pico, más grande el tamaño de la cristalita, del orden de los 400 a 500 (\AA) para la muestra con diferentes tratamientos térmicos. Esto se debe a la periodicidad de los dominios de cristalita en fase que refuerzan la difracción de rayos X, resultando en un pico alto y estrecho. Por otro lado las microdeformaciones obtenidas para cada medida son casi despreciables, por lo que los cristales se encuentran libres de éstas y ordenados periódicamente, por lo que el rayos X es difractado al mismo ángulo, aún a través de varias capas de la muestra. Si los cristales son ordenados azarosamente, o tienen grados de periodicidad muy bajos, los picos resultan más anchos.

Cabe destacar que el valor de la microdeformación encontrado por este método corresponde a la máxima microdeformación.

4.5 ANÁLISIS FOTOFÍSICO

4.5.1 Reflectancia Difusa para la fase Bi_2YNbO_7 a Temperatura ambiente

El espectro de reflectancia difusa de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente es el siguiente:

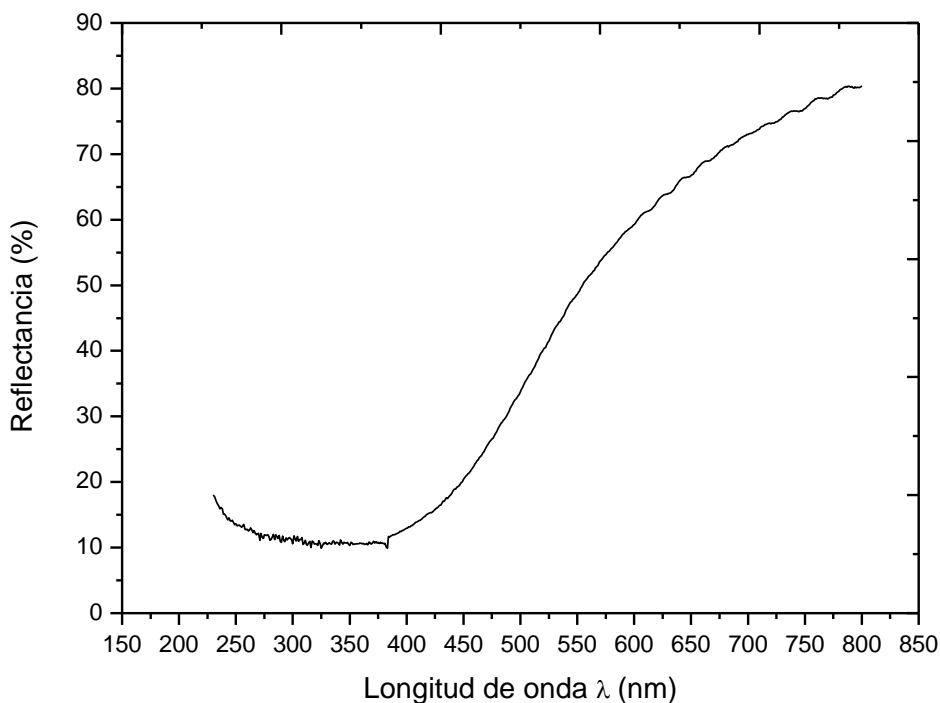


Figura 4.56- Espectro de reflectancia difusa para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Los equipos de reflectancia difusa miden el espectro de atrás hacia adelante, para el caso de esta medición, se programó de 200 a 800 nm, por lo que el gráfico debe interpretarse de derecha a izquierda. Generalmente la zona comprendida por las longitudes de onda de 700-800 nm, es una línea recta que representa la luz incidente que pasa a través de la muestra, esta región se denomina transmisión o transmitancia óptica. Como se puede apreciar, ésta región o línea recta no está definida claramente, por el contrario se observa un descenso rápido y una abrupta caída en la reflexión a 575 nm aproximadamente, asociada a la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Esto quiere decir que, aproximadamente

hasta los 575 nm, se produce absorción evidente. Además la fase no absorbe radiación en el rango de longitud de onda de los 200-400 nm.

Si aplicamos la función de Kubelka-Munk y las ecuaciones [2.13](#) y [2.14](#) al gráfico, podemos obtener el gráfico de absorbancia versus longitud de onda.

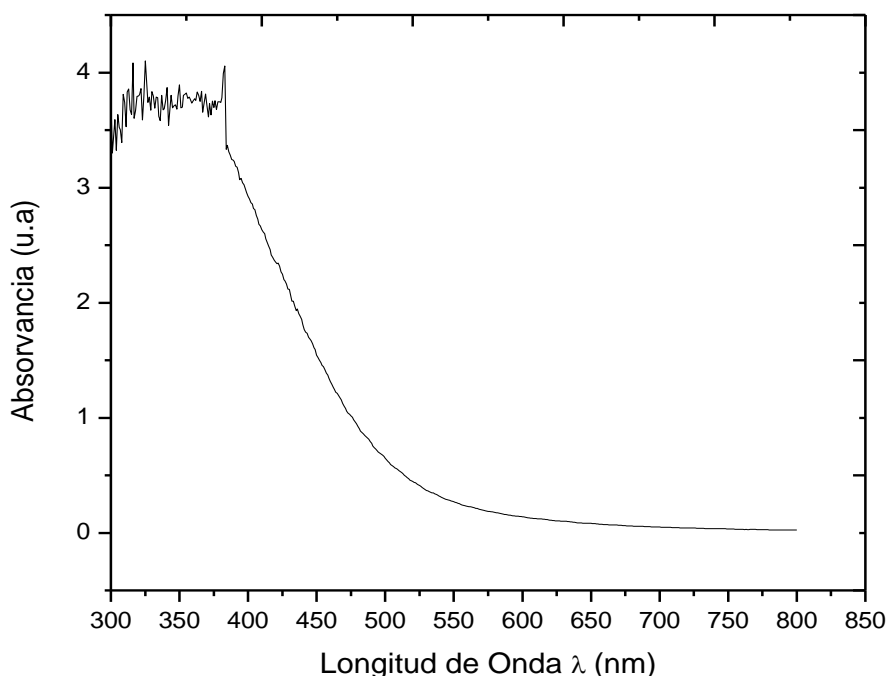


Figura 4.57.- Absorbancia versus longitud de onda para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Este gráfico caracteriza la excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción y evidencia un incremento abrupto de la absorbancia a la longitud de onda correspondiente con la energía de la banda prohibida, este proceso es conocido como borde de absorción óptico y debe originarse dentro del rango de la luz visible.

La fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente muestra absorción evidente en la región de la luz visible hasta los 575 nm aproximadamente, lo que indica que esta fase tiene la capacidad para responder a la luz visible. La absorción desde los 580 nm hasta los 800 nm es muy pequeña, por no decir despreciable.

Es importante destacar que este dato está en concordancia con el dato del gráfico anterior, debido a que mientras en el gráfico (%R v/s λ) la absorción

se genera en el descenso de λ a partir de los 575 nm; en el gráfico de $(A \text{ v/s } \lambda)$ la absorción evidente ocurre hasta los 575 nm aproximadamente.

4.5.2 Determinación del Band Gap para la fase Bi_2YNbO_7 a Temperatura ambiente.

Para calcular el valor del band gap E_g se grafica la función de remisión de Kubelka- Munk por la energía del fotón al cuadrado para el eje Y y la energía de la luz incidente en eV para el eje X. Para calcular la energía del fotón en eV, se ocuparan los siguientes datos:

Tabla 4.31.- Relación y constantes necesarias para calcular la energía de los fotones usando la longitud de onda.

Ecuación Energía Fotón	$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
Constante de Planck (h) [eV*s]	$4,14 \cdot 10^{-15}$
Velocidad de la luz (c) [m/s]	$3 \cdot 10^8$

Por lo tanto el gráfico queda en función de $[FKM \cdot h\nu]^2$ versus energía fotón [eV]:

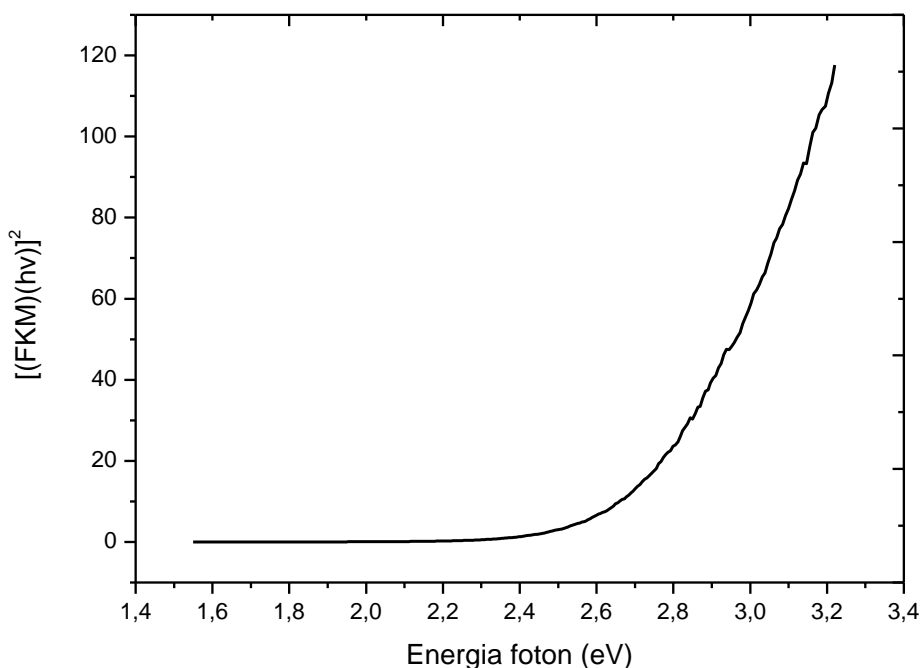


Figura 4.58.- Función Kubelka-Munk en función de la energía fotónica para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

El ancho del band gap se obtiene extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función de K-M al eje de abscisas (energía fotón).

Por lo tanto, tomando éste y aplicando un análisis de ajuste lineal tenemos:

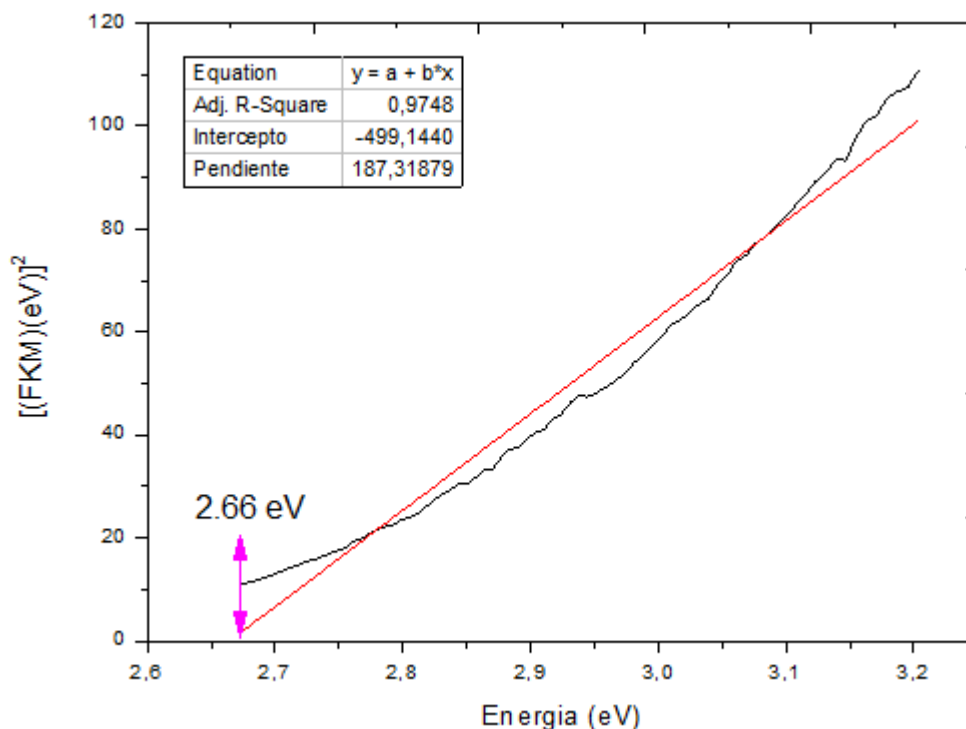


Figura 4.59.- Función Kubelka-Munk en función de la energía fotónica. La extrapolación lineal al eje de abscisas permite obtener la energía de la banda prohibida.

Al observar la figura 4.57, podemos establecer que el límite de baja energía de la región visible (rojo de 700 nm) corresponde a 1.77 eV y el límite de alta energía de la región visible (violeta de 400nm) corresponde a 3.09 eV.

Para el coeficiente de correlación R en espectroscopia de reflectancia difusa algunos autores ^[46] mencionan que un valor de $R > 0,91$ indica información cuantitativa “excelente”, valores entre $0,82 < R < 0,90$ revelan buena información, valores entre $0,66 < R < 0,81$ muestran información aproximada y finalmente entre $0,5 < R < 0,65$ indica que la información sólo puede usarse con fines preliminares. Considerando el criterio anterior y con un R obtenido de 0,97 la extrapolación lineal al eje de abscisas que permite obtener la energía de la banda prohibida se considera “excelente”.

El valor del band gap para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente es de 2.66(9) eV produciéndose a una longitud de onda de 462 nm, y confirma las

propiedades semiconductoras de este material; lo que lo convierte en candidato como fotocatalizador en procesos fotocatalíticos. Por lo tanto, el rango de absorción de esta fase se establece entre los 462 nm hasta los 575 nm.

La absorción de fotones de energía mayor que 2.66 eV promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia, caso contrario ocurre para la absorción de fotones de energía menor que E_g debido a que ésta es prácticamente nula (*ver figura 4.58*).

Además el excedente de energía por encima de 2.66 eV se transforma en energía cinética del electrón en la banda de conducción, de ahí que la energía desaparezca del canal óptico y se produzca la absorción, como se aprecia en el gráfico absorción.

Como se menciona anteriormente el incremento abrupto de la absorbancia, ocurre en la longitud de onda correspondiente a la energía del band gap, esto se conoce como borde de absorción óptico, por lo que esta muestra presenta una fuerte absorción óptica en la región visible 462 nm aproximadamente.

En los materiales más eficientes para fotocatálisis, el coeficiente de absorción varía abruptamente cuando cambia la longitud de onda, y por ende su energía. Si la energía del fotón es sólo 0.01 eV mayor que 2.66 eV, éste aumenta mucho, lo que corrobora que la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente se convierte en un excelente candidato como fotocatalizador.

4.5.3 Tipo de transición electrónica para la fase Bi_2YNbO_7 a Temperatura ambiente.

Del análisis del espectro de absorción de un material, es posible precisar el tipo de transición electrónica, es decir, si se trata de un semiconductor directo o indirecto. Para un semiconductor cristalino es comúnmente aceptado que cerca del borde de absorción óptica, el coeficiente de absorción se relaciona con la energía de la luz incidente por:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.16)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el band gap, A una constante proporcional que representa la fracción de electrones capaces de saltar la banda prohibida E_g cuando incide sobre ellos un fotón de energía $h\nu$ y n una constante que adopta distintos valores, según el tipo de transición electrónica:

$$\begin{aligned} n=1/2 &\longrightarrow \text{directa permitida} & n=3/2 &\longrightarrow \text{directa prohibida} \\ n=2 &\longrightarrow \text{indirecta permitida} & n=3 &\longrightarrow \text{indirecta prohibida} \end{aligned}$$

Es muy importante destacar, que la ecuación 2.16, no contempla la influencia de los valores del coeficiente de absorción para energías inferiores a E_g , es decir no se tiene en cuenta la cola de absorción que esta presente en todos los espectros de absorción experimentales.

Para establecer si la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente tiene transiciones electrónicas de tipo directo o indirecto, se graficará logaritmo natural de $(\alpha h\nu)$ versus logaritmo natural de $(h\nu - E_g)$, por lo tanto:

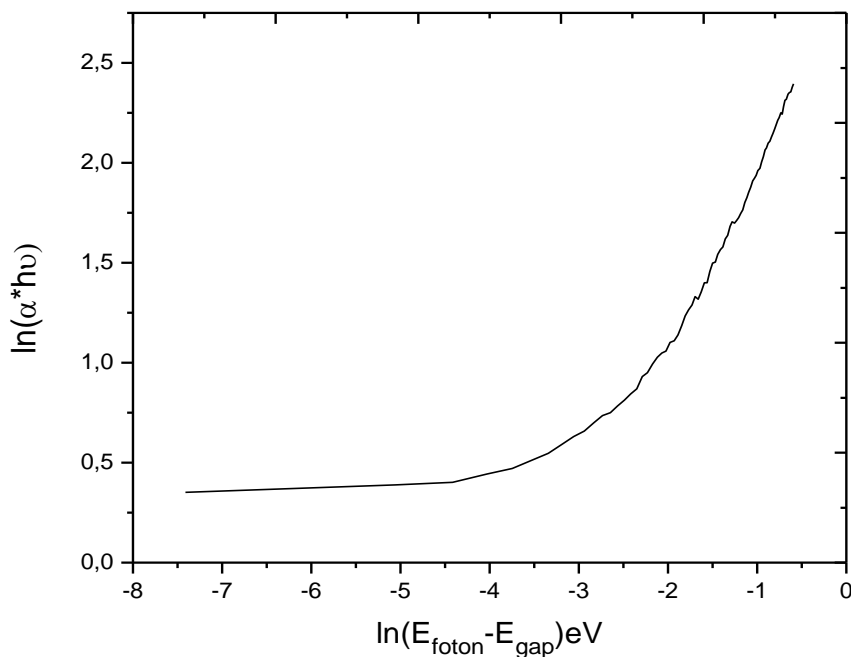


Figura 4.60.- Representación logarítmica del coeficiente de absorción versus la energía fotónica menos el band gap para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

A continuación, se decide el valor de n con la pendiente de la línea mas recta cerca del borde de la banda, por tanto se tendrá el siguiente gráfico:

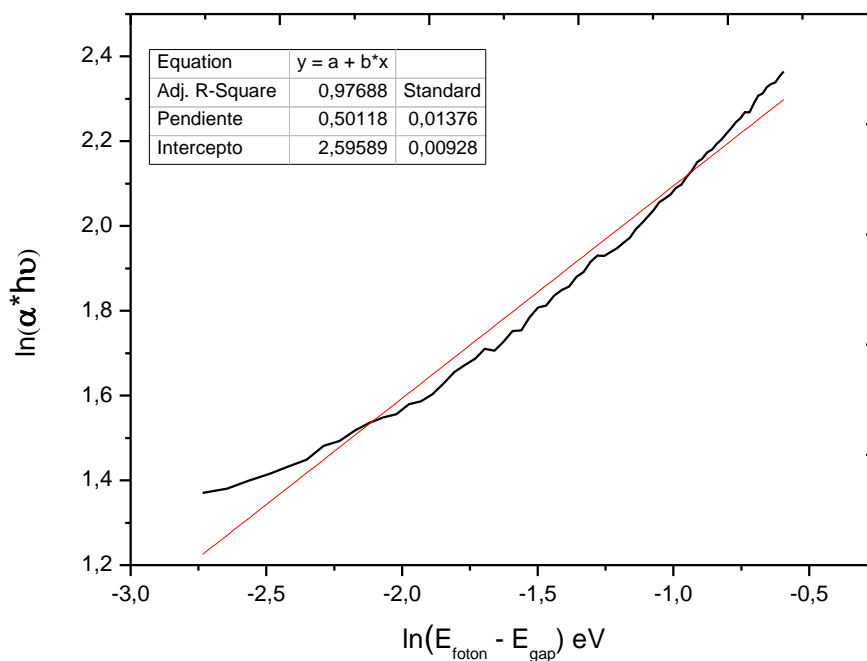


Figura 4.61.- $\ln(\hbar\nu - E_g)$ versus $\ln(\alpha\hbar\nu)$ para determinar el valor de n y así el tipo de transición para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

El valor de la pendiente es de 0.5 por lo que $n = 0.5 = 1/2$, y por consiguiente la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente tiene transición directa permitida.

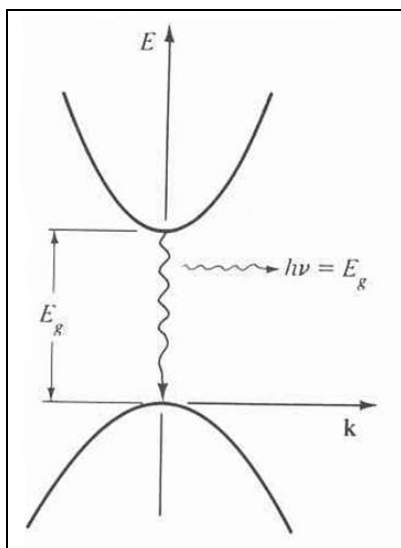


Figura 4.62.- Esquema de transición directa permitida con emisión de fotón en un semiconductor.

Esto quiere decir que la transición se realiza en la parte baja de la banda de conducción en $k = 0$ (ver figura), con el máximo de la banda de valencia. Este hecho permite que pueda darse la mínima transición energética entre las dos bandas sin que haya un cambio en el momento lineal (debido a que k no varía). Además la estructura de bandas para esta transición esta caracterizada por la parabolicidad.

La estructura de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente después de la reacción fotocatalítica no presentó ninguna variación estructural, esto se comprobó a través de difracción de rayos X.

4.5.4 Estructura de las bandas de valencia y conducción para la fase Bi_2YNbO_7 a Temperatura ambiente.

La estructura de bandas de óxidos o sesquióxidos (óxido que contiene tres átomos de oxígeno con dos átomos de otro elemento) se define generalmente por el orbital d para la banda de conducción y el orbital $2p$ asociado al oxígeno para la banda de valencia ^[47]. Por otro lado esta reportado que la banda de valencia del fotocatalizador BiVO_4 se componen de un pequeño componente orbital $6s$ asociado al bismuto y un componente orbital dominante $2p$ asociado al oxígeno ^[48]. Esto último debido a que el enlace entre Bi^{+3} y O^{-2} tiene carácter de enlace covalente, debido a que el oxígeno forma enlaces solo con los orbitales s y p , el bismuto posee los electrones solitarios $6s^2$ conocido como par no enlazante del Bi (es aquel formado por un par de electrones apareados, pero que no están siendo utilizados para formar un enlace). Este enlace garantiza un cierto grado de polarizabilidad.

Para la banda de conducción, se reporto que el fotocatalizador InNbO_4 se compone principalmente de una posición orbital d para ésta ^[49].

Para poder determinar que orbitales están involucrados en la banda de valencia y en la banda de conducción, es necesario conocer la configuración electrónica de los elementos que componen la fase Bi_2YNbO_7 :

Tabla 4.32.- Configuración electrónica abreviada con respecto a gases nobles para los elementos Bi, Y, Nb y O que componen la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

Elemento	Configuración Electrónica
Bismuto (Z=83)	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Itrio (Z=39)	$[Kr]4d^15s^2$
Niobio (Z=41)	$[Kr]4d^45s^1$
Oxígeno (Z=8)	$1s^22s^22p^4$

Como podemos observar en la tabla, la capa de valencia o capa electrónica mas externa del oxígeno es $2p$ con 4 electrones de valencia repartidos en 3 orbitales (p_x, p_y, p_z), donde el orbital p tiene una capacidad máxima de 6 electrones distribuidos en 3 orbitales. La capa de valencia mas externa para el bismuto es $6s$ con 2 electrones de valencia repartidos en un solo orbital, el orbital s tiene una capacidad máxima de 2 electrones distribuidos en 1 orbital, por lo que esta se encuentra llena. Usando esto y lo escrito anteriormente podríamos sugerir que la banda de valencia para la fase Bi_2YNbO_7 esta compuesta por un pequeño componente orbital $Bi\ 6s$ y un componente orbital dominante $O\ 2p$. El oxígeno aporta la componente dominante ya que básicamente tiene 2 electrones más que el bismuto para aportar.

Ahora, la capa de valencia mas externa del itrio es $5s$ con 2 electrones de valencia, por lo que el orbital s se encuentra lleno. Esto provocaría que, cuando los electrones desde la banda de valencia lleguen a la banda de conducción pasen a llenar el siguiente orbital, en este caso $4d$, que solo tiene un electrón en 5 orbitales, y donde la capacidad máxima para éste es de 10 electrones distribuidos en 5 orbitales.

Para el niobio, la capa de valencia mas externa es $5s$ con 1 electrón de valencia, por lo que cuando los electrones desde la banda de valencia lleguen a la banda de conducción terminen de llenar el orbital $5s$ y luego comiencen a llenar el siguiente orbital, en este caso el $4d$ que solo tiene 4 electrones. Debido a que el orbital $5s$ solo tiene capacidad para un electrón más, el orbital $4d$ se vuelve el dominante. Por lo tanto podemos sugerir que la banda de conducción para la fase Bi_2YNbO_7 esta compuesta por dos bandas, la primera es $Y\ 4d$ y la segunda es $Nb\ 4d$. En donde la capa $Y\ 4d$ es dominante sobre

la capa Nb 4d, esto a raíz a que posee mayor capacidad de “recibir” electrones desde la banda de valencia. Por lo tanto:

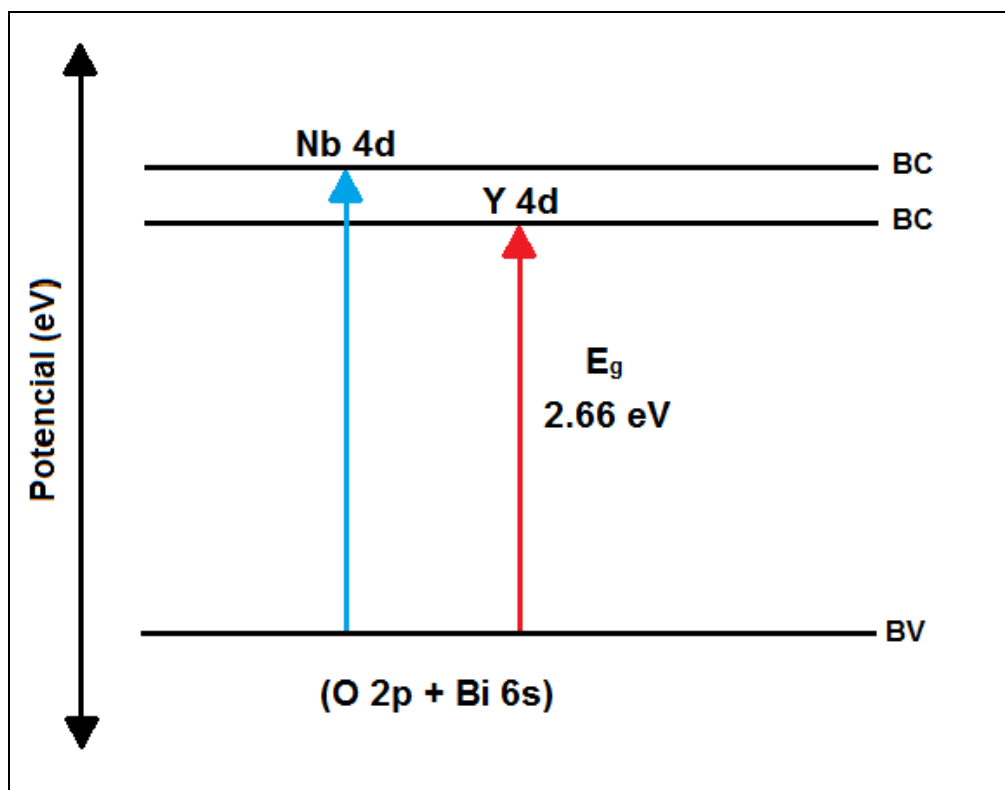


Figura 4.63.- Sugerencia de la Estructura de las Bandas de Valencia y Conducción para la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente.

En conclusión, la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente posee una banda de valencia constituida por un componente orbital dominante O 2p y un pequeño componente orbital Bi 6s. Además posee dos bandas de conducción, una esta constituida por Y 4d y la otra esta constituida por Nb 4d.

Donde las bandas que limitan este Gap son HOMO para la banda de valencia (O 2p-Bi 6s), y LUMO para la banda de conducción (Y 4d–Nb 4d).

Cabe señalar que una ligera modificación en la estructura cristalina del semiconductor conduzca a un cambio notable en las propiedades fotofísicas y/o fotocatalíticas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se logró caracterizar de forma fehaciente las propiedades térmicas, estructurales y fotofísicas del nuevo semiconductor Bi_2YNbO_7 obtenido a través del método de activación mecánica.

Las propiedades térmicas fueron caracterizadas usando Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido y corroboradas a través de la técnica de difracción de Rayos X. Con dichas técnicas de análisis se logró determinar la estabilidad térmica de la fase Bi_2YNbO_7 , en donde dicha estabilidad se mantiene hasta los 800°C con isoterma de 1 hora. A temperaturas cercanas y mayores al punto de fusión del óxido de bismuto (824°C) y a tiempos prolongados de tratamientos térmicos, comprendidos por el rango de temperaturas de 750°C, 800°C y 850°C, éstas medidas comienzan a descomponerse, mostrando el surgimiento de nuevos picos y a su vez la descomposición de los picos originales en dobletes y tripletes, siendo notoriamente mayor dicha descomposición a medida que aumenta la temperatura y tiempo de tratamiento. Para el rango de temperaturas de 1000°C y 1200°C con isotermas de 5 minutos la descomposición es mínima en comparación a las muestras anteriores, sin embargo éstas mostraron evaporación parcial asociado al proceso de fusión.

La caracterización estructural se llevo a cabo a través de la técnica de difracción de Rayo X y refinamiento Rietveld, y en donde se obtuvo que el semiconductor Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente cristaliza en un estructura tipo fluorita, sistema cúbico centrado en las caras (FCC) con grupo espacial $Fm3m$ y parámetro de red de $a = 5.37753(56)\text{\AA}$. Dicho sistema cristalino se mantiene estable hasta los 800°C con isoterma de 1 hora, temperatura asociada a la estabilidad térmica de la fase Bi_2YNbO_7 . Sin embargo el parámetro de red aumenta mínimamente a medida que aumenta la temperatura, esto debido al crecimiento por parte de los granos o cristales de

este sólido particulado. Ahora, usando el método de Williamson-Hall el tamaño de cristalita para el semiconductor Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente se calculó en $416.67(\text{\AA})$ y viene a corroborar que mientras más estrecho sea el pico de difracción más grande es el tamaño de la cristalita; siendo del orden de los 400 a $500(\text{\AA})$ para la muestras con diferentes tratamientos térmicos.

Finalmente usando Espectroscopia de Reflectancia Difusa con longitud de onda en el rango UV/VIS se determinó que la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente muestra absorción evidente en la región de la luz visible hasta los 550 nm aproximadamente, lo que indica que esta fase tiene la capacidad para responder a la luz visible. La función de remisión de Kubelka-Munk es consistente con una banda prohibida de 2.66(9) eV ocurriendo en una longitud de onda de 462 nm, y confirma las propiedades semiconductoras de este material; lo que lo convierte en un excelente candidato como fotocatalizador. Además esta fase posee una banda de valencia constituida por un componente orbital dominante O 2p asociado al oxígeno y un pequeño componente orbital Bi 6s asociado al bismuto. Y posee dos bandas de conducción asociadas al Itrio y Niobio, una esta constituida por Y 4d y la otra esta constituida por Nb 4d.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Honda K, Fujishima A (1972) Nature 238:37
- [2]. Guan GQ, Kida T, Harada T, Isayama M, Yoshida A (2003) Appl Catal A: General 249:11
- [3]. G. Mairesse, in: B. Scrosati, A. Magistris, C.M. Mari, G. Mariotto (Eds.), Fast Ion Transport in Solids, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993, p. 271.
- [4]. I. Abrahams et al.; Solid State Ionics 177(2006) 1761.
- [5].
- [6]. Zou Z, Ye J, Oka K, Nishihara Y (1998) Phys Rev Lett 80:1074
- [7]. Qu P, Zhao J, Shen T, Hidaka H (1998) J Mol Catal A 129:257
- [8]. http://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth%28III%29_oxide
- [9]. <http://www.quiminet.com/articulos/usos-y-aplicaciones-del-bismuto-56320.htm>
- [10]. http://www.todiniandco.es/productos/otros/oxido_bismuto.html
- [11]. D.A. Bayot, A.M. Dupont, Michel M. Devillers, Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 1141–1148. “A new molecular precursor route for the Synthesis of Bi–Y, Y–Nb and Bi-doped Y–Nb oxides at moderate temperaturas”.
- [12]. I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, F. Krok, W. Wrobel, S.C.M. Chan a, J.R. Dygas. “Correlation of defect structure and ionic conductivity in δ -phase solid solutions in the Bi_3NbO_7 - Bi_3YO_6 ”, 2006.
- [13]. G. Mairesse, in: B. Scrosati, A. Magistris, C.M. Mari, G. Mariotto (Eds.), Fast Ion Transport in Solids, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993, p. 271.
- [14]. P.D. Battle, C.R.A. Catlow, J. Drennan, A.D. Murray, J. Phys., C 16 (1983) 561.
- [15]. T. Takahashi, H. Iwahara, Mater. Res. Bull. 13 (1978) 1447.
- [16]. W. Zhou, D.A. Jefferson, J.M. Thomas, Proc. R. Soc. Lond., A 406 (1986) 173
- [17]. A. Castro, E. Aguado, J.M. Rojo, P. Herrero, R. Enjalbert, J. Galy, Mater. Res. Bull. 33 (1998) 31.
- [18]. R.L. Withers, C.D. Ling, S. Schmid, Z. Kristallogr. 214 (1999) 296
- [19]. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 16 Elsevier, 1993. Karl A. GSCHNEIDNER, Jr., and LeRoy EYRING.
- [20]. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 16 Elsevier, 1993. Karl A. GSCHNEIDNER, Jr., and LeRoy EYRING.
- [21]. Susset Muñoz Pérez “*Síntesis, propiedades magnéticas y de transporte del Pirocloro $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$* ”. Memoria de tesis para obtener el grado de doctora, Universidad Autónoma de Barcelona, 2009.
- [22]. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 16 Elsevier, 1993. Karl A. GSCHNEIDNER, Jr., and LeRoy EYRING.
- [23]. Zhigang Zou, Jinhua Ye and Hironori Arakawa. The Journal of Physical chemistry B, VOLUME 106, NUMBER 3, JANUARY 24, 2002. “Role of R in Bi_2RNbO_7 (R =Y, Rare Earth): Effect on Band Structure and Photocatalytic Properties”.

- [24]. Jing-Fei Luan, Xi-Ping Hao, Shou-Rong Zheng, Guo-You Luan y Xiao-Shan Wu. Journal of Materials Science (2006), 41, 8001-8012. "*Structural, photophysical and photocatalytic properties of Bi_2MTaO_7 ($M = \text{La}$ and Y)*".
- [25]. Data for ICSD (ICSD Inorganic Crystal Structure Database: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>) #156384. Jing-Fei Luan, Xi-Ping Hao, Shou-Rong Zheng, Guo-You Luan, Xiao-Shan Wu. Journal of Materials Science 2006, 41, 8001-8012.
- [26]. LA FOTOCATÁLISIS: ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES Revista Universidad de Caldas, Enero - Diciembre 2006, págs. 71 – 88. César Augusto Jaramillo Páez-Gonzalo Taborda Ocampo.
- [27]. SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA. Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa.
- [28]. Tang J, Zou Z, Yin J, Ye J (2003) Chem Phys Lett 382:175
- [29]. (R.J. Candal et al., 2005).
- [30]. P. Lara Torres, D. Guzmán, J.M. De Paoli, D. Serafini, R.E. Carbonio. "*Mecanosíntesis y Caracterización Estructural del Nuevo Compuesto $\text{Bi}_2\text{YNbO}_{6+d}$ con Estructura de Fluorita*".
- [31]. Loreto Troncoso Aguilera "*Inserción de Al^{+3} mediante activación mecánica en la Perovskita multiferroica de BiFeO_3* ". Título conducente al título de Ingeniero Físico Universidad de Santiago 2008.
- [32]. C. Suryanarayana; Mechanical alloying and milling; Progress in Materials Science; Vol. 46; pag.1-184; 2001.
- [33]. Daniela Guzmán Aguila, universidad de Santiago de Chile. "*Síntesis y estructura de la fase Bi_2YNbO_7* "
- [34]. Manual *Simultaneous DSC-TGA: The Technique*.
- [35]. Ing. Gonzalo Martínez Lozano. "*Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de Compuestos Tipo Hidrotalcita de Cobalto*". Para obtener el grado de maestro en ciencias con especialidad en ciencia de materiales, 2007.
- [36]. Ing. Gonzalo Martínez Lozano. "*Análisis de parámetros microestructurales....*"
- [37]. PDF: Espectro electromagnético y Rayos X
- [38]. Ma. Luisa Ramón García. "*Introducción al Método Rietveld Centro de Investigación en Energía*". Universidad Nacional Autónoma de México 2007.
- [39]. Klug H., Alexander L, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, A Wiley-Interscience publication 1976
- [40]. Mechanical Activation of Hematite Using Different Grinding Methods with Special Focus on Structural Changes and Reactivity. Parviz Pourghahramani
- [41]. B.D. Cullity. Elements of X-ray Diffraction. 2nd Edition. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. London, Amsterdam, Ontario, Sidney. 1978.
- [42]. Tesis Doctoral "Fotofísica de colorantes sobre sólidos particulados: interacciones moleculares y transferencia de energía". Rodríguez, Hernán Bernardo 2009. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires.
- [43]. The Labsphere RSA-PE-20 Manual.
- [44]. El análisis de Espectroscopía de reflectancia difusa para la fase Bi_2YNbO_7 fue medido en el laboratorio de Instrumentación II del Departamento de

- Química de la Universidad Tecnológica Metropolitana del Estado de Chile, UTEM.
- [45]. Harwig, H.A. *Reference Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (1978), 444, 151-166 *Phase Transition* (1992), 38, 127-220. "*On the structure of bismuth sesquioxide: the alpha, beta, gamma and delta phase*". Data for ICSD #2375.
- [46]. Shenk y Westerhaus, 1996; Williams y Norris, 2001.
- [47]. Gaoke Zhang, Junling Yang^a, Shuiming Zhang^a, Qian Xiong^a, Baibiao Huang^b, Junting Wang^a, Wenqi Gong, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 986–992 "*Preparation of nanosized Bi₃NbO₇ and its visible-light photocatalytic property*".
- [48]. Oshikiri M, Boero M, Ye J, Zou Z, Kido G (2002) *J Chem Phys* 117:7313.
- [49]. Oshikiri M, Boero M, Ye J, Zou Z, Kido G (2002) *J Chem Phys* 117:7313.

Apéndice A1

Difractogramas de la fase Bi_2YNbO_7 a 15, 30 y 45 horas de molienda. Estas cuentan con un rango de exploración de 25° - 95° y un tiempo fijo de 10 segundos como modo de escaneo.

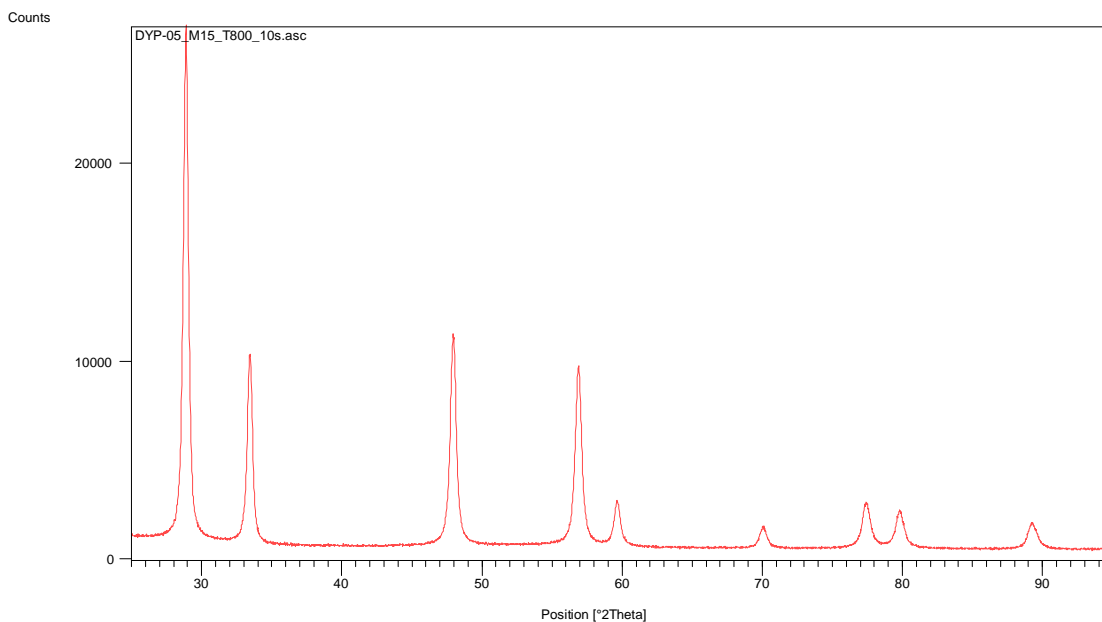


Figura A1.1.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 con molienda de alta energía de 15 horas y calentamiento para cristalización de 800°C durante 10 segundos.

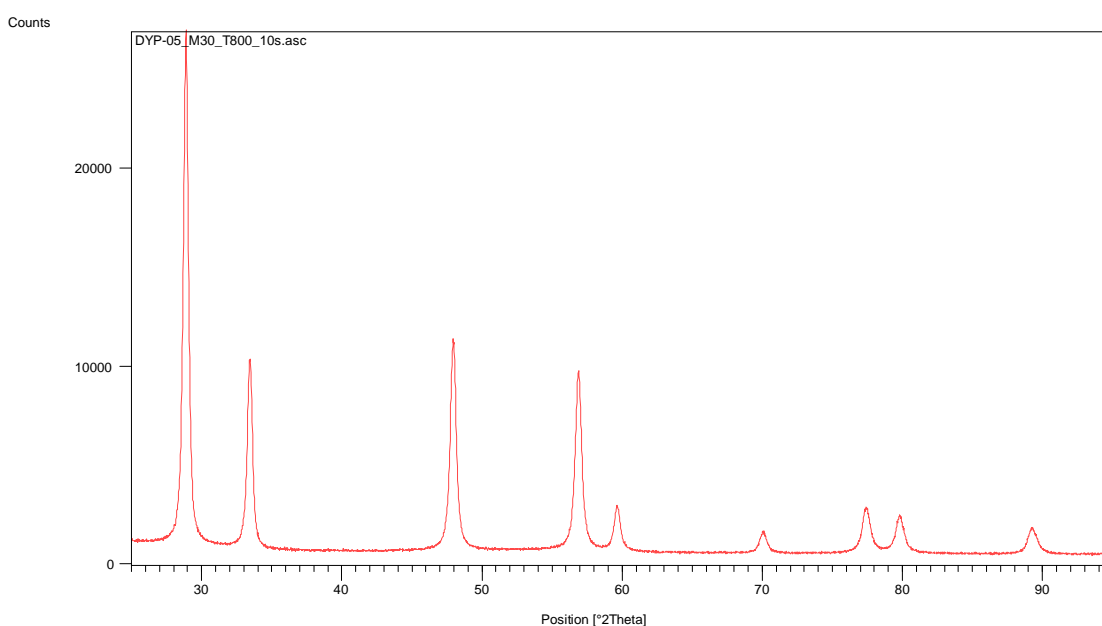


Figura A1.2.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 con molienda de alta energía de 30 horas y calentamiento para cristalización de 800°C durante 10 segundos.

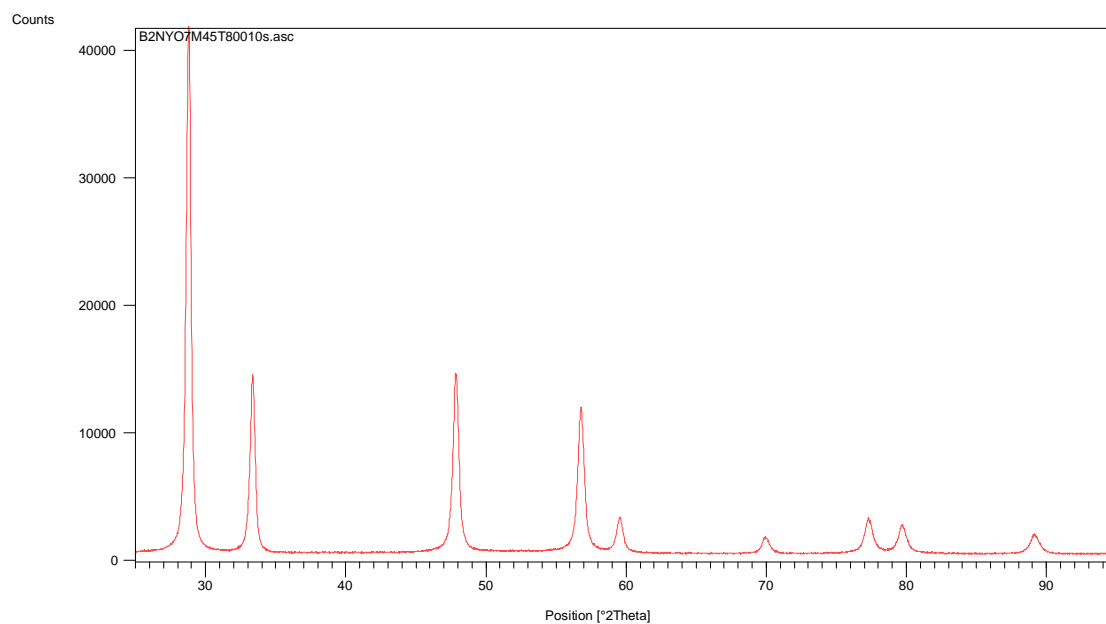


Figura A1.3.- Difractograma de la fase Bi_2YNbO_7 con molienda de alta energía de 45 horas y calentamiento para cristalización de 800°C durante 10 segundos.

Apéndice A2

Archivo .PCR de la fase Bi_2YNbO_7 a temperatura ambiente usado en el refinamiento Rietveld.

```

COMM Bi2NbYO7
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 2.159
! Files => DAT-file: Bi2NbYO7.dat, PCR-file: bi2nbyo7
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0  5  1  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
!
!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  4  0  0 -3 10  1  1  0  0  0  0
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
1.540600 1.544400 0.49600 50.000 8.5000 0.7998 0.0000 50.00 0.0000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  6  0.30 0.70 0.70 0.70 0.70 10.1200 0.020006 90.0000 0.000 0.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
 164.40 180.00
!
!
 19 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
0.08288 21.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
 50.995 -10.137 -36.014 32.094 64.642 -62.774
 31.00 41.00 51.00 61.00 71.00 81.00
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.23
!-----
Bi2NbYO7
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf lsy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  5  0  0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 10331.960 0 5 0
!
F m 3 m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Bi BI 0.00000 0.00000 0.00000 1.50392 0.01042 0 0 0 0
 0.00 0.00 0.00 141.00 0.00
Nb NB 0.00000 0.00000 0.00000 1.50392 0.00520 0 0 0 0
 0.00 0.00 0.00 141.00 0.00
Y Y 0.00000 0.00000 0.00000 1.50392 0.00520 0 0 0 0
 0.00 0.00 0.00 141.00 0.00
O1 O 0.25000 0.25000 0.25000 3.40705 0.01480 0 0 0 0
 0.00 0.00 0.00 151.00 0.00

```

```

O2      O      0.30530 0.30530 0.30530 3.40705 0.02166 0 0 0 0
          191.00 191.00 191.00 151.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1    Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.29011E-03 0.76041 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
          11.00000 131.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   U          V          W          X          Y          GauSiz    LorSiz    Size-Model
0.498624 -0.182480 0.113948 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
          101.000 111.000 121.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   a          b          c          alpha      beta      gamma      #Cell Info
5.377529 5.377529 5.377529 90.000000 90.000000 90.000000
91.00000 91.00000 91.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
0.00000 0.00000 -0.17017 0.01719 0.34257 0.00000
          0.00      0.00      171.00 161.00 181.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
          10.300      90.000      1

```