



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

Modulación de las propiedades magnéticas de $Y_3Fe_5O_{12}$
mediante dopaje isovalente

TESIS

Que para obtener el grado de
Doctora en Ciencias de los Materiales

Presenta:

M. en C. Esperanza Baños López

Directores:

Dra. Ana María Bolarín Miró
Dr. Félix Sánchez De Jesús

Mineral de la Reforma, Hidalgo, Septiembre del 2019



Mineral de la Reforma, Hgo., a 14 de agosto de 2019

Número de control: ICBI-D/824/2019
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

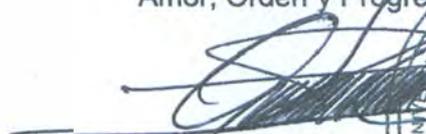
Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado a la C. Esperanza Baños López, alumna del Doctorado en Ciencias de los Materiales, con número de cuenta 205698 se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Modulación de las propiedades magnéticas de $Y_3Fe_5O_{12}$ mediante dopaje isovalente", en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Félix Sánchez De Jesús
SECRETARIA	Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo
VOCAL	Dra. Ana María Bolarín Miró
SUPLENTE	Dr. Fidel Pérez Moreno

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"


Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI



ORSC/IBO



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carbonera
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México C.P. 42184
Teléfono: 452 (771) 71 720 ext. 2231 Fax 2119
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

A Dios por el logro de esta meta.

A mi familia por haberme brindado ánimo y fortaleza.

A mis padres por apoyarme incondicionalmente, por sus
consejos, y motivación.

A mis hijos por su confianza y gran amor.

A mis compañeros y amigos por su solidaridad y apoyo.

A mis profesores por sus enseñanzas.

ÍNDICE	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	V
RESUMEN	VI
Capítulo I . INTRODUCCIÓN	1
I.I. Antecedentes.....	1
I.II. Justificación	7
I.III. Objetivos.....	9
I.III.I. Objetivo general	9
I.III.II. Objetivos específicos.....	9
Capítulo 2 . MARCO TEÓRICO.....	10
II.I. Magnetismo	10
II.I.I. Materiales magnéticos.....	10
II.I.II. Clasificación de materiales magnéticos	13
II.I.III. Propiedades magnéticas.	14
II.II. Ferritas	16
II.II.I. Ferritas con estructura tipo granate	17
II.II.II. Estructura cristalina de las ferritas de Hierro ltrio (YIG)	17
II.II.III. Sustitución de cationes en el YIG	19
II.II.IV. Propiedades del YIG	22
II.III. Métodos de síntesis.....	28
II.III.I. Molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.....	29
Capítulo 3 . DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
III.I. Diagrama experimental.....	32
III.III. Técnicas de caracterización de los materiales.....	34
III.III.I Análisis Termo gravimétrico (TGA).....	34
III.III.II Caracterización cristalográfica.....	35
III.III.III. Caracterización magnética.	35
III.III.IV. Caracterización morfológica.....	36
III.III.V. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).	37
III.III.VI. Espectroscopía UV-visible de Reflectancia difusa.....	39
III.III.VII. Caracterización dieléctrica.	39
Capítulo 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
IV.I. Caracterización de polvos de partida.....	41
IV.I.I. Caracterización cristalográfica.....	41
IV.I.II. Caracterización magnética.....	42

IV.I.III. Caracterización morfológica.....	42
IV.II Estudio del ión Ce^{3+} dentro de la estructura del YIG	43
IV.II.I. Caracterización cristalográfica.....	46
IV.II.II. Caracterización magnética.....	50
IV.II.III. Caracterización morfológica.....	54
IV.II.IV Caracterización Espectroscópica de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	55
IV.II.V Caracterización dieléctrica.....	56
IV.III Estudio del ión Nd^{3+} dentro de la estructura del YIG.....	61
IV.III.I. Caracterización cristalográfica.....	61
IV.III.II. Caracterización magnética.....	67
IV.III.III. Caracterización morfológica.....	72
IV.III.IV Caracterización Espectroscópica de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	73
IV.III.V Caracterización dieléctrica.....	77
IV.IV. Estudio de los iones Nd^{3+} y Bi^{3+} dentro de la estructura del YIG.....	82
IV.IV.I. Caracterización cristalográfica.....	82
IV.IV.II. Caracterización magnética.....	86
IV.IV.III. Caracterización morfológica.....	89
IV.IV.IV Caracterización Espectroscópica de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	90
IV.VI.V. Caracterización dieléctrica.....	91
CONCLUSIONES.....	95
BIBLIOGRAFÍA.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Movimiento orbital y de espín de los electrones.....	10
Figura 2.2. Tipos de intercambio electrónico.	11
Figura 2.3. Representación del efecto Jahn-Teller.....	12
Figura 2.4. Interacciones de súper intercambio Fe^{3+} -O- Fe^{3+}	12
Figura 2.5. Representación del Ciclo de histéresis	16
Figura 2.6. Celda unidad YIG	17
Figura 2.7. Estructura cristalina del $Y_3Fe_5O_{12}$	20
Figura 2.8. No reciprocidad para el aislamiento de señales.....	24
Figura 2.9. Filtro óptico microondas.....	25
Figura 2.10. Aislador y circulador de unión en "Y".	26
Figura 2.11. Atenuadores.	26
Figura 2.12. Desplazador de fase Faraday no recíproco.	27
Figura 3.1. Diagrama general experimental.....	30
Figura 3.2. Etapas diagrama experimental.	32
Figura 3.3. Molino de alta energía	32
Figura 3.4. Horno tubular Linderg/Blue.....	33
Figura 3.5. Prensa Enerpac.....	34
Figura 3.6. Equipo de análisis Termo gravimétrico.	34
Figura 3.7. Difractómetro de Rayos X.....	35
Figura 3.8. Magnetómetro de muestra vibrante.	36
Figura 3.9. Microscopio Electrónico de Barrido.....	37
Figura 3.10. Espectrofotómetro de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) 37	
Figura 3.11. Espectrofotómetro de fluorescencia.....	38
Figura 3.12. Medidor LCR.	40
Figura 4.1. Difractograma de los polvos de partida.....	41
Figura 4.2. Ciclos de histéresis de Y_2O_3 , Fe_2O_3 y $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$	42
Figura 4.3. Micrografías obtenidas con MEB de mezcla de precursores.....	43
Figura 4.4. Polvos molidos de $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$	43
Figura 4.5. Difractogramas de polvos $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$	44
Figura 4.6. Ciclo de histéresis de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	45
Figura 4.7. Termograma de mezcla de polvos $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$	46
Figura 4.8. Polvos de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	46
Figura 4.9. Difractogramas de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	47
Figura 4.10. Difractogramas de $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$	48
Figura 4.11. Difractogramas de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	48
Figura 4.12. Refinamiento Rietveld de $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$	49
Figura 4.13. Ciclo de histéresis de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	50
Figura 4.14. Ciclo de histéresis de $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$	52
Figura 4.15. Ciclo de histéresis de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	52
Figura 4.16. Micrografía de polvos $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$	54
Figura 4.17. Micrografías de polvos $Y_3Fe_5O_{12}$	54
Figura 4.18. Micrografías de polvos $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$	55
Figura 4.19. Espectro IR de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	56

Figura 4.20	Variación de la ϵ_r de $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$	56
Figura 4.21	Variación de $\tan \delta$ de $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$	57
Figura 4.22	Variación de ϵ_r de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	58
Figura 4.23	Variación $\tan \delta$ de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	59
Figura 4.24	Variación de resistividad (ρ) $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$	60
Figura 4.25	Variación de (ρ) de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	60
Figura 4.26	Mezclas de polvos de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	61
Figura 4.27	Difractogramas de mezcla de polvos precursores.....	62
Figura 4.28	Micrografías de mezcla de polvos.....	62
Figura 4.29	Ciclo de histéresis de mezcla de polvos precursores.....	63
Figura 4.30	Termograma de mezcla de polvos precursores.....	64
Figura 4.31	Tratamiento térmico de $Nd_{1.5}Y_{1.5}Fe_5O_{12}$	65
Figura 4.32	Aspecto de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	65
Figura 4.33	Difractogramas de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	66
Figura 4.34	Refinamiento Rietveld $Nd_2YFe_5O_{12}$ y $NdY_2Fe_5O_{12}$	66
Figura 4.35	Ciclos de histéresis de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	68
Figura 4.36	Ciclos de histéresis de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	68
Figura 4.37	Variación de valores de M_s y H_c de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	69
Figura 4.38	Temperatura vs magnetización de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	71
Figura 4.39	Variación de la T_c de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	71
Figura 4.40	Micrografía de polvos $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	73
Figura 4.41	Espectro IR de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	74
Figura 4.42	Espectro de Reflectancia difusa de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	74
Figura 4.43	Espectro de fluorescencia de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	75
Figura 4.44	Variación de ϵ_r de compactos $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	77
Figura 4.45	Variación de ϵ_r de compactos $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	78
Figura 4.46	Variación de $\tan \delta$ de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	79
Figura 4.47	Variación de $\tan \delta$ de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	80
Figura 4.48	Variación de ρ de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	81
Figura 4.49	Ampliación de ρ frecuencias de MHz de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	81
Figura 4.50	Difractogramas de $Nd_xY_{2.2-x}Bi_{0.8}Fe_5O_{12}$	83
Figura 4.51	Ciclo de histéresis de $Bi_{0.8}Y_{2.2-x}Nd_xFe_5O_{12}$	83
Figura 4.52	Difractogramas de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	84
Figura 4.53	Refinamiento Rietveld de $Bi_{0.8}Nd_{1.2}YFe_5O_{12}$	85
Figura 4.54	Ciclos de histéresis de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	87
Figura 4.55	Variación de M_s y H_c de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	87
Figura 4.56	Temperatura de Curie $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	89
Figura 4.57	Variación de la T_c de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	89
Figura 4.58	Micrografía de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	90
Figura 4.59	Espectro IR de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	91
Figura 4.60	Variación de ϵ_r de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	92
Figura 4.61	Variación de $\tan \delta$ de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	93
Figura 4.62	Variación de la ϵ_r y $\tan \delta$ de $Bi_{0.8}Nd_{1.2}YFe_5O_{12}$	93
Figura 4.63	Variación de la Resistividad de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Clasificación de los materiales magnéticos.	13
Tabla II. Distancias interiónicas en el YIG.	18
Tabla III. Ángulos interatómicos enlaces en YIG.	18
Tabla IV. Localización de cationes en YIG.	19
Tabla V. Parámetro de red YIG.	21
Tabla VI. Métodos síntesis de Cerámicos.	28
Tabla VII. Características de los polvos precursores.	31
Tabla VIII. Refinamiento Rietveld $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$	49
Tabla IX. Valores Magnéticos de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	53
Tabla X. Parámetros de refinamiento Rietveld de $Y_{3-x}Nd_xFe_5O_{12}$	67
Tabla XI. Variación de M_s , M_r y H_c de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	70
Tabla XII. Band gap óptico de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	76
Tabla XIII. Refinamiento Rietveld para $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	86
Tabla XIV. Variación de M_s , H_c y M_r de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$	87

RESUMEN

La ferrita tipo granate, con fórmula $\{Y_{3^{3+}}\}^c[Fe_{2^{3+}}]^a(Fe_{3^{3+}})^dO_{12}$, es utilizada para la fabricación diversos dispositivos para sistemas de comunicación tales como: telefonía celular, antenas, radares, láseres, condensadores, osciladores y dispositivos que operan en frecuencias de GHz. En este trabajo de tesis, se analiza sistemáticamente el efecto de la introducción de cationes trivalentes, $R = Ce^{3+}$, Nd^{3+} y Bi^{3+} , en $R_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$, sobre su estructura y propiedades, cuando es sintetizada mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, como método de síntesis.

A partir de una mezcla estequiométrica de polvos sometidos a molienda de alta energía durante 5 horas y posterior metalurgia de polvos, se fabricaron compactos aplicando 900 MPa de presión y sinterización a temperaturas entre 100 y 1400 °C. Los patrones de difracción de Rayos X de todas las muestras confirman la formación de la fase $YFeO_3$, después de ser sometido el polvo molido a un tratamiento térmico.

Para la muestra $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$, tratada térmicamente a 1000 °C, se determinó mediante refinamiento Rietveld de los difractogramas, que se obtuvo 92.7 % de la fase granate y 7.3 % de CeO_2 , mientras que la muestra tratada a 1400 °C se obtuvo 99 %, con respecto a la muestra $Nd_2YFe_5O_{12}$ se cuantificó 93 % de fase YIG y 89 % para $Nd_{1.2}Bi_{0.8}YFe_5O_{12}$. Por otra parte, la magnetización de saturación (M_s) para $Y_{2.8}Ce_{0.2}Fe_5O_{12}$ tratada a 1400 °C fue de 27.3 emu/g con una coercitividad de 9.4 Oe, mientras que para $Nd_{0.3}Y_{2.7}Fe_5O_{12}$ la M_s fue de 27.9 emu/g, con H_c de 23.2 Oe y, para $Nd_{0.3}Bi_{0.8}Y_{1.9}Fe_5O_{12}$ de 23.7 emu/g con H_c de 21.5 Oe a 18 kOe.

Se analizó el comportamiento dieléctrico de la muestra $Y_{2.8}Ce_{0.2}Fe_5O_{12}$ tratada a 1400 °C, obteniendo un valor de permitividad relativa (ϵ_r) a 100 Hz de 25.2 y a 5 MHz de 14.5, con pérdidas dieléctricas de 0.05 a 0.002, respectivamente. Del mismo modo para la muestra $Nd_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ su ϵ_r a 100 Hz fue de 39 y a 5 MHz de 10.4, con pérdidas dieléctricas de 1.96 a 0.004 y para la muestra $Nd_{0.9}Bi_{0.8}Y_{1.9}Fe_5O_{12}$ ϵ_r a 100 Hz fue de 35.8, a 5 MHz de 15 y $\tan \delta$ de 0.87 a 0.03.

Finalmente se observó que las muestras $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) absorben la luz visible acorde con la función de re-emisión de Kubelka-Munk con banda prohibida de 1.9 a 2.7 eV a longitud de onda de 605 nm asociado a la presencia de Neodimio debido a la formación de pares electrón hueco y fluorescencia

ABSTRACT

The garnet type ferrite with formula $\{Y_{3^{3+}}\}^c[Fe_{2^{3+}}]^a(Fe_{3^{3+}})^dO_{12}$ is used for the manufacture of cellular telephony, antennas, radars, lasers, capacitors, oscillators and devices that operate in the GHz frequencies. In this work, the effect of the introduction of the ions $R=Ce^{3+}$, Nd^{3+} and Bi^{3+} in the $R_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$, was systematically analyzed in structure and properties through high energy milling assisted with treated thermally as a method of synthesis.

From a stoichiometric mixture of powders subjected to high energy milling for five hours, which were compacted by applying 900 MPa of pressure. The result of the X-ray diffraction patterns shown the formation of $(YFeO_3)$ being required a subsequent heat treatment.

For sample $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$ treated thermally at 1000 °C, 92.7 % of the garnet type phase was obtained and 7.3 % of CeO_2 , while the sample treated at 1400 °C 99 % was obtained; with respect to the samples $YNd_2Fe_5O_{12}$, 93 % was YIG phase and 89 % for $Nd_{1.2}Bi_{0.8}YFe_5O_{12}$. On the other hand, the saturation magnetization response (M_s) for $Y_{2.8}Ce_{0.2}Fe_5O_{12}$ treated at 1400 °C was 27.3 emu/g with coercivity of 9.4 Oe, for $Y_{2.7}Nd_{0.3}Fe_5O_{12}$ the M_s was 27.9 emu/g, with H_c of 23.2 Oe y for $Nd_{0.3}Bi_{0.8}Y_{1.9}Fe_5O_{12}$ of 23.6 with H_c from 21.5 Oe to 18 kOe.

The dielectric behavior of the sample $Y_{2.8}Ce_{0.2}Fe_5O_{12}$ treated at 1400 °C with relative permittivity value (ϵ_r) at 100 Hz was 25.2 and at 5 MHz of 14.5, with dielectric losses from 0.05 to 0.002. Similarly for the sample $Y_{2.5}Nd_{0.5}Fe_5O_{12}$ ϵ_r at 100 Hz was 39 and 5 MHz of 10.4, with $\tan \delta$ from 1.96 to 0.004 and for the sample $Nd_{0.9}Bi_{0.8}Y_{1.3}Fe_5O_{12}$ ϵ_r at 100 Hz was 35.8, at 5 MHz of 15 and $\tan \delta$ from 0.87 to 0.03.

Finally, was observed that the samples of $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) absorbed visible light in accordance with the Kubelka-Munk re-emission function with band gap from 1.9 to 2.7 eV at wavelength of 605 nm, which are associated with the presence of Neodymium due to the formation of hollow electron pairs and fluorescence.

Capítulo I . INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de nuevas fuentes de energía económica y mejorar la eficiencia de procesos industriales para el desarrollo de materiales avanzados, en la década de los 50's, el desarrollo de ferritas de hierro itrio tuvo gran impacto; ya que estos materiales son cerámicos magnéticos, utilizados en la fabricación de tarjetas de crédito, telefonía celular, antenas, radares, láseres, condensadores, osciladores, guías de onda, aisladores ópticos, cambiadores de fase, entre otros, los cuales utilizan campos magnéticos para funcionar y trabajan en frecuencias de microondas (GHz) [1].

Actualmente las ferritas con estructura tipo granate de hierro itrio ($Y_3Fe_5O_{12}$) siguen siendo estudiados debido a sus propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas, presentan alta resistividad eléctrica y mínimas pérdidas energéticas a altas frecuencias, por ello en este trabajo nos enfocaremos a estudiar los efectos de la microestructura debido a la introducción de iones dopantes sobre las propiedades del YIG.

El YIG con fórmula química $\{Y_3^{3+}\}^c[Fe_2^{3+}]^a(Fe_3^{3+})^dO_{12}$, pertenece al grupo espacial $Ia3d(O_h^{10})$, con red cúbica, centrada en el cuerpo. Su arreglo en la celda unidad contiene ocho fórmulas unidad con 160 átomos en su interior y parámetro de red $a=12.376\text{Å}$. El $Y_3Fe_5O_{12}$ está constituido de aniones O^{2-} , que forman $16_{[a]}$ octaedros, $24_{(d)}$ tetraedros y $24_{\{c\}}$ dodecaedros, en cuyos huecos se posicionan los cationes Y^{3+} y Fe^{3+} , siendo los iones Y^{3+} o algún elemento de tierras raras los que ocupan sitios dodecaédricos [2].

Existen diferentes métodos de obtención de las ferritas tipo granate, tales como: co-precipitación, sol-gel, síntesis hidrotermal, entre otras. Como ejemplo, la síntesis mediante reacción en estado sólido, es un método que parte de óxidos precursores aplicando tratamientos térmicos a temperatura mayor de 1350 °C , lo que genera crecimiento de grano y fases no deseadas [3]. Otra alternativa es la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, método empleado para la síntesis de polvos cerámicos, con evidente ahorro energético y alta pureza, atribuido a la reacción de sistemas multicomponentes [4].

La tecnología actual requiere reducir el tamaño de los dispositivos, aumentar su velocidad y capacidad de transmisión en frecuencias mayores a 10 GHz, frecuencias en las que funcionan los sistemas de telecomunicaciones, por ello es necesario mejorar los procesos de fabricación de los materiales e innovar métodos de diseño para obtener alto factor de calidad y pureza, que posibiliten la miniaturización con menos dispositivos externos [1].

El comportamiento del $Y_3Fe_5O_{12}$ a frecuencias de microondas en presencia de un campo magnético externo se puede explicar analizando el momento angular (spin), el momento dipolar magnético y el campo magnético intrínseco debido al giro de los electrones, considerando que el origen del magnetismo se debe a los movimientos orbitales y

angular (spin) de los electrones y de la interacción de los mismos. Adicionalmente la permitividad dieléctrica del $Y_3Fe_5O_{12}$ permite transportar ondas electromagnéticas debido a la reflexión interna total de la interface aire – dieléctrico [3].

En este trabajo se propone el dopaje del $Y_3Fe_5O_{12}$ con diferentes cationes, con la finalidad de modular sus propiedades e incrementar sus aplicaciones tecnológicas, además de contribuir en la disminución de la temperatura de sinterización (low temperature co-fired ceramic, LTCC) para fabricar cerámicos tratados a baja temperatura [5].

Con el fin de evaluar el efecto del dopaje en las propiedades finales del $Y_3Fe_5O_{12}$ se describe el estudio de la respuesta magnética y dieléctrica como resultado del arreglo estructural y de la introducción de iones dopantes obtenidos mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

Este trabajo de tesis está dividido en cuatro capítulos, donde en el primer capítulo se describe de forma general la ferrita tipo granate, los antecedentes teóricos contienen una revisión del estado del arte actual, para con ello plantear la justificación del trabajo y la formulación de los objetivos.

En el segundo capítulo se presentan los conceptos teóricos, características, propiedades y aplicaciones de las ferritas tipo granate. También se hace referencia a los métodos de síntesis para la obtención del $Y_3Fe_5O_{12}$, así como la descripción de la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico como método de síntesis utilizado en este trabajo.

El tercer capítulo corresponde al desarrollo experimental, en él se hace mención de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo y las condiciones en que se llevan a cabo para el logro de los objetivos planteados.

En el capítulo cuatro se analiza y discute con ayuda de figuras, tablas y gráficos el detalle de los resultados obtenidos. Finalmente se presentan las conclusiones a las que se llegaron.

I.I. Antecedentes

Las ferritas con estructura cristalina tipo granate ($Y_3Fe_5O_{12}$) son materiales para aplicaciones de dispositivos que trabajan en frecuencias de Giga Hertz, debido a sus propiedades electro y opto magnéticas [1].

Considerando las propiedades que presenta el $Y_3Fe_5O_{12}$, y debido a la demanda de dispositivos más rápidos, eficientes, económicos y versátiles, hay un gran número de grupos de investigación enfocados en la mejora de las propiedades dieléctricas, magnéticas y ópticas del YIG [6-10]. Tal es el caso de Mergen [4] quien sintetizó $Y_3Fe_5O_{12}$ mediante mecano síntesis asistida con tratamiento térmico a 1425 °C durante 10 h, reporta valores de $\epsilon_r=125-575$ en frecuencias de 10^4-10^6 Hz, así como valores de $\tan \delta$ de 0.5-2.5 a 10 kHz y $\tan \delta$ de 0.6-0.7 a 1 MHz, afirma que con el incremento de la temperatura 25-200 °C tanto ϵ_r como las pérdidas energéticas aumentan. Si bien los resultados obtenidos son buenos, siempre existe la posibilidad de mejorar o modificar las propiedades del YIG, para ello se ha recurrido a:

- ❖ El dopaje en posiciones intersticiales, las cuales pueden ser sustituyendo al Y^{3+} en posiciones dodecaédricas, o al Fe^{3+} en posiciones octaédricas y tetraédricas.
- ❖ Innovar métodos de síntesis, tal es el caso de la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, este método promueve distorsiones en la estructura cristalina con modificación de las propiedades de los materiales sintetizados.

El interés científico por la banda de microondas recibió un importante impulso durante la Segunda Guerra Mundial, mostrando alta eficiencia en el desarrollo de radares, asociado a la invención del magnetrón y el klystron como osciladores de microondas. La importancia de la sustitución catiónica radica en la modificación de los valores de magnetización del YIG, así como en la respuesta dieléctrica, óptica y magneto dieléctrica para aplicaciones específicas, por ello diversos grupos de investigación se han enfocado en el desarrollo de materiales que tengan respuesta óptima en el rango de banda S a W (2-100 GHz).

De tal modo que la sustitución ha sido estudiada exhaustivamente desde 1960 con la finalidad de mejorar las propiedades del YIG con mínimos niveles de pérdidas en absorción resonante, lo que se traduce en pequeño amortiguamiento para las excitaciones magnéticas en frecuencias de microondas. En base a la revisión bibliográfica, se encuentran desde reportes para la obtención del $Y_3Fe_5O_{12}$, dopaje con diversos elementos lantánidos, también granates de Aluminio Itrio o YAG, acerca de granates de Galio Gadolinio o GGG, hasta películas, nano estructuras y compósitos. A continuación mencionaré algunos estudios del *estado del arte* actual que reportan el uso de diversos métodos de síntesis y la adición de elementos dopantes en la estructura del $Y_3Fe_5O_{12}$, así como su efecto sobre sus propiedades y estructura. Dicha modificación de las propiedades está relacionada con el orden y magnitud de los momentos magnéticos de los cationes sustituyentes, su ubicación en posiciones intersticiales, la interacción con los aniones que lo rodean, el tamaño de radio iónico, configuración electrónica, entre

otras variantes. Iniciamos con la introducción de iones Al^{3+} o Ga^{3+} en sitios tetraédricos del $\text{Fe}^{3+}_{(d)}$ observando disminución de los valores magnéticos [6, 7]. Otros estudios incluyen la introducción de iones como Bi^{3+} y Ce^{3+} por Y^{3+} en el YIG para obtener mejor respuesta magneto-óptica [8, 9], también reportan la reducción de la anisotropía magnética al introducir iones de Co^{3+} , e incluso incremento en la magnetización se han logrado con la introducción de iones In^{3+} o Sc^{3+} en sitios octaédricos_(a). Resalta la introducción de iones de Zn^{2+} que presentan incremento en la magnetización de saturación (M_s), sin embargo disminuye la Temperatura de Curie (T_c), diversos autores coinciden en que la sustitución con iones diamagnéticos mejoran los valores magnéticos, pero este aumento se acompaña con disminución de la temperatura de Curie [10, 11].

Al respecto, en la literatura se encuentra una cantidad importante de reportes que describen el efecto del dopaje del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sobre sus propiedades al doparlo con diferentes iones tal como Mn^{3+} [12], In^{3+} [13], Bi^{3+} [14], La^{3+} [15, 16], Ti^{4+} [17] y Ce^{3+} [18], Gd^{3+} [19], Nd^{3+} [20] entre otros. En este sentido, diversos autores reportan el dopaje con elementos lantánidos en posiciones ocupadas por el Y^{3+} y la introducción de metales de transición en posiciones del Fe^{3+} . En el caso de los granates sustituidos con iones Mn^{3+} por iones de Fe^{3+} en sitios octaédricos, los autores reportan mejora de las propiedades electromagnéticas del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ asociada a la compensación de los efectos de magneto estricción (λ_{111}) producida por esfuerzos externos y aumento de las relaciones de remanencia como consecuencia de la disminución de los esfuerzos internos. Ha llamado la atención los resultados reportados por Wang y col. [12] quienes adicionaron iones de Mn^{3+} en el sistema $\text{Y}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{4.85-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.1$, $\Delta x = 0.02$) con valores promedio de magnetización de 29.5 emu/g para la muestra $x=0.08$, adicionalmente analizaron la respuesta dieléctrica, observan mínima variación de la constante dieléctrica entre $\epsilon_r = 14.2 - 14.5$, sin embargo obtuvieron pequeñas pérdidas dieléctricas hasta 1.5×10^{-4} con valores de coercitividad de 36 Oe, atribuido a cambios en el mecanismo de relajación de polarización dieléctrica, debido a la relajación electrón-hueco ($\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ y $\text{O}^{2-} + 2h = \text{O}$), dando como resultado, pérdida de oxígeno a temperaturas de sinterización mayores a 1300 °C asociado al estado de oxidación de los iones manganeso.

Por otra parte la síntesis de YIG con iones diamagnéticos de La^{3+} (1.06 Å) fue estudiada por Nimbore y su equipo de trabajo [15] afirman que sustituye al Fe^{3+} (0.67 Å) en $\text{Y}_3\text{La}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$), emplearon como método de síntesis la reacción en estado sólido, reportan disminución de M_s de 39.55-32.14 emu/g y T_c de 277-187 °C, para la muestra sin dopar y para la muestra con $x=0.5$, analizaron la respuesta dieléctrica de temperatura ambiente a 425 °C, a frecuencia de 110 Hz y a un campo de 0.5 Oe.

Con respecto a la influencia del método de síntesis, Cheng y col. [16] sintetizaron $\text{Y}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$, $\Delta x = 0.2$) mediante sol-gel con tratamiento térmico entre 750 y 1100 °C. Los autores afirman que los iones de La^{3+} ocupan posiciones dodecaédricas, siendo la muestra con concentración de $x=0.2$ la óptima con valores de $M_s = 30.97$ y 24 emu/g para $x=0.8$ asociado la obtención de nano partículas de 60 nm con disminución de los dominios magnéticos atribuido al mono dominio.

Cabe mencionar que el gadolinio posee un incomparable efecto magnetocalórico, por ello también se ha estudiado la introducción de iones lantánidos de Gd^{3+} sustituyendo al Y^{3+} en sitios dodecaédricos del $Y_3Fe_5O_{12}$.

Es el granate de Galio Gadolinio (GGG) en forma de películas delgadas un material ampliamente estudiado debido a sus propiedades ópticas como resultado de la transferencia de energía de microondas absorbida por el spin magnético de los iones de Gadolinio hacia la estructura en forma de vibraciones y calor.

De forma general se ha observado que la introducción de iones de elementos lantánidos en el $Y_3Fe_5O_{12}$ incrementa el ángulo de rotación de Faraday pero se producen pérdidas magnéticas en la zona de resonancia como resultado de la absorción electromagnética, con variación de la temperatura de Curie, por ello se considera a los elementos de tierras raras como iones de relajación rápida, como ejemplo tenemos al Gd^{3+} cuya introducción en el YIG presenta un valle en la pendiente de la curva de magnetización, entre la temperatura de compensación de 22 °C y la de Curie 70 °C.

Por ello el grupo de trabajo de Cheng y col. [2] se enfocaron en evaluar el efecto de iones, Gd^{3+} (0.995 Å y 7.94 μ_B), Dy^{3+} (0.908 Å y 10.6 μ_B), Nd^{3+} (1.109 Å y 3.62 μ_B), Sm^{3+} (0.964 Å y 0.84 μ_B) y La^{3+} (1.061 Å y 0 μ_B), afirman que el máximo nivel de dopaje es $x = 3.0$ para Gd^{3+} , 2.2 para Dy^{3+} , 2.0 para Nd^{3+} , 3.0 para Sm^{3+} y 0.8 para La^{3+} . Observan que la introducción de iones de Nd^{3+} en el YIG presenta cambios mínimos en el comportamiento magnético, y el aumento de la M_s es atribuido al efecto de spin superficial (relación superficie-volumen).

Poco después Arun y col. [20] también empleando sol-gel/auto-combustión, reportan el efecto del Nd^{3+} en la estructura del YIG, observaron que la fase ortoferrita es predominante para concentraciones de $x > 1$ y en concentraciones mayores a 1.5 no hay presencia de la estructura tipo granate, resultados similares fueron reportados por Rang Umm y col. [21] quienes introdujeron iones de La^{3+} , Nd^{3+} y Gd^{3+} en el YIG mediante sol-gel, obtuvieron la fase granate en $NdY_2Fe_5O_{12}$ con M_s de 34 emu/g, mientras para $La_{0.75}Y_{2.25}Fe_5O_{12}$ y $GdY_2Fe_5O_{12}$, 22 y 27 emu/g, respectivamente.

Con base a lo anterior, se evidencia que sintetizar $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ en concentraciones de $x > 1$ y obtener alta pureza sólo es posible en forma de películas delgadas, asociado al límite de solubilidad del YIG, cuya estructura es altamente simétrica, pero con altas concentraciones de iones dopantes, la deformación en la red es tan grande que simplemente la estructura tipo granate no cristaliza.

La utilidad de las propiedades electromagnéticas del $Y_3Fe_5O_{12}$ ha propiciado el desarrollo de la fabricación de películas delgadas, que representa una novedosa alternativa para la obtención de materiales cerámicos avanzados, en este sentido diversos autores afirman que las películas de YIG mejoran la transparencia magnetoóptica atribuido al tan pequeño tamaño de partícula, sin embargo requiere controlar el espesor que afecta el rendimiento (ruido eléctrico, conducción y pérdidas por radiación), adicionalmente se requiere optimizar sustratos y equipos sofisticados que tienen alto costo.

Por ello se han implementado diversos métodos físicos y químicos de deposición, por mencionar algunos: Depósito por láser pulsado, depósito por rotación, Spin coating deposition, dip coating (por inmersión), Epitaxia en fase líquida LPE, Chemical vapor deposition CVD, Depósito químico por vapores metal orgánicos MOCV, RF sputtering, Pirolisis térmica de spray y Pirolisis de spray asistida por plasma acoplado inductivamente.

En relación a lo anterior, Fratello y col. [22] mediante epitaxia en fase líquida (LPE) a 900 °C fabricaron películas de $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, reportan parámetros de red de 12.596 Å, T_c de 294 °C y M_s de 30 emu/g, posteriormente Kumori y col. [23], reportan la síntesis de $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mediante LPE en $\text{Sm}_3(\text{ScGa})_5\text{O}_{12}$, evaluaron estructura cristalina y concluyen que el Nd^{3+} se coordina con ocho átomos de oxígeno en sitios dodecaédricos.

Continuando el estudio de las propiedades electromagnéticas del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Sadhana y col. [24] sintetizaron mediante método microondas/hidrotermal $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) evaluaron la respuesta de los materiales obtenidos en el rango de frecuencias de 1–50 GHz. Observan disminución sistemática de la permitividad eléctrica de 9.5 a 5.5 y saturación magnética de 31-18 emu/g conforme aumenta el nivel de dopaje, así como incremento de las pérdidas energéticas de 1 a 4.5, atribuido al aumento de la anisotropía magnetocristalina, que da como resultado que la frecuencia de resonancia ferromagnética (FMR) del material le permita operar a frecuencias de banda K (18-26 GHz).

En la última década la inserción de iones Bi^{3+} en el $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ es ampliamente estudiada por Wu y col. [25] quienes sintetizaron por co-precipitación $\text{Bi}_{1.8}\text{Y}_{1.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, evaluaron el efecto de diversos surfactantes con la finalidad de reducir el tamaño de partícula y mejorar su dispersión. Obtuvieron partículas con tamaños entre 40 y 100 nm, reportan M_s de 12.35 a 19.7 emu/g; observan incremento de los valores de magnetización conforme disminuye el tamaño de partícula. Adicionalmente las propiedades magneto ópticas fueron evaluadas mediante rotación de Faraday a una longitud de 650 nm, obteniendo valores de 1.21 hasta 1.83 ($\Theta F/\alpha$) y de 4.96 hasta 6.11 ΘF ($^\circ/\text{cm}$); así como coeficiente de absorción de 4.1 hasta 3.34 α/cm , atribuido al pequeño tamaño de las partículas.

En trabajos recientes el grupo de Niyafar y col. [26] reportaron el sistema $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ en concentraciones de $0 \leq x \leq 0.4$ y $\Delta x = 0.1$, empleando sol-gel como método de síntesis. Reportan tamaño de partícula promedio de 25-32 nm, con parámetros de red de 12.203 a 12.365 Å. Observan variación en la respuesta magnética de 27-24 emu/g, asociado al incremento de las interacciones de súper intercambio y distorsiones de red, afirman que el acoplamiento orbital-espín es atribuido al efecto de la hibridación de los orbitales 6p del Bi^{3+} en la banda de conducción con los 3d del $\text{Fe}_{(d)}^{3+}$.

En el mismo contexto Dong y col. [27] sintetizaron $\text{Gd}_x\text{Bi}_{1.0}\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) mediante sol-gel, reportan reducción en los valores de magnetización de 23.5 a 16.5 emu/g, así como disminución de la temperatura de sinterización conforme incrementa el dopaje.

Para las muestras tratadas térmicamente a 850 °C durante 3 horas, obtuvieron partículas 43.3 a 50 nm, observan que algunos iones Gd^{3+} se sitúan en los límites de grano obstaculizando su crecimiento. El efecto de los dispersantes y la temperatura de sinterización son variables significativas, ya que hay reportes que afirman que con el aumento de la temperatura de sinterización, la respuesta magnética y el tamaño de cristalita disminuye.

Tal es el caso del grupo de trabajo de Song y col. [28] quienes sintetizaron $YBi_2Fe_5O_{12}$ a 1350 °C mediante ruta del estado de sólido adicionando PVA, reportan M_s de 27 emu/g, $a=12.389$ Å y densidad de 5.07 g/cm³.

El estudio de las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas en el rango de temperatura de -140 a 300 °C en frecuencias de 10 Hz a 1 MHz del $Y_{3.0-x}Bi_xFe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $\Delta x=0.5$) fue reportado por Wu y col. [29] sintetizaron por ruta del estado sólido a 1350, 1100, y 1000 °C durante 3 horas, reportan incremento de la constante dieléctrica de 10 hasta 10³ a 1 kHz a temperatura ambiente, acompañado de una disminución los valores de M_s de 26.0 a 21.08 emu/g. Asocian el incremento de la T_c de 553-583 K y constante de red ($a=12.374$, 12.418 y 12.441 Å) a la desviación de los iones de Fe^{3+} del eje de fácil magnetización <111> con incremento de las interacciones de súper intercambio del enlace $Fe^{3+}_{(a)}-O-Fe^{3+}_{(d)}$.

Son de tanta importancia tecnológica las propiedades magneto dieléctricas del YIG que su estudio continua, es así como Jia y col. [5] sintetizaron $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$, $\Delta x=0.1$) a 950 °C durante 3 h, obtuvieron ancho de línea de resonancia ferromagnética (RFM) ΔH de 254.5 Oe en banda X (8-12 GHz), densidad 5.75 g/cm³, $a=12.43$ Å, $D_m=2.1$ μm, $H_c=41$ Oe y M_s de 15.25 emu/g para la muestra $x=0.9$. En el mismo sentido Duran y col. [30] sintetizaron $Y_2BiFe_5O_{12}$ por sol gel a 1400 °C durante 4 horas, reportan valores a temperatura ambiente de $\epsilon=1.92$ y $\tan \delta =0.17$ para 1 kHz con disminución conforme aumenta la frecuencia.

Otro factor a considerar en el funcionamiento de los dispositivos es la temperatura ya que se requiere un equilibrio entre la velocidad con la que se genera el calor y la velocidad con la que este se disipa ante un campo eléctrico, debido a que el aumento de temperatura provoca aumento de la conductividad eléctrica y en consecuencia la ruptura dieléctrica, por lo anterior se hace necesario el análisis de las propiedades dieléctricas en función de la temperatura, siendo Zhao y col. [31] quienes analizaron $Y_3Fe_5O_{12}$ y $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$) en un rango de temperatura de -30 a 180 °C y frecuencias de 1 a 200 kHz reportan valores de ϵ_r de 30-55 y $\tan \delta$ de 2.5 a 80 kHz.

La importancia de la sustitución con iones Ce^{3+} es su respuesta magneto-óptica, asociado a su configuración electrónica ($[Xe] 4f^1 5d^0$), sin embargo es difícil introducirlo en la estructura del granate en sitios dodecaédricos, ya que tiende a oxidarse a Ce^{4+} formando CeO_2 que disminuye las respuesta magnética [32, 33] y la baja solubilidad del Ce^{3+} en el $Y_3Fe_5O_{12}$ reportado por Xu y col. que es de 0.1 mediante sol-gel, [34] resultado acorde con Ibrahim y col. [35] quienes adicionaron concentraciones hasta $x=0.3$, siendo

el equipo de trabajo de Fengbing [36] quienes concluyen que $x=0.25$ es la óptima concentración asociado a la presencia de la fase CeO_2 .

Finalmente Yarici y col. [37] sintetizaron por vía sol-gel $\text{Y}_{2.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}$, afirman que la temperatura de tratamiento térmico incrementa el tamaño de cristal y la oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+} .

Son numerosos los trabajos enfocados en el dopaje del YIG, con variantes tanto en el método de síntesis y temperatura de tratamiento térmico, para evaluar el límite de solubilidad de los dopantes en la estructura cristalina, propiedades magnéticas, dieléctricas, magneto-ópticas, así como la influencia de los surfactantes, entre otros parámetros, donde se reportan cambios significativos tanto en $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sin dopar como en muestras dopadas para el desarrollo de materiales compuestos, pero aún queda mucho por investigar para evaluar el efecto de la absorción electromagnética en frecuencias de microondas y las aplicaciones prácticas, lo que pone de manifiesto la importancia de la continuidad en el estudio del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

De forma general, se tiene como objetivo primordial, modular las propiedades magnéticas y dieléctricas del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ a través del dopaje, modificando el nivel y tipo de elemento dopante, empleando como método de síntesis la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

I.II. Justificación

La ferrita de hierro-ytrio con estructura cristalina tipo granate $Y_3Fe_5O_{12}$ o YIG, es un óxido magnético de baja conductividad eléctrica con pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$ del orden de 10^{-4}), por ello es utilizado en aplicaciones de dispositivos de comunicación que trabajan en frecuencias de Giga Hertz.

El YIG puro por ser un material magnético, presenta valores de magnetización promedio de 26 emu/g, temperatura de Curie de 560 K, eje de fácil magnetización $\langle 111 \rangle$, constante de anisotropía magneto cristalina $k_1 = -5 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ proveniente de los iones de Fe^{3+} y constantes de magneto estricción $\lambda_{100} = -1.4 \times 10^{-6}$ y $\lambda_{111} = -2.4 \times 10^{-6}$.

Cabe mencionar que el $Y_3Fe_5O_{12}$ se caracteriza por transportar ondas electromagnéticas, ya que presenta relajación transversal de la magnetización (materiales magnéticos), asociada a efectos disipativos, considera el acoplamiento del momento magnético (m) con la dirección del campo magnético constante (H), en frecuencia de microondas perpendicular al campo H , oscilando armónicamente con frecuencia de resonancia (ω_r), que se refleja en la absorción de la potencia del campo de microondas (h_x) conocido como efecto de Resonancia Ferromagnética RFM. Adicionalmente tiene la habilidad de rotar el plano de polarización de la luz en microondas que lo atraviesa cuando se le aplica un campo magnético paralelo a la dirección de propagación, que es su efecto magneto óptico principal, siendo la sustitución de elementos lantánidos en el YIG responsable del incremento del ángulo de Rotación de Faraday.

Otro factor a considerar son sus propiedades dieléctricas, ya que el $Y_3Fe_5O_{12}$ es conocido por ser aislante con alta resistividad eléctrica $\rho = 10^{10} \Omega m$ a temperatura ambiente y pérdidas mínimas por disipación cuando es expuesto a un campo eléctrico externo debido a la formación de dipolos dieléctricos inducidos con desplazamiento de la densidad electrónica.

Con la finalidad de mejorar la polarización, se propone distorsionar la estructura cristalina por sustitución catiónica de iones de mayor radio iónico, induciéndola por los electrones de los orbitales híbridos s-p del Ce y Nd^{3+} ($[Xe]4f^16s^2$), de los iones Bi^{3+} localizados en sitios dodecaédricos que pueden sufrir hibridación $s^2 \rightarrow sp$ ($[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$).

Hay reportes que analizan la dependencia magnética de la constante dieléctrica y las pérdidas en diferentes frecuencias en el $Y_3Fe_5O_{12}$ asociado a su acoplamiento magneto dieléctrico a temperatura ambiente ya que no remueve el centro de simetría [29].

El $Y_3Fe_5O_{12}$ es un material útil para el desarrollo de dispositivos de comunicación en frecuencias de microondas, especialmente cuando es dopado con cationes aliovalentes, por ello en este trabajo se evalúa la influencia de la introducción de iones Ce^{3+} , Nd^{3+} y Bi^{3+} en la estructura y propiedades del YIG, modificando tiempo de tratamiento,

temperatura y concentración, lo que permite modular sus propiedades magnéticas, dieléctricas y ópticas, mejorando la eficiencia para transferir energía así como disminuir las pérdidas energéticas.

Este trabajo se divide en tres etapas, la etapa I con la introducción en sitios dodecaédricos de iones dopantes Ce^{3+} , la etapa II son iones de Nd^{3+} los que se introducen en la estructura del YIG y la etapa III con la doble sustitución de Nd^{3+} y una concentración fija de Bi^{3+} ($x=0.8$), debido al interés para determinar cómo afecta el momento magnético, la distorsión generada en la red, así como correlacionar la interacción con los aniones sobre la estructura cristalina, propiedades magnéticas y dieléctricas.

Considerando que la sustitución es isovalente, ya que tienen la misma carga eléctrica los iones Y^{3+} , Bi^{3+} y Nd^{3+} , se mantiene la electro neutralidad iónica, evitando la formación de vacancias para compensar las cargas, y como consecuencia la conducción mixta. Sin embargo, es esperable una modificación de la respuesta magnética, dieléctrica y el coeficiente de absorción óptica, asociado con la variación de las interacciones de súper intercambio de las subredes de hierro, longitud del enlace $\text{Fe}_{[a]}-\text{O}-\text{Fe}_{[d]}$, temperatura de Curie (T_c) y la transición de electrones entre orbitales f y d lo cual permite transiciones energéticas en longitudes de onda dentro del espectro de luz visible, posibilitando su aplicación en dispositivos magneto-ópticos.

Finalmente, la sustitución tiene una fuerte influencia no sólo en la temperatura de sinterización sino también en el tamaño de partícula y en la respuesta de absorción de microondas [38] por ello el $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sigue siendo estudiado, ya que ofrece la posibilidad de ser utilizado en filtros de microondas para tecnología de banda 5G y en dispositivos de memoria de alta velocidad [39, 40].

I.III. Objetivos

I.III.I. Objetivo general

Modular las propiedades magnéticas y dieléctricas de la ferrita de hierro e itrio $Y_{3-x}R_xFe_5O_{12}$, al sustituir átomos de Y por $R = Ce^{3+}$, Nd^{3+} y Bi^{3+} , mediante molienda de alta energía con tratamiento térmico.

I.III.II. Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar $Y_{3-x}R_xFe_5O_{12}$, modificando el tipo y la concentración del dopante, mediante molienda de alta energía con tratamiento térmico.
- ❖ Evaluar las propiedades magnéticas, dieléctricas y ópticas de $Y_{3-x}R_xFe_5O_{12}$ con técnicas magnetométricas, de mediciones electrónicas y espectroscópicas.
- ❖ Correlacionar y describir los efectos de los elementos dopantes sobre las propiedades magnéticas, dieléctricas y ópticas del YIG.

Capítulo 2 . MARCO TEÓRICO

II.I. Magnetismo

El origen de la magnetización se atribuye al movimiento de las cargas eléctricas, relacionado al momento angular de los electrones, resultado del giro alrededor del núcleo y a la contribución de los electrones que pertenecen a los átomos que conforman la materia, como se representa en la figura 2.1.

El momento magnético de espín se debe al giro de los electrones sobre su propio eje y el momento magnético del orbital es debido al movimiento del electrón alrededor del núcleo. De tal forma que la interacción de los momentos magnéticos inducidos por los electrones, con un campo magnético externo aplicado, da como resultado las propiedades magnéticas de un material [41].

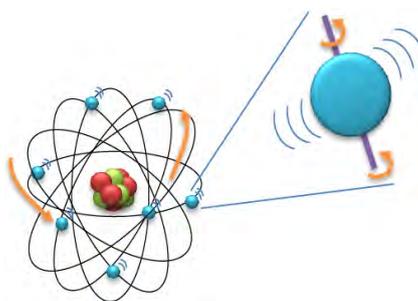


Figura 2.1. Movimiento orbital y de espín de los electrones ^[41]

II.I.I. Materiales magnéticos.

En este apartado se mencionan los aspectos teóricos necesarios para la mejor comprensión del tema, a continuación se mencionan las diferentes interacciones magnéticas que originan las propiedades de los materiales.

❖ Interacciones de intercambio

La selectividad de espín viene de la Mecánica cuántica, los sistemas de partículas de spin (electrones, protones, neutrones y otras más) se describen por medio de funciones de onda antisimétricas; tales partículas se denominan Fermiones pues obedecen a la estadística de Fermi-Dirac.

Un sistema de Fermiones, como los electrones de un átomo, se describe mediante una función de onda antisimétrica y el Principio de Exclusión que afirma que en un átomo multielectrónico, nunca puede existir más de un electrón en cada estado cuántico.

No está permitido que dos electrones tengan la misma función de onda, sino que también sus funciones de onda deben ser suficientemente diferentes como para construir una función de onda total completamente antisimétrica.

Cuando dos átomos están tan próximos que sus nubes electrónicas se comienzan a superponer, los electrones de la región de superposición, para satisfacer el Principio de Pauli se ven obligados a pasar parte del tiempo fuera de sus órbitas originales, en orbitales de mayor energía, esto implica un aumento de la energía del sistema al disminuir la distancia interatómica, que equivale a una fuerza repulsiva [42]. La alineación antiparalela de los espines, permite que un electrón salte al orbital vecino, los espines se distribuyen dejando un orbital vacío, sin embargo para espines paralelos el salto es suprimido por el principio de exclusión de Pauli (figura 2.2).



Figura 2.2. Tipos de intercambio electrónico.

A) Interacción de intercambio simple. B) Salto no permisible [42].

Las funciones de onda electrónica para un sistema interactuante se expresan como combinaciones lineales de las funciones de onda atómica originales, esto se fundamenta en la aproximación Heitler-London, donde la energía total se representa como: $E = E_a + E_b + Q \pm J_{ex}$, donde E_a y E_b son las energías de los electrones **a** y **b**, cuando orbitan separados de sus átomos, Q es la energía de interacción electrostática (coulomb) y J_{ex} es la energía de intercambio. Cuando el electrón del átomo **a** se mueve alrededor del núcleo del átomo **b** y el electrón del átomo **b** orbita alrededor del núcleo del átomo **a**, ellos son indistinguibles excepto por sus espines y su relativa orientación. Paralelos espines tienen $+ J_{ex}$, antiparalelos espines $- J_{ex}$ [43].

❖ Interacción de doble intercambio (dos procesos simultáneos)

El mecanismo de doble intercambio explica la aparición simultánea de ferromagnetismo y conductividad eléctrica en manganitas, donde la correlación de transporte electrónico es a través de los huecos que surgen del intercambio de carga entre iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} , ya que el hueco correspondiente a un ion Mn^{4+} (d^3) debe desplazar un Mn^{3+} (d^4) asociado con acoplamiento de Jahn-Teller (J-T), y el proceso de conducción se produce por medio del orbital p completo del oxígeno. Un electrón se transfiere de un Mn al oxígeno, a la vez que un electrón del Oxígeno se transfiere al otro manganeso, es dependiente del ángulo que forman las uniones Mn-O-Mn, como se representa en la figura 2.3.

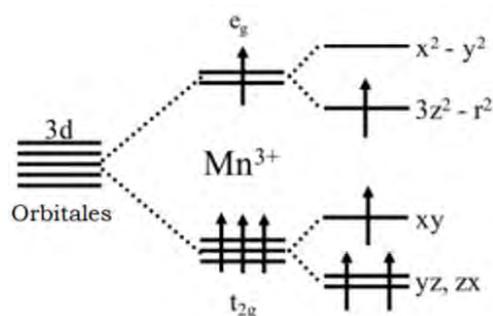


Figura 2.3. Representación del efecto Jahn-Teller.

El orbital d^3 de los iones Mn^{4+} en sitios octaédricos se localizan en una banda $t_{2g} \uparrow$ y el cuarto electrón d en una banda más amplia $e_g \uparrow$, hibridada con el oxígeno, donde, el cuarto electrón d puede saltar de un orbital (núcleo) d^3 a su vecino Mn^{4+} sin cambiar de espín. Entre t_{2g} y $e_g \approx 2$ eV, hay un fuerte acoplamiento de intercambio de acuerdo con las reglas de Hund, la capacidad de saltar aumenta la extensión de la función de onda d y reduce la energía cinética.

Por lo tanto, el ahorro de energía conduce a la alineación ferromagnética de los espines de los iones vecinos. El doble intercambio es ferromagnético ya que la transferencia es cero cuando los iones en sitios adyacentes son anti paralelos, $\theta = \pi$ [44]

❖ Interacción de súper intercambio (M-O-M)

Presentan ordenamiento anti ferromagnético, que consiste en una interacción indirecta entre iones magnéticos no colindantes, mediado por un ión no magnético, el acoplamiento depende del solapamiento entre los orbitales p del oxígeno y los d del metal. El orbital en el sitio central es diferente de los orbitales adyacentes, en el centro hay un oxígeno con orbitales p, que une dos orbitales d, donde son posibles dos procesos de salto consecutivos por espines anti paralelos, por ello su comportamiento es ferrimagnético, como se representa en la figura 2.4.

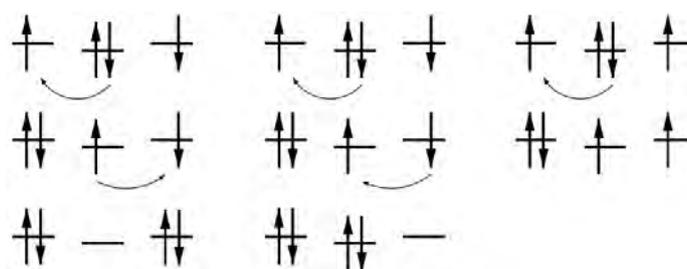


Figura 2.4. Interacciones de súper intercambio Fe^{3+} -O- Fe^{3+} [42]

En el centro hay un orbital p del oxígeno que une dos orbitales d. Para los giros anti paralelos en los orbitales d allí son dos formas en que son posibles dos procesos de salto consecutivos, donde el principio de Pauli suprime el segundo proceso de salto [42].

II.I.II. Clasificación de materiales magnéticos.

Las interacciones magnéticas en la materia se fundamentan en el principio de exclusión de Pauli, la interacción de Coulomb y las energías cinéticas.

Cabe mencionar que la χ = Susceptibilidad magnética, describe en forma cuantitativa cambio en la magnetización de un material al ser expuesto a un campo magnético externo. La Tabla I resume el comportamiento magnético de los materiales.

Tabla I. Clasificación de los materiales magnéticos.

Comportamiento	Temperatura crítica	χ (susceptibilidad)	Temperatura variación de χ	Espontánea magnetización	Estructura en escala atómica
Diamagnético	Ninguna	-10^{-6} a 10^6 $\chi < 0$	Constante	Ninguna	Los átomos no tienen momentos dipolares permanentes, con capas electrónicas llenas.
Paramagnético	Ninguna	10^{-5} a 10^{-3} $0 < \chi < 1$ M=magnetización B=inducción magnética (teslas)	$M = C \frac{B}{T}$ $\chi = \frac{C}{T}$ C=Constante de Curie T=temperatura absoluta (kelvin)	Ninguna	Los átomos tienen momentos dipolares permanentes pero sus momentos vecinos no interactúan. Tienen espines desapareados.
Ferromagnético	T_c	abajo T_c $\chi > 1$	Arriba T_c Transición a paramagnético	abajo T_c presenta M_s ; arriba T_c sin M_s	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Capa electrónica interna parcialmente llena. ✓ Dicha capa parcialmente llena con radio pequeño. ✓ angosta banda de energía de capa parcialmente llena.
Antiferromagnético	T_N	Transición a paramagnético	Arriba T_N Transición a paramagnético Abajo T_N χ decrece	Ninguna	Los átomos tienen momentos dipolares con acoplamiento negativo y momentos adyacentes desiguales con alineamiento antiparalelo.
Ferrimagnético	T_c	abajo T_c $\chi > 1$	Arriba T_c Transición a paramagnético	abajo T_c presenta M_s ; arriba T_c sin M_s	Interacción produce alineamiento antiparalelo pero sus momentos magnéticos son de diferente magnitud.

T_c = Temperatura de Curie arriba de esta temperatura los materiales ferro y ferrimagnéticos se vuelven paramagnéticos.

T_N = Temperatura de Néel, arriba de esta temperatura los materiales antiferromagnéticos se vuelven paramagnéticos.

Ley de Curie: La magnetización de un material es directamente proporcional al campo magnético aplicado e inversamente proporcional a la temperatura, sin embargo sólo se cumple a campos bajos y temperaturas elevadas.

II.I.III. Propiedades magnéticas.

En este apartado se describen conceptos que nos permitan introducirnos en el conocimiento del magnetismo y sus efectos.

El comportamiento magnético de los materiales depende de la respuesta de dipolos magnéticos cuando es expuesto a un campo magnético externo.

Un campo magnético externo se describe como uno de dos vectores paralelos:

1. la Inducción magnética B o densidad de flujo magnético (teslas= $V.s/m^2$)
2. la fuerza del Campo magnético H. En un vacío, las cantidades B y H se relacionan con la ecuación $B=\mu_0H$, donde μ_0 es la permeabilidad del vacío $4\pi \times 10^{-7}$ (1.257×10^{-6}) H/m.

Un material se magnetiza cuando se le aplica un campo magnético externo de fuerza H, el grado de esta magnetización se puede cuantificar por el vector magnético M (magnetización), que representa al momento dipolar inducido por unidad de volumen dentro del material. $M=\chi H$ [45].

Donde χ es la susceptibilidad magnética, que describe en forma cuantitativa el cambio en la magnetización (M) por unidad de campo aplicado y es relativa al vacío.

La inducción magnética total, es la suma de las contribuciones del campo magnético externo (μ_0H) y la respuesta interna del material (μ_0M), $B=\mu_0H+\mu_0M$.

Donde μ es la permeabilidad del material y μ_0 es la permeabilidad del vacío= 4×10^{-7} H/m. En presencia de un campo H, los momentos magnéticos dentro del material tienden a alinearse con el campo y a reforzarlo en virtud de sus momentos magnéticos.

En materiales ferromagnéticos, la magnetización máxima de saturación M_s , se presenta cuando todos los átomos tienen alineados sus momentos magnéticos, asociados con el espín de los electrones no apareados de capas internas. $M_s=N_vN_s\mu_B$

Donde N_v es la cantidad de átomos por unidad de volumen, N_s es la cantidad de espines no apareados por átomo y μ_B Magnetón de Bohr es el momento magnético fundamental asociado con el espín de un electrón (9.27×10^{-24} A-m²) [46].

El ferromagnetismo se relaciona con la capacidad que tienen los dipolos magnéticos interactuantes para resistir las fluctuaciones térmicas, es de esperar que un aumento de temperatura haga disminuir la capacidad relativa de los dipolos para alinearse, de modo que la M_s es una función decreciente de la temperatura.

Arriba de la temperatura crítica o temperatura de Curie (T_c) los materiales ferromagnéticos se vuelven paramagnéticos.

El incremento de la T_c se refleja en el aumento de la temperatura de operación de los dispositivos a fabricar, disminuye costos y mejora el nivel de operación debido a la pequeña absorción a frecuencias de microondas y mayor tolerancia a la temperatura.

Acorde a la teoría de Weiss, a temperaturas inferiores a la de Curie T_c , los momentos magnéticos de los átomos de los materiales ferro y ferrimagnéticos tienden a alinearse paralelamente en pequeñas regiones tridimensionales dentro de los granos o dominios magnéticos, cuando el material enfría en ausencia de campo magnético y a mayor temperatura que la de Curie, los dominios se orientan completamente al azar.

Por otra parte, la geometría del ciclo de histéresis magnético evidencia el comportamiento del material y sus aplicaciones. La forma del ciclo denota propiedades como campo coercitivo (H_c) y la magnetización de saturación (M_s).

Cuando es aplicado un campo magnético externo a un material ferro o ferri magnético, los límites del dominio comienzan a moverse de tal forma que se produce un desplazamiento irreversible en las paredes de Bloch. La magnetización se asocia a la alineación de los momentos magnéticos dentro de los dominios no alineados. Inicialmente, el movimiento de las paredes del dominio es reversible y B aumenta ligeramente con el aumento del campo H , pero a medida que el campo aumenta, los dominios se orientan más fácilmente y μ aumenta [46].

Cuando el campo coercitivo (H_c) es muy grande los dominios no alineados giran y se alcanza la Magnetización de saturación (M_s) en la que todos los dominios están alineados en la misma dirección, después de remover la intensidad del campo magnético, la magnetización no sigue el mismo comportamiento de la curva original, la curva cruza por el eje Y del eje cartesiano, conocido como magnetización remanente (M_r).

Para eliminar dicha magnetización remanente del material, la polaridad de H se invierte, entonces el valor de H con la cual se reduce la magnetización a cero es llamada Coercitividad de la intensidad del campo magnético (H_c) que es la resistencia de un material a ser magnetizado o desmagnetizado.

En la figura 2.5 se representa la curva de histéresis lo que nos permite hacer un cálculo estimativo de la energía magnética almacenada por unidad de volumen en un imán permanente. Las unidades para expresar coercitividad H_c son Oe y las de campo aplicado M_s son emu/g [41].

La densidad de flujo magnético B varía como una función de H , la curva comienza en el origen (línea punteada) y, a medida que H aumenta, B también aumenta hasta ser independiente de H . El valor máximo de B es la densidad de flujo de saturación, B_r es la densidad remanente, H_c es la coercitividad y la permeabilidad es la pendiente de la curva B contra H .

En materiales ferromagnéticos, a medida que se aplica un campo H , los dominios cambian de forma y tamaño por el movimiento de los límites del dominio. Inicialmente, los momentos de los dominios están orientados al azar pero en presencia del campo magnético externo, los dominios se orientan con el campo aplicado y se presenta la saturación cuando los dominios, mediante rotación, se orientan con el campo H .

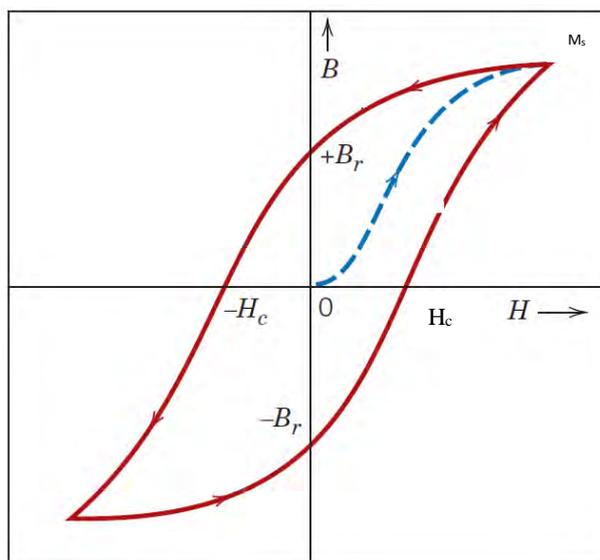


Figura 2.5. Representación del Ciclo de histéresis. [46]

II.II. Ferritas

Las ferritas son cerámicos avanzados de baja conductividad eléctrica, cuyo principal componente es óxido de hierro ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$). Este material tiene múltiples aplicaciones, pero destacan en dispositivos de radio, televisión, microondas, equipo de cómputo, entre otros, atribuido a sus propiedades magnéticas, se clasifican en función de su estructura y comportamiento magnético:

- ❖ Ferritas duras, se caracterizan por presentar magnetización permanente y campos coercitivos $H_c > 100$ Oe.
- ❖ Ferritas blandas, las cuales no son magnetizadas significativamente al aplicar un campo magnético y $H_c < 100$ Oe.

Por otro lado, existen tres tipos de ferritas en función de su estructura cristalina:

- ❖ ferritas hexagonales o magneto plúmbicas,
- ❖ espinelas y
- ❖ tipo granate.

Del mismo modo existen tres tipos de granates puros de fórmulas:

- ❖ $R_3Fe_5O_{12}$ granates de hierro
- ❖ $R_3Ga_5O_{12}$ galatos
- ❖ $R_3Al_5O_{12}$ aluminatos.

En este trabajo nos enfocamos en el estudio de las ferritas con estructura cristalina tipo granate, conocido como YIG por sus siglas en inglés (Yttrium Iron **G**arnet), cuyos componentes son Y^{3+} , Fe^{3+} y O^{2-} que se ordenan espacialmente formando poliedros, dichos poliedros albergan en huecos intersticiales los iones de Y^{3+} y Fe^{3+} coordinados con 96 oxígenos, donde cada ión de oxígeno pertenece simultáneamente a dos dodecaedros, un octaedro y un tetraedro.

II.II.I. Ferritas con estructura tipo granate.

Los granates de hierro itrio de fórmula general $Y_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$, grupo espacial $Ia3d O_h^{10}$ y red cúbica centrada en el cuerpo, es constituido por ocho formulas unidad. Cada uno de estos octantes se relaciona con el resto a través de rotaciones de $180^\circ C$ [47].

Los granates de hierro itrio son ferrimagnéticos de fórmula general $Y_3Fe_5O_{12}$ donde el Y puede ser remplazado por un ion metálico trivalente o algún elemento lantánido, lo que modifica cuantitativamente las propiedades magnéticas, permite un fácil control, siendo una de las ventajas de este tipo de materiales en aplicaciones ópticas [47].

II.II.II. Estructura cristalina de las ferritas de Hierro Itrio (YIG)

La celda unitaria del $Y_3Fe_5O_{12}$ está compuesta por ocho formulas unidad, los cationes Y^{3+} , Fe^{3+} y O^{2-} tienen 8, 6 y 4 vecinos cercanos y posiciones {24c}, [16a] y (24d), notación de Wyckoff [42].

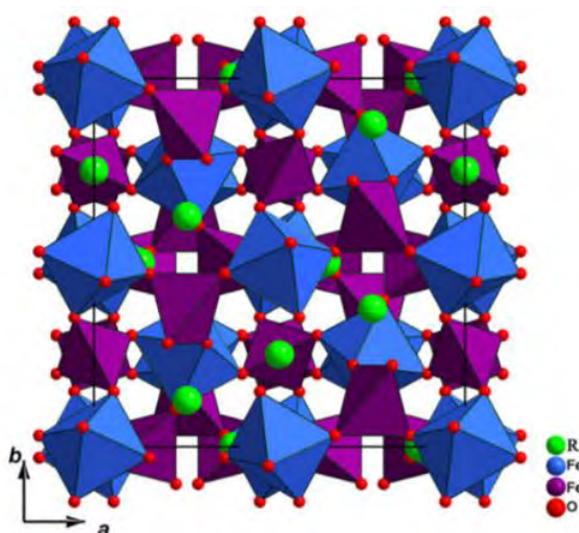


Figura 2.6. Celda unidad YIG [48]

La estructura ferrimagnética del granate $\{Y_3\}^c[Fe_2]^a(Fe_3)^dO_{12}$ donde $\{ \}$ denota cada una de las 24 posiciones c o dodecaédricas coordinadas con ocho iones O^{2-} situados en 96 posibles posiciones que constituyen al granate, $[\]$ indica una de las 16 posiciones a u octaédricas coordinadas con seis iones O^{2-} y $()$ indica una de las 24 posiciones d o tetraédricas coordinadas con cuatro iones O^{2-} como se observa en la figura 2.6 [43, 48].

La Tabla II describe las distancias con el ion oxígeno que da lugar a una interacción de sustitución indirecta.

De esta forma, los iones de hierro en posiciones octaédricas tienden a alinear de forma anti-paralela sus espines respecto a los situados en posiciones tetraédricas, además existe un enlace (a)-(a) y otros cuatro (d)-(d) mucho más débiles con interacción anti-ferromagnética en las subredes (a) y (d) [49].

Tabla II. Distancias interiónicas entre los iones más próximos en el YIG.

ión	Distancia Å	ión	Distancia Å
Fe ³⁺ (a) Sitios octaédricos	2 Y ³⁺ 3.46	Y ³⁺ (c) Sitios Dodecaédricos	4 Fe ³⁺ (a) 3.46
	6 Fe ³⁺ (d) 3.46		6 Fe ³⁺ (d) 3.09 (2) 3.79 (4)
	6 O ²⁻ 2.01		8 O ²⁻ 2.37(4) 2.43 (4)
Fe ³⁺ (d) Sitios tetraédricos	6 Y ³⁺ 3.09 (2)	O ²⁻	2 Y ³⁺ 2.37 2.43
	3.79 (4)		1 Fe ³⁺ (a) 2.01
	4 Fe ³⁺ (a) 3.46		1 Fe ³⁺ (d) 1.87
	4 Fe ³⁺ (d) 3.79		9 O ²⁻ 2.68 (2) 2.81
	4 O ²⁻ 1.87		2.87 2.96
			2.99 (2) 3.16(2)

Las interacciones de súper intercambio son dominantes en la red, se asocia a los iones de hierro en sitios octaédricos o tetraédricos y adicionalmente se correlacionan con las distancias interatómicas de los enlaces, las cuales se detallan en la Tabla III.

Tabla III. Ángulos interatómicos para los diferentes enlaces en YIG

iones	Ángulo (°)	iones	Ángulo (°)
Fe ³⁺ (a) - O ²⁻ - Fe ³⁺ (d)	125.9	Fe ³⁺ (a) - O ²⁻ - Fe ³⁺ (a) (4.41)*	147.2
Fe ³⁺ (a) - O ²⁻ - Y ³⁺ **	102.8	Fe ³⁺ (d) - O ²⁻ - Fe ³⁺ (d) (3.41)*	86.6
Fe ³⁺ (a) - O ²⁻ - Y ³⁺ ***	104.7	Fe ³⁺ (d) - O ²⁻ - Fe ³⁺ (d) (3.68)*	78.8
Fe ³⁺ (d) - O ²⁻ - Y ³⁺ **	123.0	Fe ³⁺ (d) - O ²⁻ - Fe ³⁺ (d) (3.83)*	74.7
Fe ³⁺ (d) - O ²⁻ - Y ³⁺ ***	92.2	Fe ³⁺ (d) - O ²⁻ - Fe ³⁺ (d) (3.83)*	74.6
Y ³⁺ - O ²⁻ - Y ³⁺ **	104.7		

En el caso de granates diferentes al $Y_3Fe_5O_{12}$ que tengan iones magnéticos en las posiciones dodecaédricas habrá que tener en cuenta las interacciones de éstos con los iones de Fe situados tanto en posiciones octaédricas como en tetraédricas. Sin embargo, en todos ellos se observa que las interacciones (a)-(c) y (d)-(c) son más débiles y mucho más débiles son las interacciones intrasubred (c)-(c) [49].

Considerando que cada ión Fe^{3+} tiene una configuración electrónica $3d^5$, su momento magnético a 0 K es $5 \mu_B$ [41]. Para el caso del YIG el ión Y^{3+} es diamagnético con $0 \mu_B$, la magnetización neta resultante es de $5 \mu_B$ a 0 K por fórmula unidad.

Por ello el ferrimagnetismo del $Y_3Fe_5O_{12}$ se asocia a la alineación antiparalela de las subredes octaédricas y tetraédricas, demostrado mediante experimentos de difracción de neutrones [50]

Tabla IV. Localización de cationes en la celda unidad del granate.

	[a] posición octaédrica	(d) posición tetraédrica	{c} posición dodecaédrica
1	0,0,0	0, 1/4, 3/8	0, 1/4, 1/8
2	1/2,1/2,0	3/8, 0, 1/4	1/8, 0, 1/4
3	0,1/2,1/2,	1/4, 3/8, 0	1/4, 1/8, 0
4	1/2,0,1/2	0,3/4, 1/8	0,3/4, 3/8,
5	1/4,1/4,1/4	1/8, 0, 3/4	3/8, 0, 3/4
6	3/4,1/4,3/4	3/4,1/8, 0	3/4, 3/8, 0
7	3/4,3/4,1/4	0,1/4, 7/8	0, 1/4, 5/8
8	1/4,3/4,3/4	7/8, 0, 1/4	5/8, 0, 1/4
9		1/4, 7/8, 0	1/4, 5/8, 0
10		0, 3/4, 5/8	0, 3/4, 7/8
11		5/8, 0, 3/4	7/8, 0, 3/4
12		3/4, 5/8, 0	3/4, 7/8, 0

La distribución de cationes en cada octante de la celda unidad tiene iones octaédricos situados en las esquinas y en el centro, mientras que los tetraédricos y dodecaédricos se sitúan en los planos bisectores de cada una de las caras del cubo. Los diferentes poliedros comparten esquinas y bordes. En la

Tabla IV se describen las posiciones de la celda unidad [49].

II.II.III. Sustitución de cationes en el YIG

La estructura tipo granate del $Y_3Fe_5O_{12}$ contiene en su interior 160 iones, lo que hace una estructura compleja, sus componentes Y^{3+} , Fe^{3+} y O^{2-} se ordenan espacialmente formando poliedros que albergan posiciones intersticiales, las cuales pueden ser sustituidas por cationes de la misma carga (isovalente) o bien con diferente carga, sin

embargo ello modifica de forma radical las propiedades de la ferrita de hierro itrio como se describe en párrafos anteriores sobre el *estado del arte* actual.

La alta simetría del $Y_3Fe_5O_{12}$ da la posibilidad de sustituir al Y^{3+} en posiciones dodecaédricas, o al Fe^{3+} en posiciones octaédricas y tetraédricas (figura 2.7). La introducción de elementos dopantes produce distorsiones en la red, las cuales se pueden controlar considerando el tamaño de radio iónico, la concentración y el sitio en el que se incorporen, ya que las posiciones de oxígeno pueden ajustarse para compensar diferentes tamaños de cationes y configuraciones electrónicas sin embargo si el catión se desvía demasiado del granate ideal, simplemente la estructura no cristaliza.

El factor de tolerancia de Goldschmidt es un indicador de la estabilidad y distorsión de las estructuras cristalinas que inicialmente se utilizó para estructuras tipo perovskita.

Alternativamente, el factor de tolerancia se puede usar para calcular la compatibilidad de un ion con la estructura del cristal. Otro factor a considerar son las interacciones de los aniones y las dipolares entre las partículas que rigen el comportamiento magnético, óptico y dieléctrico, lo que influye directamente en la respuesta de los materiales obtenidos al ser utilizados en la fabricación de dispositivos tecnológicos. La estructura cristalina del $Y_3Fe_5O_{12}$ tiene un volumen estimado de 236.9 \AA^3 por fórmula unidad.

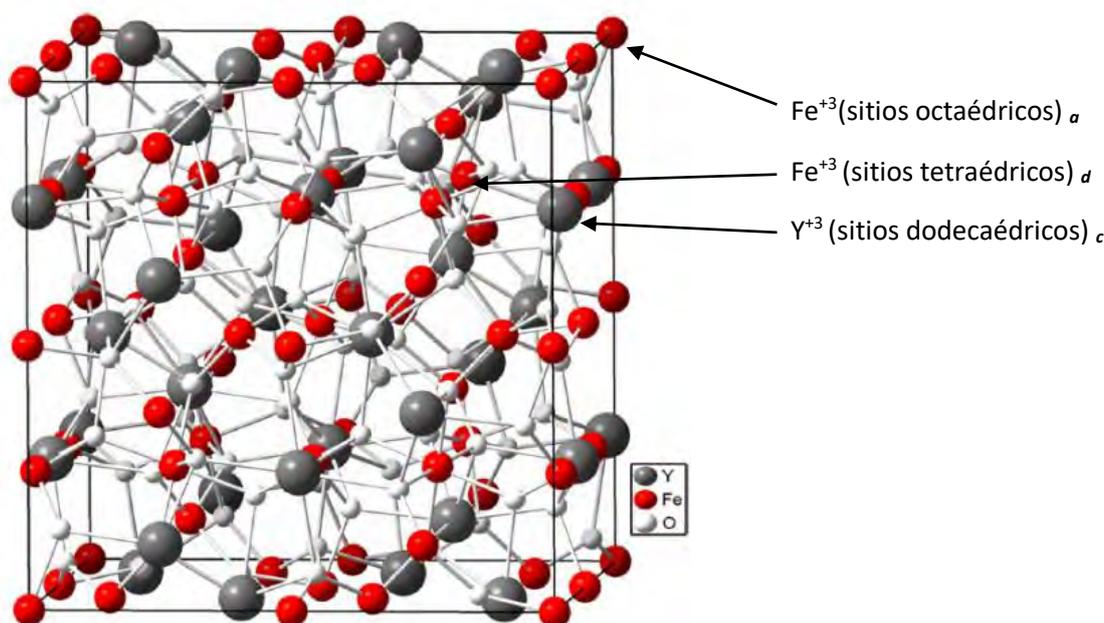


Figura 2.7. Estructura cristalina del $Y_3Fe_5O_{12}$ ^[51]

Experimentalmente se ha determinado las constantes de red de los granates constituidos por hierro y algún elemento de tierras raras presentan decremento a medida que dicho elemento tiene un radio iónico menor, sin embargo aunque el itrio no es un elemento

lantánido su radio es casi del mismo tamaño al del holmio por ello tiene una constante de red similar, la Tabla V detalla algunas constantes de red del $Y_3Fe_5O_{12}$ dopado.

Tabla V. Parámetro de red de granates de hierro a) Espinosa 1962, b) Geller 1975, c) Geller 1961.

Fórmula. Unidad	Parámetro de Red (Å)
$Sm_3Fe_5O_{12}$	12.529 a
$Eu_3Fe_5O_{12}$	12.498 a
$Gd_3Fe_5O_{12}$	12.471 a
$Tb_3Fe_5O_{12}$	12.436 a
$Dy_3Fe_5O_{12}$	12.405 a
$Y_3Fe_5O_{12}$	12.376 b
$Ho_3Fe_5O_{12}$	12.375 a
$Er_3Fe_5O_{12}$	12.347 c
$Tm_3Fe_5O_{12}$	12.323 a
$Yb_3Fe_5O_{12}$	12.302 a
$Lu_3Fe_5O_{12}$	12.283 a

En la interpretación de los resultados obtenidos de los patrones de difracción, cabe mencionar que una partícula consiste en uno o varios cristales y un cristal o grano consiste en una o más cristalitas, además el tamaño del cristal no se puede determinar mediante difracción de rayos X pero sabemos que es igual o menor que el tamaño que la partícula.

La cristalita corresponde a los planos o dominio en donde ocurre la difracción coherente y donde cada dominio tiene diferente orientación. Cuando un cristalito se rompe en pequeños dominios de difracción incoherentes debido a imperfecciones extendidas producto de dislocaciones ABCBA, entonces ocurre una amplitud del pico atribuida al tamaño de cristalita.

En el caso de que la cristalita sea pequeña, el plano no existe, pero no se produce la cancelación y entonces se ensancha el pico; es decir a menor tamaño de cristalita los picos de difracción son más anchos.

A partir de los patrones de difracción de rayos X obtenidos, se realizó el análisis estructural de las muestras mediante refinamiento Rietveld, mediante la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, usando el método de mínimos cuadrados, con la finalidad de determinar parámetros estructurales de las muestras como estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda, cuantificación de fases presentes, tamaño de cristal y micro esfuerzos, también incluye el factor instrumental, que 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. Dicho refinamiento Rietveld se realizó con el software Maud (Materials Analysis Using Diffraction) [67].

II.II.IV. Propiedades del $Y_3Fe_5O_{12}$

Una onda electromagnética está compuesta por un campo eléctrico y un campo magnético oscilante en diferentes direcciones, el cambio en la rotación del plano de polarización (polarización del campo eléctrico) de la onda electromagnética al pasar a través de un material magnético y transparente como el $Y_3Fe_5O_{12}$ produce una onda polarizada (efecto Faraday es el resultado de una resonancia ferromagnética)

La resonancia provoca que las ondas se descompongan en dos rayos polarizados circularmente y se propaguen con velocidades diferentes (birrefringencia circular), los rayos se recombinan al llegar a la interfase del medio y la onda resultante final presenta rotación de su plano de polarización.

El $Y_3Fe_5O_{12}$ es un material transparente ya que transmite la mayor parte de la luz con mínima absorción y reflexión, además por su alta resistividad permite que la onda atraviese con mínima atenuación evitando el calentamiento, que se refleja en el cambio del ángulo de la corriente que circula por el dieléctrico.

La propagación de ondas electromagnéticas y excitación de ondas de espín se asocia al comportamiento ferri magnético y respuesta dieléctrica, además en el $Y_3Fe_5O_{12}$ la dinámica de magnetización a frecuencias de GHz tiene óptimos resultados en la región espectral de microondas, asociado con el efecto Faraday que rota el plano de polarización de un haz de luz linealmente polarizada en microondas debido al campo magnético externo, con índices de refracción diferentes produciendo desfase y cambio en el ángulo de polarización [51].

Lo anterior se observa cuando es expuesto a un campo magnético externo H , las interacciones entre el campo y el momento magnético m del YIG presenta energía potencial (Zeeman) U_z que experimenta un torque, haciendo rotar al momento en dirección del campo y cuando ambos son paralelos se dice que el sistema tiene mínima energía, asociado a la relación giro magnética del electrón (momento angular mecánico del electrón y su momento magnético).

La relación entre el torque y la razón de cambio del momento angular en el tiempo representa el movimiento de la magnetización M , que describe un cono de precesión en torno a la dirección del campo magnético H pero la precesión decaerá hasta alinearse con la dirección del campo magnético en un determinado tiempo y posee la frecuencia natural de oscilación de Larmor al ser excitada mediante un campo magnético alterno h perpendicular a H y tal comportamiento resonante es el fenómeno de resonancia ferromagnética RFM, siendo el $Y_3Fe_5O_{12}$ quien presenta un pequeño valor de ancho de línea ΔH (Oe). El YIG es un material aislante y dieléctrico al formar dipolos en su interior cuando es expuesto a un campo eléctrico externo, dicho fenómeno expresa la densidad de los momentos magnéticos dipolares permanentes o inducidos en un material, debido

a que el origen del comportamiento dieléctrico es la interacción entre el campo eléctrico externo y las cargas eléctricas de los átomos [45].

Además el $Y_3Fe_5O_{12}$ es un material que se polariza y conserva la carga (Q , $Q=VC$), cuando se le aplica un campo eléctrico E (volts) la nube de electrones de los átomos se desplaza fuera del centro de la carga nuclear positiva.

La habilidad de almacenar carga es la capacitancia (C , en Coulomb por Volt)

$$C = \epsilon (A/d).$$

La capacitancia se relaciona con la permitividad ϵ , A el área del capacitor y d la separación. Cuando el dieléctrico es el vacío, entonces la permitividad del vacío ϵ_0 es una constante con valor de 8.85×10^{-12} F/m.

Cualquier material dieléctrico se puede polarizar más que el vacío, por ello la ϵ de un material es mayor que ϵ_0 .

$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_{r^*}$, donde ϵ_{r^*} es la permitividad relativa del material. Entonces $\epsilon_{r^*} = \epsilon_r + i\epsilon''$ donde ϵ_r corresponde a la parte real (energía almacenada o constante dieléctrica) y $i\epsilon''$ parte imaginaria es una medida de la pérdida de energía y llamada factor de pérdidas.

Cuando se aplica un campo eléctrico alterno a un material dieléctrico, algo de la energía se convierte en calor, como función de la frecuencia f , de su intensidad ξ , de la permitividad y de la fricción molecular en el dieléctrico (factor de disipación) $\tan \delta$.

La energía perdida por unidad de tiempo, o potencia W (Watts/m³), es:

$$W = \pi \epsilon f \xi^2 \tan \delta$$

La tangente de pérdidas ($\tan \delta$) cuantifica la atenuación de energía de la onda que se propaga por el material, $\tan \delta = \frac{i\epsilon''}{\epsilon_r}$, de modo que cuando las pérdidas son pequeñas también lo es la pérdida de potencia y la permitividad se aproxima a su parte real $\epsilon_{r^*} \approx \epsilon_r$ [45].

II.II.V. Aplicaciones del $Y_3Fe_5O_{12}$

La creciente demanda de dispositivos micro electrónicos de tamaño pequeño lleva asociada la necesidad de diseñar materiales sin que sus propiedades se vean afectadas por la disminución de su tamaño.

En 1961 con la aparición del láser (luz coherente y muy potente) surgió el interés de trabajar a frecuencias ópticas debido a que la frecuencia de la luz es mayor en el orden de 10^4 veces a la utilizada en electrónica, lo que permite transportar con mayor rapidez grandes cantidades de información, además de ser insensibles a sobrecargas y radiaciones exteriores. La puesta a punto de fibras ópticas (multimodo y monomodo) con pequeñas pérdidas y de fuentes de luz con componentes sólidos como diodos láser de Arseniuro de Galio (de pequeñas dimensiones, larga vida y bajo precio) son utilizados para la fabricación de sistemas de comunicación óptica, sin embargo, dichos sistemas requieren componentes con dimensiones del orden de las micras.

En la actualidad se requiere de dispositivos de procesamiento de señales en detección de radar, con bajas pérdidas, costos y banda ancha dentro del rango de onda de mm hasta 100 GHz; para ello materiales no conductores aseguran una total penetración del campo electromagnético [51].

Para obtener alta eficiencia en los dispositivos estos materiales deben tener: reducidas dimensiones, pequeña absorción a las frecuencias de trabajo, alta tolerancia con la temperatura y la frecuencia. La utilidad de la absorción de energía por ferritas a frecuencia de microondas se debe a que a frecuencias mayores a 1 GHz la energía eléctrica ya no puede pasar a través de los cables, en su lugar se irradia por medio de ondas electromagnéticas similares a la luz.

Entonces la penetración de las ondas electromagnéticas (EM) es posible en el $Y_3Fe_5O_{12}$ debido a su naturaleza no conductora y bajas pérdidas de corrientes de Foucault, el campo interno generado induce movimientos de traslación de electrones, enlaces y dipolos [52]. El ancho de la línea depende de contribuciones como porosidad y anisotropía.

La necesidad de materiales absorbentes de microondas con habilidad para atenuar la energía de las ondas EM, así como reducir la interferencia electromagnética, con permeabilidad magnética y permitividad dieléctrica, para aplicaciones inalámbricas y militares (aviones, barcos, submarinos, misiles y satélites) aplican una capa de material absorbente para hacerlos invisibles al radar.

Sin embargo, los radares de longitud de onda larga que operan en el rango inferior de microondas son difíciles de ocultar ya que los materiales utilizados para absorberlos son demasiado gruesos para la dispersión y su geometría no es útil a esas longitudes de onda. La propagación no recíproca en materiales magnetizados, ver figura 2.8, es necesaria para dispositivos que operan en frecuencias de radio y transmisión óptica, destinados a bloquear la transmisión en una dirección, con mínimas pérdidas en la transmisión.

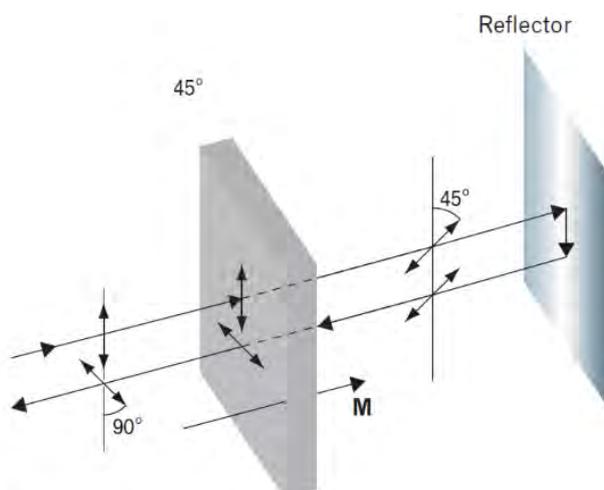


Figura 2.8. Representación de no reciprocidad para el aislamiento de señales [51].

La polarización de una onda lineal reflejada que gira 90° desde la onda transmitida mediante dos rotaciones sucesivas de 45° a través del dieléctrico, pero cuando el rotador tiene propiedades de propagación recíproca, las dos rotaciones de 45° se cancelan y la polarización de la señal de retorno se mantiene sin cambios, esto permite la creación de osciladores, cambiadores de fase, aisladores de dos puertos, circuladores de tres y cuatro puertos, rotadores, filtros y aplicaciones de radar que requieren pérdidas menores a un dB.

Los **filtros** de microondas tienen pequeño ancho de banda, operan en frecuencias definidas por el usuario, se fundamenta en principios mecánicos-estáticos como émbolos, cavidades atornilladas y posicionamiento conductor-conductor, así como campo E aplicado y campo H, ver figura 2.9. Se utiliza para operaciones de separación de longitud de onda en WDM (Dense Wavelength Division Multiplexing).

Se construye mediante filtro dieléctrico, AWG y ranuras de Bragg. Es un film depositado sobre el substrato de vidrio, deja pasar una sola longitud de onda desde el WDM. Las reflejadas pueden volver a filtrar hasta separar todas las longitudes de onda. Las técnicas de film convencionales aplican ZnS (sulfuro de zinc) o criolita como depósitos para diseñar una cavidad Fabry-Perot. Las pérdidas de los materiales de FMR dependen del ancho de línea de resonancia, se observa que una pérdida de 1 dB se correlaciona con un ancho de línea de casi 700 Oe (en banda X). El ancho de línea FMR a su vez depende de la anisotropía magnética, orientación de grano y porosidad.

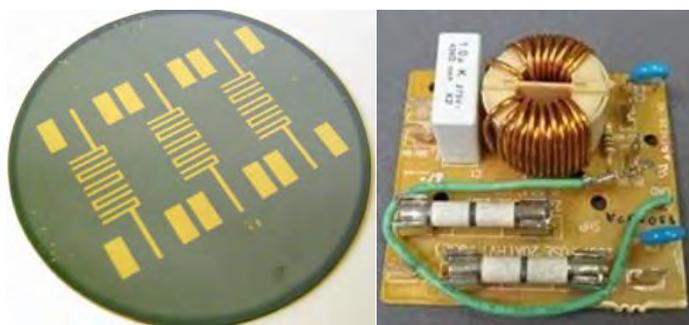


Figura 2.9. Filtro óptico microondas.

El **aislador** de microondas como una línea de transmisión no recíproca, consiste en un conductor colocado sobre una ferrita, mediante un campo magnético externo perpendicular. Diversos dispositivos que trabajan en frecuencias de microondas como circuladores y aisladores (ver figura 2.10) utilizan circuladores, transmisores y receptores con sólo una antena para aislar la salida y evitar la entrada de ondas reflejadas.

Un **circulador** presenta comportamiento no recíproco, tiene tres o más puertos y conduce ondas estacionarias que desvían la energía electromagnética de un puerto a

otro mientras se aísla el tercero. Son dispositivos que guían la señal transmitida de alta potencia a la antena en modo de transmisión y conducen la señal de baja potencia de la antena con bajo ruido al amplificador y receptor en modo de recepción. También protege al amplificador de alta potencia al disipar la potencia reflejada de la radiación y transmiten la potencia de tres o más puertos y de una puerta a otra en órdenes preestablecidos.

El circulator protege al amplificador disipando la potencia reflejada proveniente de la antena radiante. El ancho de banda de RFM que mantiene estas características depende de la relación entre la frecuencia, la magnetización de saturación del $Y_3Fe_5O_{12}$ y el campo magnético aplicado.

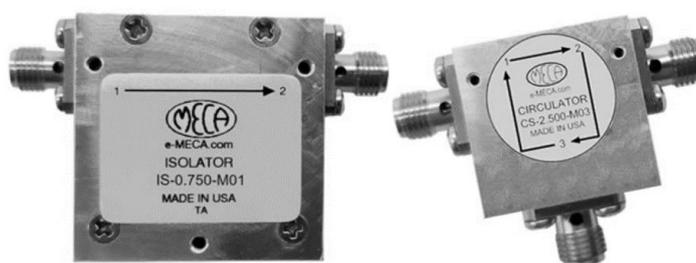


Figura 2.10. Aislador y circulator de unión en "Y".

Para algunas aplicaciones de radar la antena parabólica móvil se ha ido sustituyendo por agrupaciones de antenas controladas electrónicamente. Estos sistemas están formados por elementos radiantes controlados individualmente en fase y amplitud. El haz emitido se forma por la interferencia entre las ondas radiadas por cada uno de los elementos.

Las diferencias de fase entre las ondas determinan distintas direcciones del haz resultante y con mayor rapidez que las antenas mecánicas.

El **atenuador** (ver figura 2.11) permite obtener una pérdida controlada y específica de nivel óptico, así como mediciones ópticas. Útil para redes de distribución donde los niveles de potencia son excesivos y como terminación en equipos de transmisión en redes.



Figura 2.11. Atenuadores.

Tiene una entrada hembra y una salida macho para la conexión al equipo de transmisión, con tres tipos de atenuación: 5, 10 y 15 dB sobre longitudes de onda de operación de 850, 1310 y 1550 nm. Existen atenuadores fijos (valor constante) y variables que permite trabajar en segunda o tercera ventana.

Los **discos magneto-ópticos** están formados por un conjunto de películas de material magnético cuyo estado de imantación puede ser alterado mediante el uso simultáneo de un campo externo relativamente débil y de un haz láser que disminuye selectivamente, mediante calentamiento. La coercitividad de la película y la eficacia del sistema están en función, de la dependencia térmica y de la intensidad de la anisotropía magnética uniaxial, que tiende a alinear la magnetización perpendicularmente al plano. Es un sistema combinado que graba información de forma magnética bajo la incidencia de un rayo láser, y la reproduce por medios ópticos.

Los **moduladores de intensidad** de luz aprovechan la transparencia del YIG en la región infrarroja del espectro electromagnético y al efecto de rotación Faraday, ya que una película delgada magnetizada puede producir notables rotaciones en el plano de polarización de la luz que la atraviesa.

Ya que los efectos magnetoópticos tienen lugar en materiales magnéticos con ondas electromagnéticas que los atraviesan; tanto la permitividad dieléctrica (ϵ) y permeabilidad magnética (μ) son estáticas e invariantes en el tiempo.

Los **desplazadores de fase** de ferrita combinan: Baja pérdida, alta potencia, bajo consumo de energía, dependen de la propagación de ondas electromagnéticas en $Y_3Fe_5O_{12}$ y ferritas espinela, sustituidas con Litio, Magnesio, Níquel y Zinc [54]. El modo de operación entra a la izquierda, se convierte en un modo TE_{11} en la guía de onda circular con una sección de transición corta. Después, una placa dieléctrica de un cuarto de onda, orientada a 45° del vector del campo eléctrico, convierte la onda a una onda RHCP (Right Hand Circularly Polarized) proporcionando una diferencia de fase de 90° entre los componentes del campo que son paralelos y perpendiculares a la placa (ver figura 2.12).

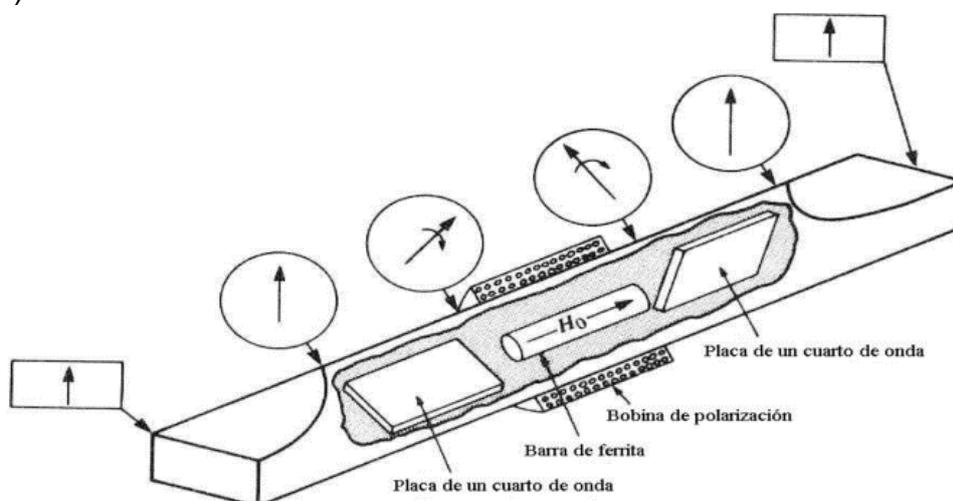


Figura 2.12. Desplazador de fase Faraday no recíproco.

En la región de ferrita el retardo de fase es β_{+z} , el cual puede ser controlado con la fuerza de polarización del campo. La segunda placa convierte la onda de nuevo a un campo linealmente polarizado.

La operación es similar para una onda que entra en la derecha, excepto que ahora el retardo de fase es β_{-z} ; el desplazamiento de fase por lo tanto es no recíproco. La barra de ferrita es polarizada longitudinalmente, en la dirección de propagación, con una bobina solenoide. Este tipo de desplazador de fase puede ser recíproco (mismo cambio de fase en cualquier dirección) usando placas no recíprocas de un cuarto de onda para convertir una onda linealmente polarizada al mismo sentido de la polarización circular para cualquier dirección de propagación.

II.III. Métodos de síntesis.

Existe una estrecha relación entre el método de síntesis y las propiedades de los materiales obtenidos, diversas publicaciones de ferritas con estructura tipo granate se han sintetizado empleando diferentes métodos, la Tabla VI resume los más utilizados en la síntesis de polvos cerámicos.

Tabla VI. Métodos comunes para preparar polvos de Cerámicos.

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas
Transformación mecánica de polvos [15]	Costoso, amplio rango de aplicaciones	Limitada pureza, homogeneidad, tamaño de partícula grande.
Mecano química [54, 55]	Fino tamaño de partícula, bajas temperaturas, materiales no óxidos.	Limitada pureza, homogeneidad.
Reacción del estado sólido Descomposición, reacción entre sólidos [17]	Equipo simple, Bajo costo	Aglomeración de polvos. Limitada homogeneidad por polvos multicomponentes.
Soluciones líquidas [7, 25] Precipitación [56] Co-Precipitación [57] Vaporización de solventes Secado por pulverización, pirólisis por aspersion, liofilización; Sol-gel [26], Pechini, [59]gel citrato [60], nitrato glicina, [52, 24]microondas.	Alta pureza, tamaño de partícula pequeña, control de composición y homogeneidad química	Alto costo, no óxidos, Aglomeración de polvos.
Reacción fase liquido-Vapor [61]	Alta pureza, tamaño de partícula pequeña.	Limitado a no Óxidos
Reacción Gas-Sólido [22]	Bajo costo, tamaño de partícula grande.	Limitada pureza, costoso para fino tamaño de partícula.
Reacción Gas-Líquido	Alta pureza, tamaño de partícula pequeña	Costoso, limitadas aplicaciones
Reacción entre Gases	Alta pureza, tamaño de partícula pequeña, bajo costo para óxidos.	Alto costo para no óxidos. Aglomeración de polvos.

En este trabajo se sintetiza el sistema $Y_3Fe_5O_{12}$ mediante activación mecánica de polvos, método que a continuación se describe.

II.III.I. Molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

La molienda se realiza en un molido de alta energía en recipientes cerrados de acero inoxidable, el proceso de colisión entre las bolas y el polvo aporta alta reactividad a las partículas [53] para con ello promover el cambio en la distribución de cationes en sitios intersticiales [54].

El cambio en la reactividad se debe a la acumulación de defectos que puede crear dislocaciones y vacancias, lo que repercute en la disminución de la energía de activación. Las partículas se alargan y deforman plásticamente por el repetitivo impacto de las bolas, hasta que ocurre la fractura y desprendimiento de secciones generando nuevas superficies de contacto que facilitan la reacción.

La disminución de tamaño de partícula modifica las propiedades, el aporte energético promueve la disminución de temperatura de tratamiento térmico y se evitan desechos de sustancias ácidas [4, 14, 55, 56, 57] asociado a la estabilización de fases, reacciones químicas limpias, facilidad de procesamiento, tamaño pequeño de partícula y ahorro de energía en la síntesis.

Capítulo 3 . DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología experimental empleada para el desarrollo de esta tesis, en la Figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo general del diseño experimental, posteriormente se describen los materiales de partida o precursores, siguiendo con los cálculos estequiométricos para el análisis del ión sustituyente, finalmente, se describen los equipos empleados para la síntesis y caracterización del sistema $Y_3Fe_5O_{12}$.

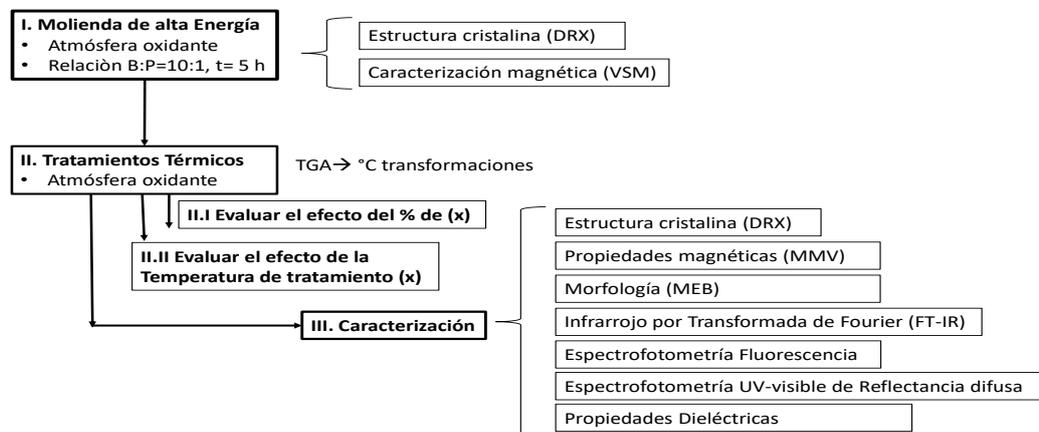


Figura 3.1. Diagrama general experimental.

Fase I. Activación mecánica de mezclas de precursores (R_2O_3 - Y_2O_3 - Fe_2O_3) ($R^{n+} = Ce^{3+}$, Bi^{3+} y Nd^{3+}).

En esta etapa, se colocaron en viales de acero endurecido las cantidades apropiadas de polvos precursores para obtener 5 gramos de producto, junto con 4 bolas de acero de 1/2 pulgada de diámetro con 2 bolas de 3/8 de pulgada de diámetro (razón bolas/polvo es de 10:1 en peso). El proceso de molienda se realizó en atmósfera oxidante de aire a temperatura ambiente, durante 5 horas en un molino SPEX Sample 8000D. Para evitar el aumento de temperatura en el proceso de molienda el molino se programó para funcionar en intervalos de 45 minutos de molienda y 15 minutos de reposo.

Los materiales que se emplearon para la síntesis de R-YIG ($R^{n+} = Ce^{3+}$, Bi^{3+} y Nd^{3+}) se muestran en la Tabla VII.

Tabla VII. Características de los polvos precursores.

Material precursor	Fórmula	Pureza	Peso molecular gr/mol	Laboratorio
Óxido de hierro (III)	Fe ₂ O ₃	≥99.99% metals basis	159.68	Sigma-Aldrich
Óxido de itrio	Y ₂ O ₃	≥99.99% metals basis	225.80	Sigma-Aldrich
Carbonato de Cerio	Ce ₂ (CO ₃) ₃ xH ₂ O	99.9% metals basis	460.26	Sigma-Aldrich
Óxido de Neodimio	Nd ₂ O ₃	≥99.99% metals basis	336.48	Sigma-Aldrich
Óxido de Bismuto	Bi ₂ O ₃	≥99.99% metals basis	465.93	Sigma-Aldrich

Compactación

En esta etapa 0.5 gramos de polvo obtenido en la fase III se compactan uniaxialmente a 900 MPa. Los compactos en verde obtenidos se pesaron y midieron antes y después del tratamiento térmico, posteriormente se realizaron las pruebas de medición de resistencia dieléctrica.

Fase II. Tratamientos térmicos.

Posterior a la etapa de compactación, se realizó el tratamiento térmico en base a lo reportado por Sánchez De Jesús y col. [58] quienes trataron térmicamente a temperatura de 900 °C, para determinar la estructura cristalina, morfología de partícula y propiedades magnéticas de los materiales obtenidos.

Fase III. Caracterización de productos.

En esta etapa se analizaron los materiales de partida, con la finalidad de controlar las variables del proceso para correlacionar la respuesta magnética y dieléctrica de los materiales obtenidos. Mediante la técnica de Difracción de rayos X (DRX) se determinó la estructura cristalina, las propiedades magnéticas, mediante Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV), para conocer la morfología y tamaño de partícula se empleó la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

III.I. Diagrama experimental

En este trabajo se realizaron tres sustituciones (ver Figura 3.2), los cuales son: Ce^{3+} , Nd^{3+} y la doble sustitución con concentración fija de Bi^{3+} de $x=0.8$ variando la concentración de Nd^{3+} . Estos cationes fueron seleccionados en función del radio iónico, configuración electrónica, carga eléctrica, así como la viabilidad de ser sintetizados mediante molienda de alta energía.

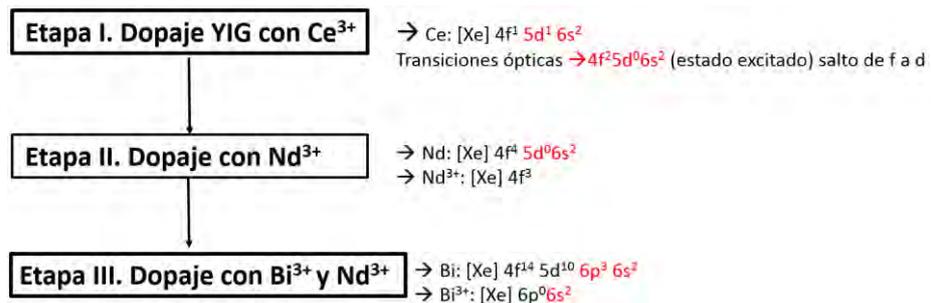


Figura 3.2. Etapas diagrama experimental.

A continuación, se describen las características de los equipos utilizados para la síntesis y de los materiales en estudio.

Iniciamos con el molino SPEX Sample 8000D, Metuchen, NJ, USA, tiene cinco grados de libertad, con movimiento en los ejes x, y, z, mostrado en la Figura 3.3, el cual es capaz de pulverizar muestras sólidas.



Figura 3.3. Molino de alta energía SPEX 8000D Mixer/Mill.

Se utilizaron contenedores de acero inoxidable que contienen bolas y los reactivos; la relación bolas polvo empleada fue 10:1 en peso, (4 bolas de 1/2 pulgada de diámetro y 2 bolas de 3/8), con ciclos repetitivos a una velocidad angular del sistema motriz de 1725 rpm. El proceso de molienda se realizó a temperatura ambiente y atmosfera de aire, el molino cuenta con un dispositivo de control que regula el tiempo de molienda.

Los tratamientos térmicos de las muestras se realizaron en atmosfera de aire, en un horno tubular horizontal de tres zonas marca Lindberg Blue, Modelo STF544559C, mostrado en la Figura 3.4, cuenta con tubo de alúmina y alcanza temperaturas hasta de 1500 °C.

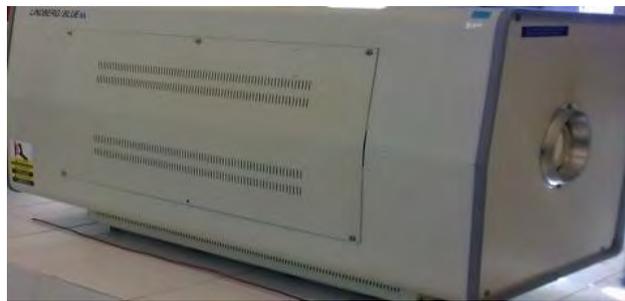


Figura 3.4. Horno tubular Linderg/Blue.

El sistema de calentamiento es conformado por resistencias eléctricas en forma de serpentines incrustados en una matriz térmica-aislante y un controlador electrónico de temperatura. La velocidad utilizada para calentamiento y enfriamiento fue de ocho grados por minuto y las muestras se colocaron en un refractario para evitar el contacto de las muestras con el tubo del horno.

Para la obtención de pastillas no se requirió de aglutinante, se pesaron 0.5 gramos de polvos molidos de cada muestra, para compactarlos uniaxialmente a una presión de 900 MPa en la prensa Enerpac (Figura 3.5), la cual tiene capacidad hasta de 50 toneladas con apertura vertical máxima de 48.56 pulgadas y ancho máximo de mesa de 28.7 pulgadas, cuenta con cilindro de 6 pulgadas cuya velocidad de avance es de 2.9 pulgadas/s y velocidad de prensado de 28.9 pulgadas/s.



Figura 3.5. Prensa Enerpac.

III.III. Técnicas de caracterización de los materiales.

En este apartado se mencionan los equipos utilizados en la etapa de caracterización de los materiales obtenidos en cada fase.

III.III.I Análisis Termo gravimétrico (TGA).

Con la finalidad de determinar transiciones de fase, estequiometría y cinética de reacción de los polvos molidos, se realizaron análisis termogravimétricos en un equipo marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851e (Figura 3.6). El equipo mide el cambio en el peso de los materiales en función de la temperatura y del tiempo. Los análisis se realizaron con 5 mg de muestra y rampa de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de aire a un flujo de 100 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 1400 °C.



Figura 3.6. Equipo de análisis Termo gravimétrico.

III.III.II Caracterización cristalográfica.

Para la caracterización cristalográfica de las muestras sintetizadas, en este trabajo se recurrió a la difracción de rayos X, utilizando un difractómetro marca Inel, Modelo Equinox 2000, de óptica simple con detección simultánea, en el rango 2θ de 20° a 80° , equipado con una fuente de radiación de $\text{CoK}_{\alpha 1}$, $\lambda=0.178901$ nm, monocromador de Germanio a 30 kV y 20 mA; goniómetro vertical, la geometría es Bragg Bretano automático y salida digital de datos, ver Figura 3.7.



Figura 3.7. Difractómetro de Rayos X.

La identificación de los picos se realizó, mediante el software Match versión 1.9, utilizando como patrones de comparación las fichas estándar de la base de datos Crystallography Open Database [66].

III.III.III. Caracterización magnética.

Para determinar las propiedades magnéticas (magnetización y coercitividad) se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante que se muestra en la Figura 3.8a, marca MicroSense modelo EV7, el cual detecta momentos magnéticos del orden de $\sim 10^{-8}$ Am², a un campo máximo de 18 kOe para obtener ciclos de histéresis de las muestras.

Su funcionamiento se fundamenta en la ley de inducción de Faraday (ver Figura 3.8b), al aplicar un campo magnético variable en el interior de una bobina se induce una fuerza electromotriz que depende de la rapidez con la que varía el flujo magnético. Para realizar las mediciones magnéticas se colocó la muestra entre dos bobinas, que produce vibración con un movimiento armónico simple.

Con la finalidad de magnetizar la muestra al aplicarle un campo magnético externo y constante, se cuantifica el momento magnético mediante la curva de histéresis magnética; las mediciones se realizaron partiendo de un campo inicial cero, el cual incrementó hasta su valor máximo y disminuyó al invertir el campo hasta regresar a cero, se obtuvieron valores de magnetización de saturación (M_s), remanencia (M_r) campo coercitivo (H_c) de cada muestra.

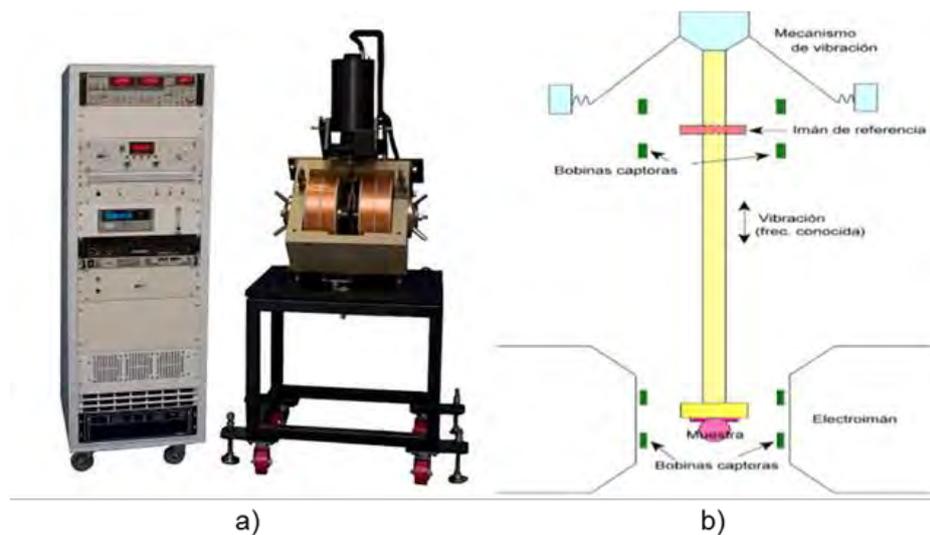


Figura 3.8. a) Magnetómetro de muestra vibrante, b) Esquema de funcionamiento.

III.III.IV. Caracterización morfológica.

Para la obtención de las características morfológicas se recurrió a la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), las imágenes se obtienen al realizar un barrido de la superficie de la muestra por medio de un haz de electrones, las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra permiten conocer la morfología y tamaño de las partículas. Las muestras se colocaron sobre un porta muestras con cinta de carbón grafitado, se prepararon mediante técnicas metalográficas convencionales, recubriendo con una capa metálica de oro mediante evaporación.

La observación se realizó con un equipo marca Jeol Modelo JSM-6300 equipado con detector EDS, el cual se muestra en la Figura 3.9, los análisis se realizaron con electrones secundarios, con voltaje de aceleración de 30 kV y distancia de trabajo de 21 mm. Dicho equipo tiene la capacidad de magnificación hasta de 300 000 x. Adicionalmente el contraste en las imágenes que se forman mediante la detección de electrones retrodispersados está basado en el número atómico, resolviendo de esta forma las variaciones de composición a nivel macroscópico y proporcionando información topográfica de las muestras.



Figura3.9. Microscopio Electrónico de Barrido.

III.III.V. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Los componentes de los enlaces químicos tienen modos vibracionales que inducen oscilaciones que entran en resonancia con el haz de espectro de infrarrojo (IR).



Figura 3.10. Espectrofotómetro de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Debido a que existe un comportamiento característico para cada enlace con los átomos, con respecto a su entorno químico y concentración, en el IR se identifican las bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos.

Con la finalidad de conocer los modos de vibración de los enlaces en el IR (Lejano 10 a 650 cm^{-1} y IR Medio 650 a 4000), se realizó el análisis cualitativo de las muestras haciendo uso de la técnica IR, con pastillas de KBr, en un equipo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Gx, equipado con láser de cristal de Neodimio con longitud de onda de 1064 nm . Se utilizaron aproximadamente 250 mg de muestra, analizándose en un intervalo de $4000 - 370\text{ cm}^{-1}$, el cual se muestra en la Figura 3.10.

La técnica involucra el brillo de una fuente de luz monocromática (láser) que incide sobre la muestra y donde la luz dispersada es detectada. La mayor parte de esta luz es de la misma frecuencia que la de la fuente de excitación. Una muy pequeña cantidad de luz dispersada (10^{-6} veces la intensidad de la luz incidente), es convertida en energía de la frecuencia del láser, asociado a las interacciones entre las ondas electromagnéticas incidentes y los niveles de energía vibracional de la muestra.

III.III.VI. Espectroscopía de Fluorescencia

Por otra parte, los análisis fotofísicos de las muestras se realizaron con un espectrofotómetro de fluorescencia marca Perkin Elmer, modelo Fluorescence Spectrometer modelo LS55 (ver Figura 3.11), con rango de excitación de 400 a 1000 nm, para determinar si los compuestos presentan transición óptica. La espectrometría de fluorescencia determina los estados vibracionales y electrónicos de los materiales, que tienen un estado de baja energía y un estado electrónico excitado de mayor energía.

Dentro de cada uno de estos estados electrónicos hay diferentes estados vibracionales. Cuando se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a otro estado vibracional excitado, las colisiones provocan pérdida de energía hasta alcanzar el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado, posteriormente desciende a un nivel de vibración de estado basal, emitiendo un fotón en el proceso. Los fotones emitidos tienen diferentes energías y frecuencias, que reflejan el movimiento de los electrones, efectos e interacciones en el material.



Figura 3.11. Espectrofotómetro de fluorescencia.

III.III.VI. Espectroscopía UV-visible de Reflectancia difusa.

La Espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción de la radiación electromagnética cuando interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190 y 800nm. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene relación directa con la concentración, esto es por las distorsiones espectrales, ya que la longitud de onda efectiva va cambiando durante las mediciones. La intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda concreta, por lo que se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk (FKM) para linealizar los datos $f(x)$.

La función (FKM) 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 la muestra, así como determinar el comportamiento de la luz y la longitud del camino óptico recorrido en medios dispersivos, la aproximación utilizada es 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 absorción.

Los espectros de reflectancia difusa se realizaron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer con esfera de integración y resolución nominal de 0.05 eV, en un rango de longitud de onda de 400 a 1000 nm, velocidad de medida de 480 nm/min y una medición por nm., con cambio programado de lámpara a los 326 nm.

III.III.VII. Caracterización dieléctrica.

El efecto de la polarización electrónica se observa al ser expuesto un material dieléctrico a un campo eléctrico externo, la nube de electrones de un átomo, se desplaza fuera del centro de la carga nuclear positiva para convertirse en un dipolo inducido. Se desea cuantificar la constante dieléctrica (ϵ_r) y pérdidas por disipación ($\tan \delta$) de los materiales para con ello determinar sus aplicaciones.

La constante dieléctrica (ϵ') representa la parte real e indica cómo cambia la disposición del material al polarizarse, la parte imaginaria ϵ'' representa las pérdidas dieléctricas debido a que es directamente proporcional a la potencia disipada por el material.

A altas frecuencias una cantidad sustancial de la energía de excitación es absorbida y transferida en forma de calor, adicionalmente el comportamiento magnético es originado por electrones desapareados en orbitales d de iones Fe^{3+} sin embargo la presencia de fases secundarias o la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} disminuye la polarización, incrementando las pérdidas por disipación.

El valor de la tangente delta depende de las características físicas del material dieléctrico, humedad ambiente, temperatura de operación y geometría, ya que un reducido grado de humedad en el dieléctrico puede dar error en los valores de tangente delta.

La polarización espontánea, además de ser reversible con un campo eléctrico, tiende a disminuir con el incremento de la temperatura, anulándose completamente a la temperatura T_C , las mediciones analizan el progreso en el tiempo de dos valores: el factor de disipación (propiedad intrínseca) y el factor de potencia en aplicaciones en bandas de frecuencia de microondas, por ello es necesario conocer los factores que pueden condicionar el diseño y funcionamiento de los circuitos.

Los materiales dieléctricos poseen muy bajo valor de conductividad con resistividad alta. Todos los materiales dieléctricos tienen características aislantes, pero no todos los materiales aislantes son dieléctricos. Es deseable que la constante dieléctrica y la resistividad eléctrica sean altas para evitar el paso de carga de un conductor a otro, facilitando la polarización del material dieléctrico, adicionalmente es conveniente tener tamaño pequeño y que operen a altos voltajes.

En este trabajo se utilizó un equipo LCR Hioki, modelo 3522-50/3532-50 con capacitancia mínima de 0.32 pF, inductancia de 16 nH, impedancia máxima de 5 MHz y precisión de $\pm 0.08\%$, el cual se muestra en la Figura 3.12, para determinar los valores de permitividad relativa (ϵ_r), pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) y resistividad. Las mediciones de las propiedades dieléctricas de los materiales se realizaron en un intervalo de frecuencia de 50 Hz a 5 MHz, los compactos fueron recubiertos previamente con pasta de plata.



Figura 3.12. Medidor LCR.

Capítulo 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en base a lo planteado en el diagrama experimental por agente dopante.

IV.I. Caracterización de polvos de partida.

Iniciamos la caracterización de los polvos precursores con el objetivo de obtener la estructura tipo granate, así como optimizar los parámetros de síntesis en la introducción de Ce^{3+} , Nd^{3+} y la doble sustitución con concentración fija de Bi^{3+} de $x=0.8$ variando la concentración de Nd^{3+} para establecer el modo en que afecta la presencia de los diferentes cationes sobre las propiedades del YIG.

IV.I.I. Caracterización cristalográfica.

Los difractogramas de los polvos precursores se presenta en la figura 4.1, donde se observa que el Y_2O_3 presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo (ICDS#43465), el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ romboédrica (ICDS#33-0664) y la estructura del $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ es ortorrómbica. Sin embargo, debido a que éste último es altamente higroscópico, se dificulta la identificación de los picos asociados, por la humedad presente en la muestra y el efecto de tamaño de partícula, ya que la forma de los picos del patrón de difracción está determinado por las características de la muestra.

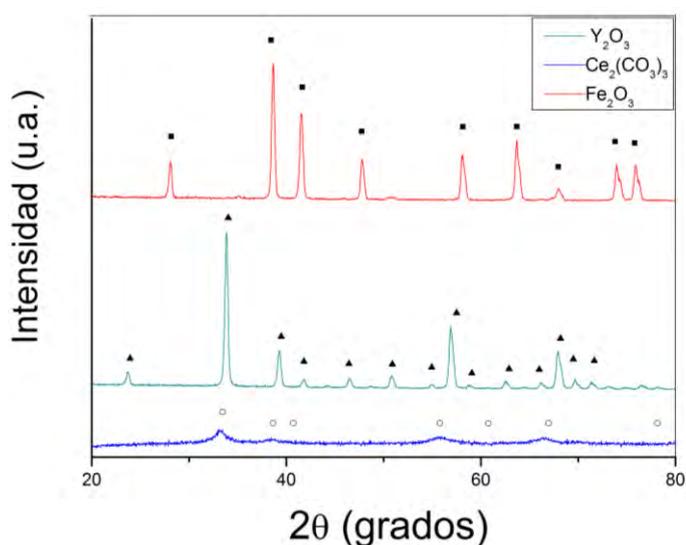


Figura 4.1. Difractograma de los polvos de partida.

IV.I.II. Caracterización magnética.

En la figura 4.2 se presenta el ciclo de histéresis magnético de los polvos de partida, los resultados obtenidos son los esperados, ya que el Y_2O_3 presenta comportamiento diamagnético, mientras que el Fe_2O_3 presenta un comportamiento ferromagnético débil, con un valor de magnetización específica máximo de 4 emu/g, y $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ muestra comportamiento paramagnético, de modo que se espera que después del proceso de activación por molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico se obtenga la estructura del $Y_3Fe_5O_{12}$.

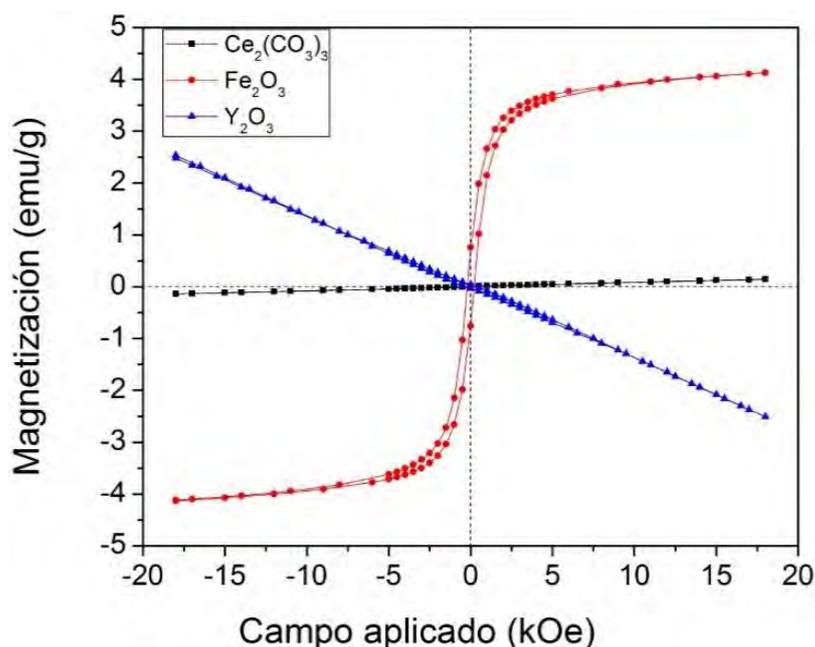


Figura 4.2. Ciclos de histéresis de Y_2O_3 , Fe_2O_3 y $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$

IV.I.III. Caracterización morfológica.

En la figura 4.3 se muestran las micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los polvos de Y_2O_3 , donde se aprecia morfología de tipo subhedral (Subh, muestran alguna traza de forma cristalina), con distribución homogénea y tamaño medio de partícula inferior a $10 \mu m$; del mismo modo para Fe_2O_3 , se aprecian grandes aglomeraciones de pequeñas partículas con tamaño superior a $70 \mu m$.

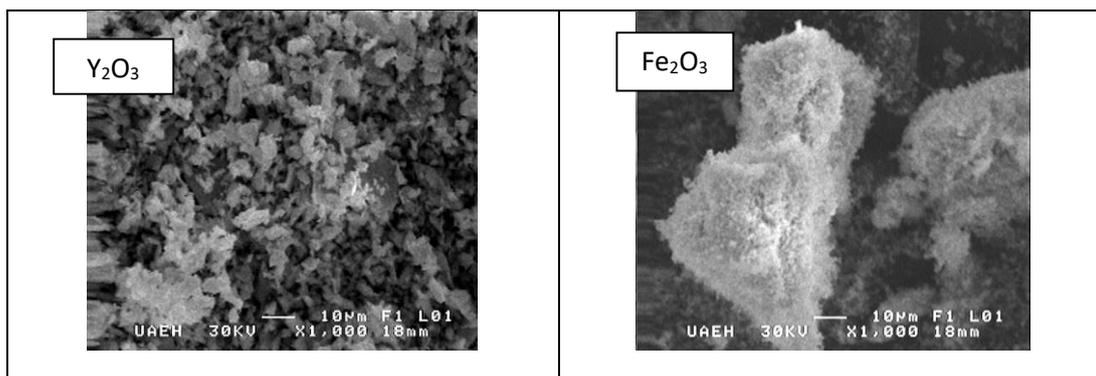
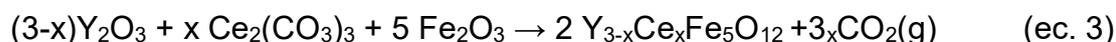


Figura 4.3. Micrografías obtenidas con MEB de mezcla de precursores.

IV.II Estudio del ión Ce^{3+} dentro de la estructura del YIG

La finalidad de este apartado describir los resultados de introducir dentro de la estructura del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ el ion de tierra rara Ce^{3+} cuyo número atómico es 58, masa atómica 140.12 g/mol, momento magnético de $1.0 \mu_B$, configuración $[\text{Xe}] 4f^15d^16s^2$ y radio iónico del Ce^{3+} 1.01 Å. La reacción química para obtener $2\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ es:



Una vez realizado el proceso de activación por molienda de alta energía para obtener $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$), en la figura 4.4 se observa la mezcla de polvos en función del nivel de dopaje, con mínima variación en la coloración, lo cual permite deducir que no hay aparentes modificaciones en la composición química. Se sabe que el color de cada material en polvo está relacionado con aspectos densidad asociado con la composición química, sin embargo, se trata de una apreciación subjetiva y cualitativa, adicionalmente se requiere conocer la estructura cristalina del material molido.

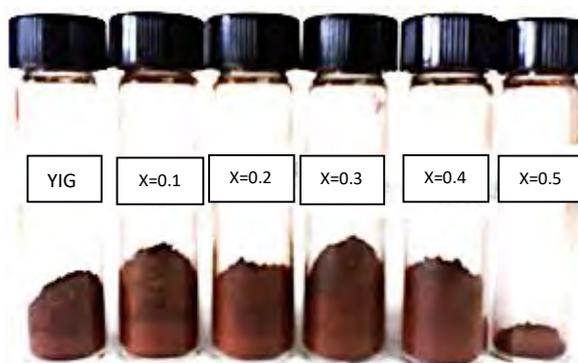


Figura 4.4. Polvos molidos de $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

En base al diagrama experimental, los patrones de difracción de RX obtenidos de la mezcla de polvos $Y_2O_3+Fe_2O_3+Ce_2(CO_3)_3$ sometidos a molienda de alta energía durante 5 horas para formar $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) se presentan en la figura 4.5, se observa para todas las composiciones los picos de reflexión de la ortoferrita de itrio, $YFeO_3$ (ICDS #43260, S.G. *Pbnm*), asociada al pico de mayor intensidad ubicado alrededor de $2\theta = 38.6^\circ$. Debido a que no se aprecian los picos correspondientes a los materiales precursores, se puede aceptar que en el interior de la estructura cristalina de la ortoferrita de itrio se han introducido los cationes de Cerio, sin embargo no es posible confirmarlo dado que el límite de detección del difractómetro utilizado no permite observar los picos correspondientes al compuesto de Cerio.

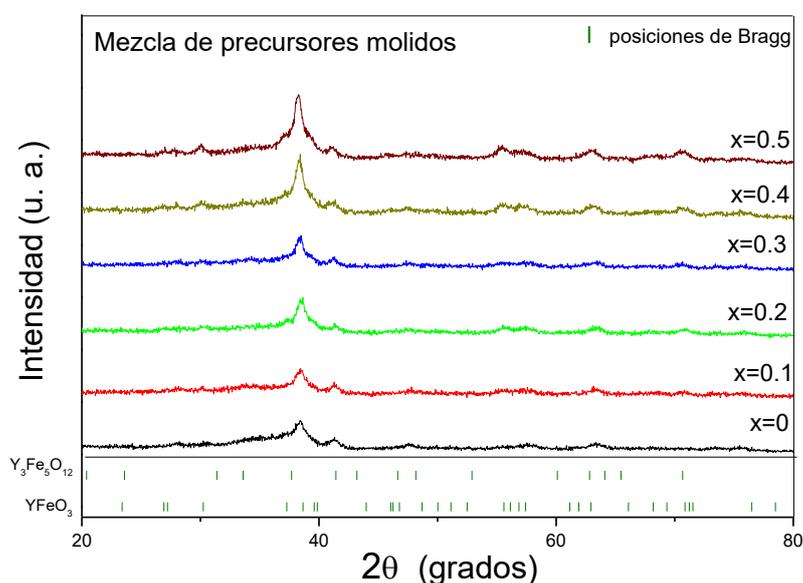


Figura 4.5. Difractogramas de mezcla de polvos precursores.

Se puede concluir que se ha obtenido una fase intermedia asociada con la estructura granate, la cual es una ferrita con estructura ortorrómbica, mucho más sencilla de formar debido a que la cantidad de átomos de la celda unitaria es mucho menor (16) comparada con la tipo granate (160) y por otra parte el ciclo de histéresis magnético de los polvos molidos de $Y_2O_3 + Fe_2O_3 + Ce_2(CO_3)_3$ sometidos a molienda de alta energía durante 5 horas para formar $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$), se presentan en la figura 4.6.

Es posible apreciar que en todas las muestras analizadas el comportamiento es ferrimagnético débil, con coercitividads del orden de 100 Oe y magnetizaciones específicas de 0.43 y 1.19 emu/g para $x=0$ y $x=0.5$, respectivamente, a un campo de 18 kOe, con esto es posible afirmar que se forma la fase ortoferrita de itrio.

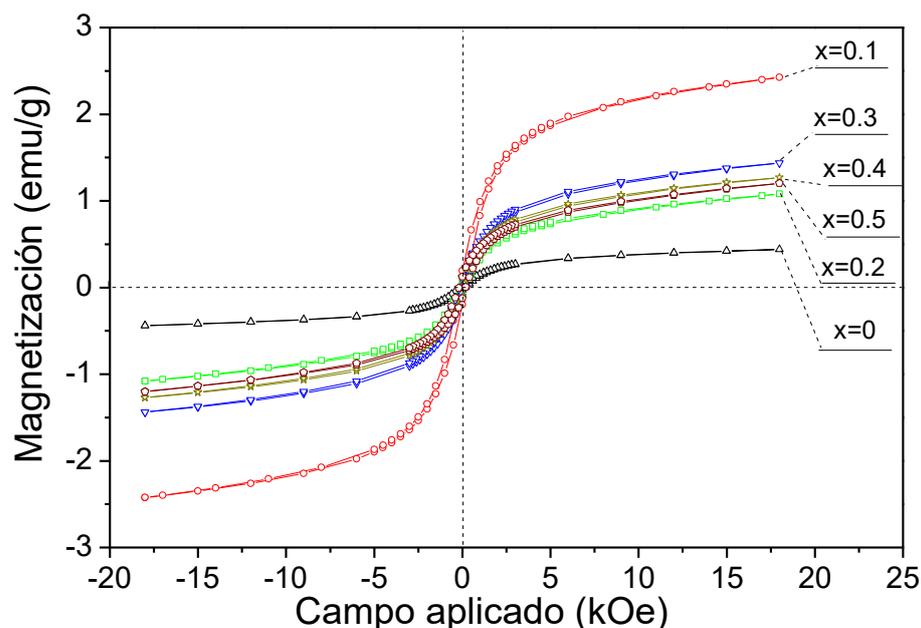


Figura 4.6. Ciclo de histéresis de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Adicionalmente se observa que al incrementar el nivel de dopaje, los valores de magnetización específica decrecen, sin embargo, no es de manera sistemática, asociado a la disminución de las interacciones de súper intercambio debido a la deformación en la estructura.

En base a estos resultados, se deduce que la energía aportada durante el proceso de molienda incrementa los valores magnéticos asociados a micro deformaciones inducidas por el método de síntesis, pero no es suficiente para la formación del $Y_3Fe_5O_{12}$, sin embargo, se espera que reduzca la energía térmica necesaria para la formación de la estructura granate comparada con otros métodos como el método convencional de reacción en estado sólido. En este sentido, para determinar la temperatura necesaria para la síntesis de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$, se realizaron análisis termo gravimétricos (TG/DTA) a los polvos con el nivel de dopaje más elevado ($x=0.5$ %Ce en peso).

En la figura 4.7 se presenta el termograma DTA de la mezcla de polvos Y_2O_3 , + Fe_2O_3 + $Ce_2(CO_3)_3$ molidos durante 5 horas para formar $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ donde se observan transformaciones de fase asociadas a señales a $650^\circ C$, atribuido a la oxidación de los iones de Ce^{3+} a Ce^{4+} con la formación de óxido de Cerio (CeO_2), y una segunda señal, muy ancha, inicia a $1000^\circ C$ y concluye a $1400^\circ C$, asociado al cambio estructural de la formación del granate, y que indica que la transformación completa de fases se produce a elevados porcentajes de Ce en $1000^\circ C$. Para evaluar el efecto del Ce^{4+} en forma de CeO_2 sobre las propiedades del $Y_3Fe_5O_{12}$ y su estructura, se realizaron tratamientos térmicos a 1000 a $1400^\circ C$ durante dos horas.

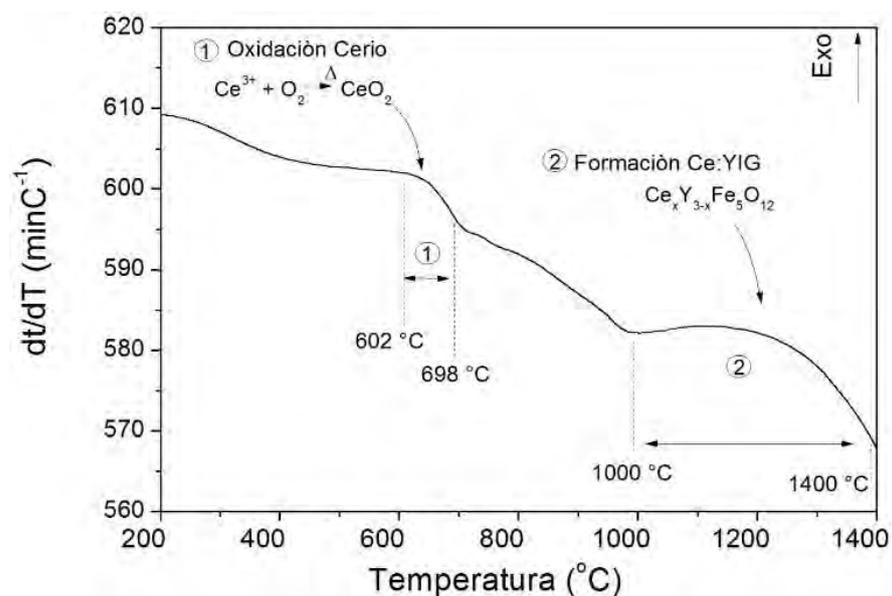


Figura 4.7. Termograma de mezcla de polvos $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Se observan cambios en la coloración de los polvos molidos y tratados térmicamente a 1000 °C durante 2 horas, ver figura 4.8, lo que implica cambios en la estructura del material, hecho que se confirma mediante difracción de RX.

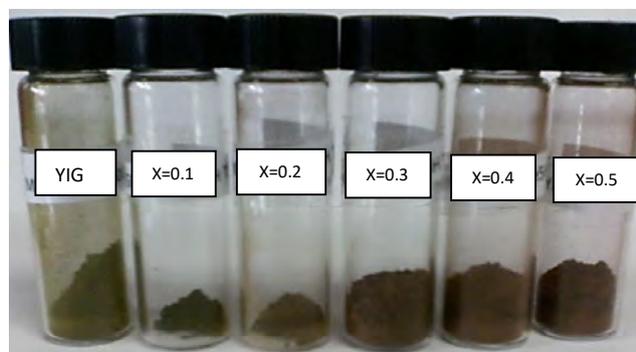


Figura 4.8. Polvos de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) tratados a 1000 °C.

IV.II.I. Caracterización cristalográfica.

En los difractogramas presentados en la figura 4.9, de las muestras de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) tratadas térmicamente a 1000 °C durante 2 horas, se observan los picos de reflexión correspondientes a la estructura cristalina del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ICDS # 2012, *Ia3d*) con pequeñas cantidades de óxido de Cerio, CeO_2 (ICDS#9009008, *Fm3m*) como

fase secundaria, que incrementa cuando la concentración de iones de Ce^{3+} es mayor a 0.3.

Efecto de la concentración

Adicionalmente se observa desplazamiento del pico principal en 32 grados de 2 theta hacia ángulos mayores atribuido a la modificación de los ángulos de enlace al incorporar iones Ce^{3+} (1.01 Å) en sitios dodecaédricos por iones de Y^{3+} (1.09 Å) [59]. Lo anterior permite corroborar que no se introduce en su totalidad los iones de Cerio dentro de la estructura del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, lo cual es acorde con los antecedentes [35] y con los análisis térmicos (ver figura 4.10) donde el pico de transformación exotérmico se amplía hasta 1400°C, de ahí surge la necesidad de aplicar temperatura de tratamiento a 1100, 1200, 1300 y 1400 °C durante 2 horas.

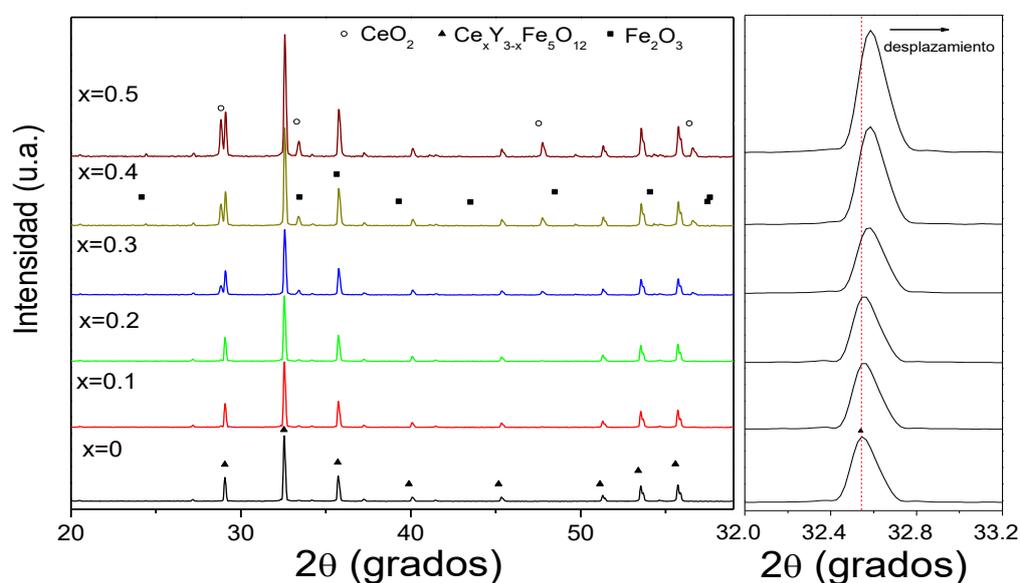


Figura 4.9. Difractogramas de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratados a 1000 °C.

Efecto de la temperatura

En base a los patrones de difracción obtenidos de las muestras de $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas térmicamente de 1000 a 1400 °C (con intervalos de 100 °C), que se muestran en la figura 4.11, se observa cualitativamente que la cantidad de CeO_2 disminuye al incrementar la temperatura, asociado al proceso difusivo, además como en el caso de las muestras tratadas a 1000 °C también se aprecia el desplazamiento del pico principal en 32.5° en 2-theta, efecto asociado a la mayor sustitución de los iones de Ce^{3+} en la estructura del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Ya que los planos cristalográficos característicos del YIG corresponden a todas las concentraciones estudiadas, poniendo especial atención a las muestras tratadas a 1400 °C, en las cuales no se observan los picos correspondientes al CeO_2 , esto nos lleva a someter a tratamiento térmico los polvos molidos, para obtener $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$).

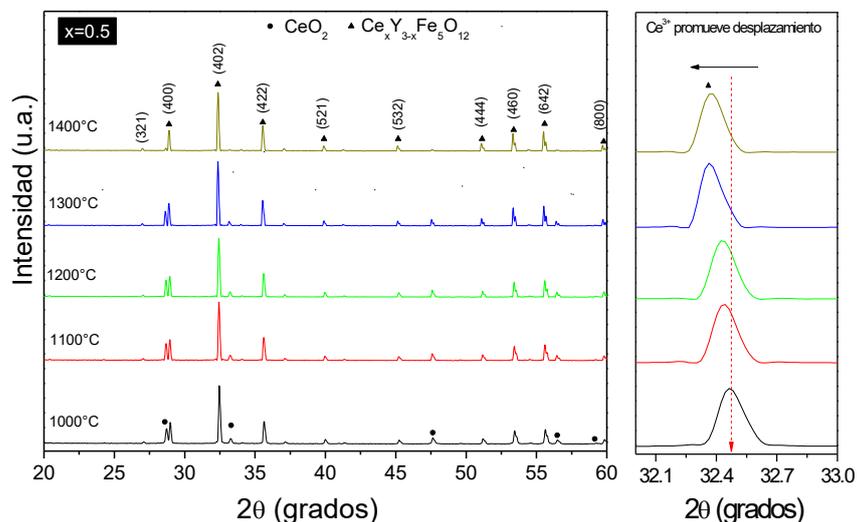


Figura 4.10. Difractogramas de $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas 1000 a 1400 °C.

Los patrones de difracción obtenidos se presentan en la figura 4.12, debido a la imperante necesidad de cuantificar las fases obtenidas, se realizó refinamiento Rietveld, ver Figura 4.12 a la muestra con mayor concentración de Cerio, $x=0.5$, tratada térmicamente a 1400 °C, obteniendo una pureza hasta de 99.05 %

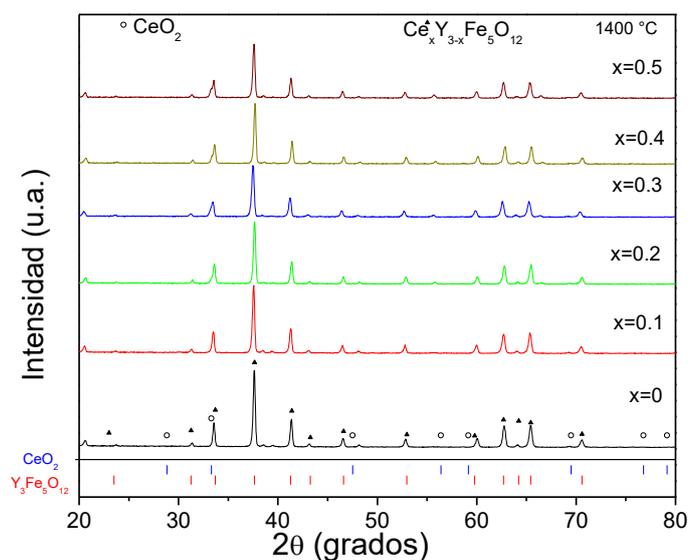


Figura 4.11. Difractogramas de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

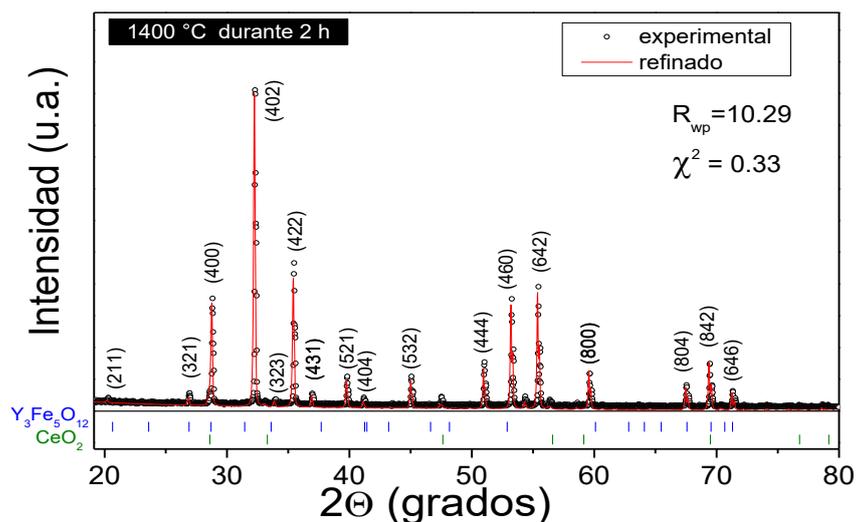


Figura 4.12. Refinamiento Rietveld de $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$

La Tabla VIII resume los resultados obtenidos para $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$ en función de la temperatura de tratamiento térmico, con ellos se confirma la presencia del CeO_2 como fase secundaria, que disminuye de 7.24 % a 0.95 % para los polvos tratados a 1000 °C y 1400 °C, respectivamente; con incremento del parámetro de red. Paralelamente se mencionan los valores de coercitividad (H_c), los cuales disminuyen de 4.11 a 0.4 Oe con el incremento de la temperatura de tratamiento.

Tabla VIII. Refinamiento Rietveld $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$ tratados de 1000 °C a 1400 °C.

Temperatura	Fase ICSD	% Fase	Tamaño de Cristalita (Å) D_m	Parámetro de red (Å) (a)	(μ_s)	Ajuste χ^2	M_s	H_c	M_r
							emu/g	Oe	emu/g
1000 °C	YIG <i>Ia3d/108628</i>	92.76	1316 ± 15	12.3872 $\pm 6 \times 10^{-4}$	1.4x1 0 ⁻⁷	1.09	21.92	47.68	4.14
	CeO_2 <i>Fm3m/9009008</i>	7.24							
1100 °C	YIG <i>Ia3d/108628</i>	92.92	3106 ± 135	12.3884 $\pm 4 \times 10^{-4}$	2.1x1 0 ⁻⁶	1.12	23.03	40.26	4.02
	CeO_2 <i>Fm3m/9009008</i>	7.07							
1200 °C	YIG <i>Ia3d/108628</i>	93.34	3106 ± 1 47	12.3872 $\pm 5 \times 10^{-4}$	5.8x1 0 ⁻⁸	1.29	24.52	31.16	3.24
	CeO_2 <i>Fm3m/9009008</i>	6.66							
1300 °C	YIG <i>Ia3d/108628</i>	94.97	3118 ± 202	12.3925 $\pm 7 \times 10^{-4}$	6.8x1 0 ⁻⁹	1.11	25.32	16.96	1.61
	CeO_2 <i>Fm3m/9009008</i>	5.03							
1400 °C	YIG <i>Ia3d/108628</i>	99.05	4166 ± 274	12.4044 $\pm 6 \times 10^{-4}$	5.2x1 0 ⁻⁸	1.22	26.77	4.78	3.21
	CeO_2 <i>Fm3m/9009008</i>	0.95							

D_m : tamaño de cristalita, μ_s : micro deformaciones, a : parámetro de red, M_s : magnetización de saturación, H_c : Coercitividad, M_r : magnetización remanente.

IV.II.II. Caracterización magnética.

Con respecto al comportamiento magnético de las muestras en estudio, se presentan en la figura 4.13 los ciclos de histéresis mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) de los polvos de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) molidos durante 5 horas y tratados térmicamente a 1000°C durante 2 horas.

Efecto de la concentración.

Los ciclos de histéresis magnéticos de las muestras $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) molidas y tratadas térmicamente a 1000°C durante 2 horas, fueron realizados a temperatura ambiente; exhiben comportamiento ferrimagnético, cuyos valores de magnetización de saturación (M_s) para la muestra sin dopar ($x=0$) fue de 28 emu/g disminuyendo hasta 21 emu/g para la concentración de $x=0.5$, se observa variación de los valores de coercitividad (H_c) de 20 a 47 Oe para $x=0$ y $x=0.5$ respectivamente, asociado a la cantidad de ortoferrita (YIP) YFeO_3 y a CeO_2 como fases secundarias y por consecuencia disminución de la respuesta magnética.

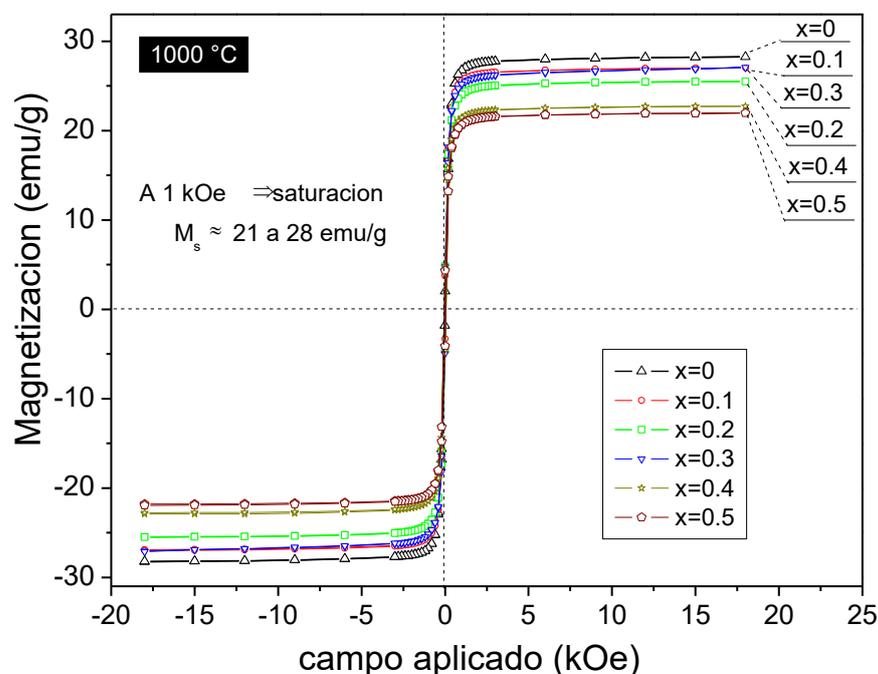


Figura 4.13. Ciclo de histéresis de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas a 1000°C

En la Tabla VIII se presenta la variación de los valores magnéticos M_s , H_c y M_r de los polvos de $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$ tratados térmicamente de 1000 a 1400 °C. La muestra sin Cerio ($x=0$) tratada térmicamente a 1000 °C durante dos horas, presenta el mayor valor de M_s de 28.26 emu/g, para la muestra con $x=0.1$ la M_s fue de 26.9 emu/g, así como M_s de 25.48 emu/g para la muestra con $x=0.2$, dichos valores se asocian al óxido de Cerio en la estructura, sin embargo para $x=0.3$ la M_s de 27.07 emu/g incrementa, esto puede ser atribuido a la gran cantidad de micro esfuerzos presentes en la red debido a la introducción de los iones Cerio, sin embargo para $x=0.4$ la M_s disminuye a 22.9 emu/g y para $x=0.5$ la M_s fue de 21.79 emu/g debido al óxido de cerio en los límites de grano y al pequeño tamaño de cristalita, valores acordes con el incremento de la coercitividad hasta 47 Oe . Finalmente la M_r no presenta variación significativa con el nivel del dopaje.

Acorde con la teoría de Néel, la estructura tipo granate se calcula con la siguiente ecuación: $MYIG=[M_d-M_a]-M_c$, donde M_d , M_a y M_c son los momentos magnéticos de los cationes en sitios tetraédricos, octaédricos y dodecaédricos, por ello la disminución del momento magnético es resultado del efecto de la concentración.

Efecto de la temperatura.

En base a lo anterior, a la muestra con mayor concentración de Cerio ($Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$) se le realizaron tratamientos térmicos desde 1000 hasta 1400 °C con incrementos de 100 °C, para evaluar el efecto de la temperatura sobre su estructura y propiedades magnéticas.

En la Figura 4.14 se aprecian los ciclos de histéresis de las muestras de $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ tratadas de 1000 a 1400 °C, los cuales presentan comportamiento ferrimagnético característico del $Y_3Fe_5O_{12}$, la magnetización de saturación (M_s) para la muestra tratada a 1000 °C fue de 21.79 emu/g y para la muestra tratada a 1400 °C de 26.7 emu/g, el incremento es asociado a la introducción de los iones Cerio en la estructura del $Y_3Fe_5O_{12}$ por efecto de la temperatura, dando como resultado la ausencia de óxido de Cerio. Del mismo modo se observa disminución de los valores de coercitividad (H_c) de 47 a 4.7 Oe para la muestra tratada a 1000 y 1400°C respectivamente (ver Tabla VIII), lo cual se traduce en mínima cantidad de energía para magnetizar o desmagnetizar el material.

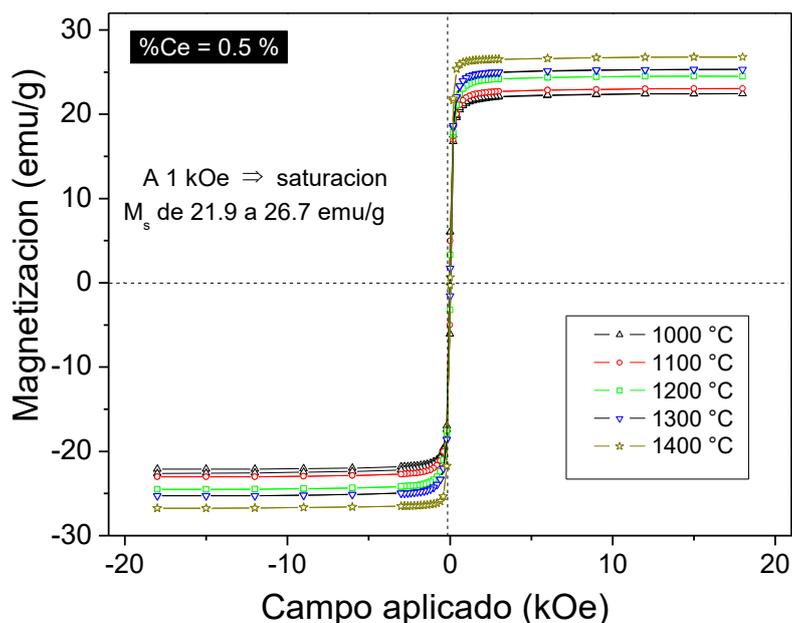


Figura 4.14. Ciclo de histéresis de $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas de 1000 a 1400 °C.

Por lo anterior se corrobora que las propiedades magnéticas mejoran por efecto de la temperatura, se procedió a tratar térmicamente los polvos de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) a 1400 °C y de este modo determinar el efecto de la temperatura con respecto a la concentración de iones de Cerio. En la Figura 4.15 se presentan los ciclos de histéresis obtenidos de las muestras de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) a 1400 °C.

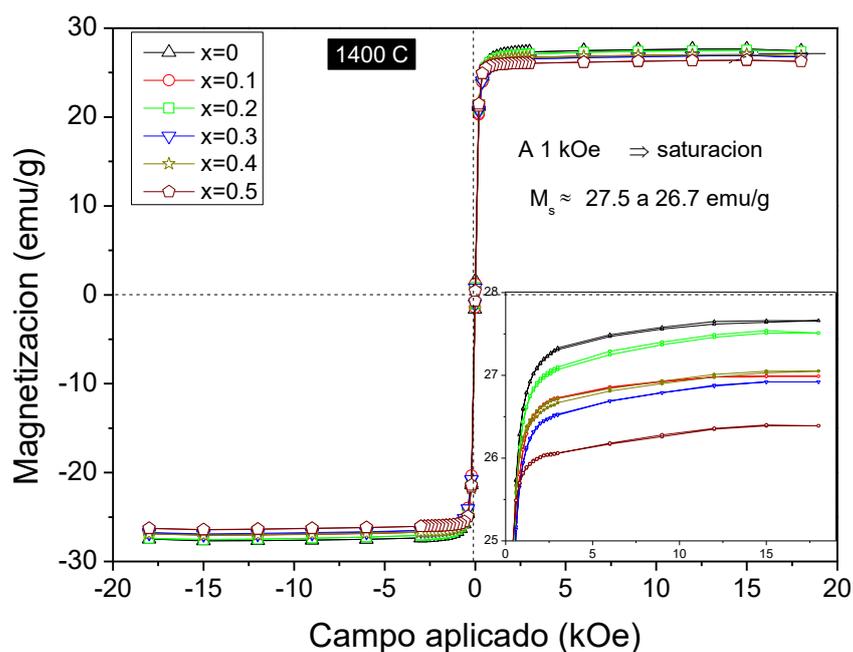


Figura 4.15. Ciclo de histéresis de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas a 1400 °C.

Se observan valores de M_s promedio de 27 emu/g, para todas las muestras tratadas a 1400 °C, este incremento es asociado a la introducción de los iones Cerio en la estructura del YIG acorde con los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos X. Del mismo modo se obtienen pequeños valores de coercitividad (H_c) de 13 a 4.7 Oe, con M_r que disminuye de 14 a 3 emu/g conforme incrementa el nivel de dopaje, sin embargo, los resultados obtenidos mejoran con respecto a los reportados por otros autores [21, 59, 37].

La fluctuación de la respuesta magnética de las muestras $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) tratadas a 1400 °C con respecto a las muestras tratadas térmicamente a 1000 °C se resumen en la Tabla IX, donde los valores de magnetización de saturación M_s , remanencia M_r y coercitividad H_c , así como de los polvos molidos.

Para correlacionar los resultados obtenidos de los ciclos de histéresis, consideramos que la M_s es una propiedad intrínseca, la cual depende de la composición química y de la estructura cristalina, mientras que el H_c , es una propiedad extrínseca, que depende de la morfología, tamaño y forma de las partículas de polvo, este valor corresponde a la habilidad del material a ser desmagnetizado cuando es expuesto bajo la acción de un campo magnético externo.

Tabla IX. Valores de M_s , M_r y H_c para polvos de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$, con y sin tratamiento térmico

Nivel de dopaje Ce (x)	Materiales sólo molidos		tratadas térmicamente a 1000 °C			tratadas térmicamente a 1400 °C		
	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)
0	0.4392	0.0265	28.26	20.17	1.95	27.48	13.35	14.09
0.1	2.425	0.1977	26.9	35.06	3.36	26.83	12.51	11.64
0.2	1.08	0.08	25.48	44.91	4.59	27.37	9.42	7.83
0.3	1.439	0.1056	27.07	47.82	4.75	26.83	8.72	7.62
0.4	1.272	0.1076	22.9	47.53	4.62	26.91	7.71	6.09
0.5	1.199	0.1258	21.79	47.68	4.14	26.29	4.78	3.21

Por otra parte sabemos que los iones Y^{3+} son diamagnéticos, por lo que su momento magnético es nulo, mientras que los iones que se introducen en la estructura como agente dopante sustituyendo al itrio, el Ce^{3+} , es paramagnético, con un momento magnético de $1 \mu_B$, el cual se alinea de forma paralela con el momento magnético total del hierro, por esta razón se espera que el momento magnético total del sistema dopado con Cerio, Ce-YIG aumente su valor, sin embargo, existen diversos factores que modifican el aporte magnético, tal como el tamaño del ion dopante Ce^{3+} que produce distorsión en la red, la cual propicia cambios en el ángulo y longitud del enlace de súper intercambio Fe-O-Fe de 180 °, afectando las propiedades del YIG.

Con esto se concluye que la temperatura de tratamiento térmico promueve la introducción de iones de Ce^{3+} dentro de la estructura del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, por proceso difusivo, que se refleja en el incremento sistemático de los valores de magnetización específica y por consecuencia disminución de CeO_2 como fase secundaria.

IV.II.III. Caracterización morfológica.

Con la finalidad de conocer la morfología de los polvos tratados térmicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, en la Figura 4.16 se observan partículas de $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ aglomeradas con forma redondeada, la formación de cuellos es asociada al proceso difusivo, además de puntos blancos atribuidos al CeO_2 en los límites de grano.

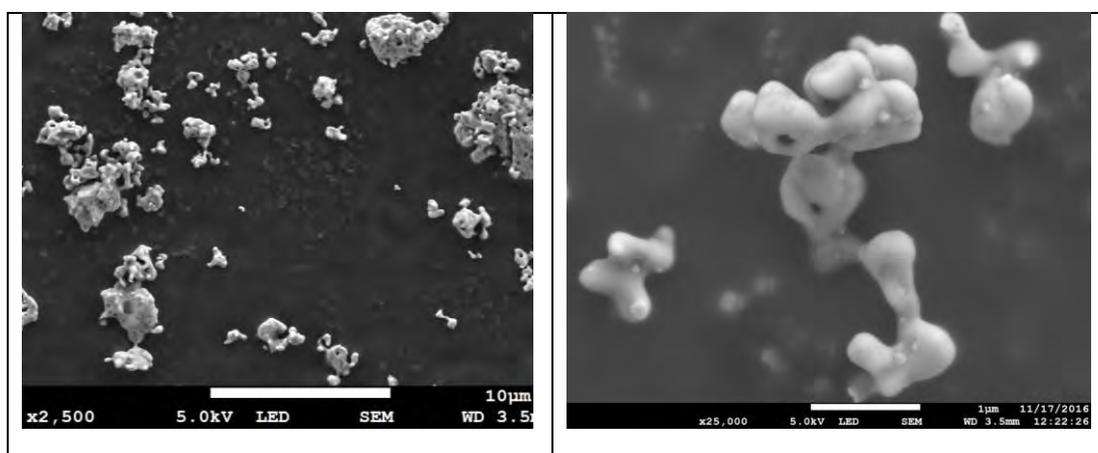


Figura 4.16. Micrografía de polvos $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratados térmicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Para lograr la completa difusión, se realizaron tratamientos térmicos hasta $1400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, en la Figura 4.17 se observa al $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ y en la Figura 4.18 al $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

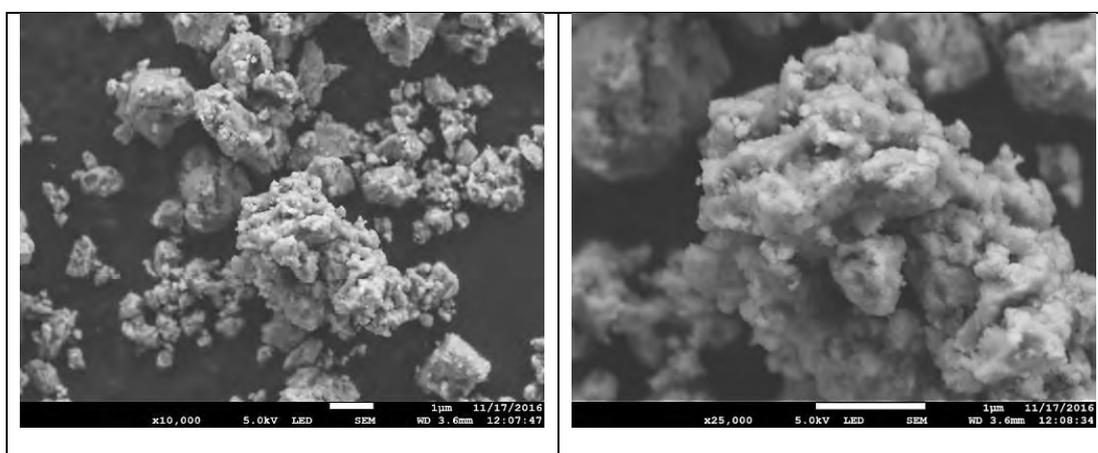


Figura 4.17. Micrográficas de polvos $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratados térmicamente a $1400\text{ }^\circ\text{C}$

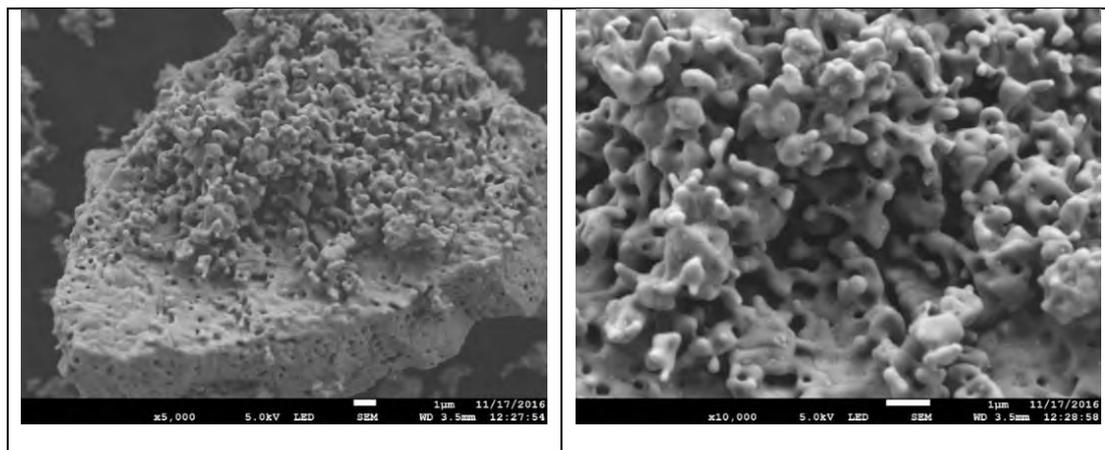


Figura 4.18. Micrografías de polvos $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratados térmicamente a $1400\text{ }^\circ\text{C}$

En las muestras tratadas térmicamente a $1400\text{ }^\circ\text{C}$, se observa distribución homogénea de partículas grandes asociado al efecto del aumento de la temperatura de tratamiento térmico, ya que el proceso de sinterización e incremento de tamaño de partícula depende de la transición de monodominio a multidominio [69], afectando la coercitividad, que se asocia con la cantidad de CeO_2 en los límites de grano debido a la baja difusión de Ce^{3+} , inhibiendo el crecimiento del grano sin destruir la estructura del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [60].

Finalmente se observa que la cristalización es más completa con la temperatura de tratamiento térmico, por ello se procede a evaluar las propiedades del CeYIG para establecer su utilidad como material tecnológico.

IV.II.IV Caracterización espectroscópica de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Por otra parte resulta necesario de confirmar la introducción de los iones de Ce^{3+} en la estructura de la ferrita tipo granate, para ello se recurrió a la Espectroscopia de Infrarrojo (IR), los resultados se presentan en la Figura 4.19, los análisis corresponden al rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

El espectro de FTIR muestra ciertas depresiones características de la estructura del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, dando indicio de una síntesis exitosa, los modos de vibración localizados en 566 , 611 y 658 cm^{-1} en modo de Transmitancia se asocian a los enlaces Fe-O atribuidos a los modos asimétricos de los sitios tetraédricos, así también las bandas de absorción entre 913 y 864 cm^{-1} características de la estructura granate, acorde con lo reportado [61, 32, 62].

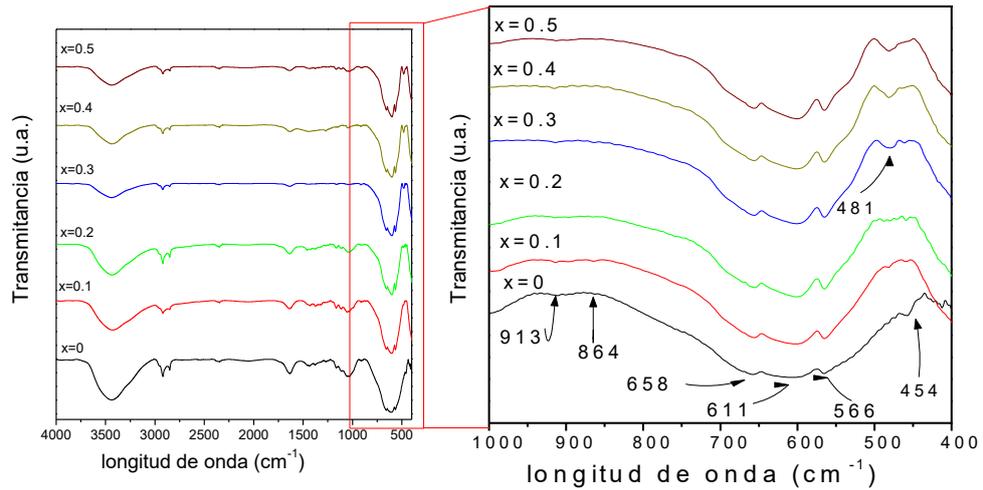


Figura 4.19. Espectro IR de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) tratadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

Es posible observar cambios en la estructura a partir de un nivel de dopaje mayor con $x=0.3$, con el ensanchamiento de las bandas entre 650 cm^{-1} a 530 cm^{-1} y entre 500 cm^{-1} a 410 cm^{-1} esto es atribuible a la aparición de óxido de Cerio (CeO_2) asociado a las bandas de absorción entre 520 cm^{-1} y 430 cm^{-1} .

IV.II.V Caracterización dieléctrica.

Una etapa más en este proceso, es la fabricación de compactos, se obtuvieron pastillas en verde, sus dimensiones promedio de 10.275 mm de diámetro, 1.61 mm de altura y peso de 0.4692 g , compactadas a 900 MPa uniaxialmente, las cuales fueron tratadas térmicamente a 1400°C durante 2 horas.

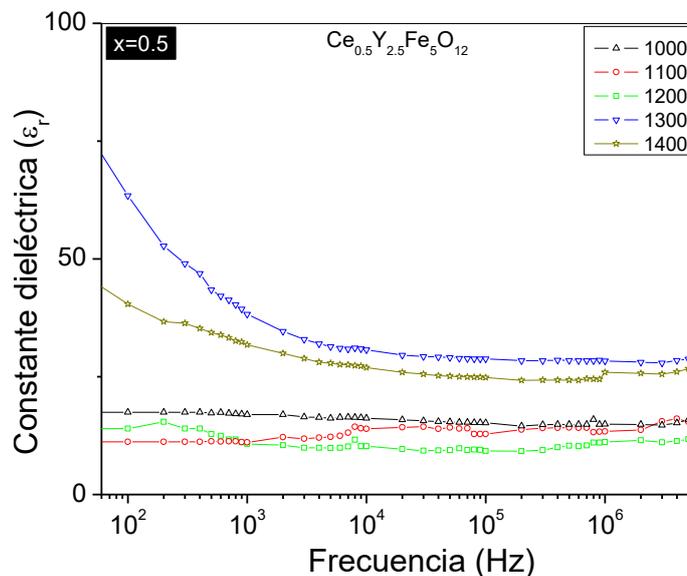


Figura 4.20 Variación de la ϵ_r de $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$

Después del tratamiento térmico se midieron los compactos con diámetros promedio de 10.36 mm, 1.68 mm de altura y peso de 0.47 g. La densidad teórica del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ es de 5.27 g/cm^3 , el cálculo de densidad corresponde a 3.47 g/cm^3 obteniendo densidades promedio de 67.1 % con respecto a la teórica. Finalmente se realizaron las mediciones de las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las muestras $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas térmicamente de 1000 a 1400 °C para cuantificar los valores de capacitancia C_p , pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) y resistividad con respecto a la frecuencia.

Para las muestras $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas en el rango de temperatura de 1000 °C a 1400 °C con incrementos de 100 °C (Figura 4.20) se aprecia fluctuación de la constante dieléctrica (ϵ_r) de 74 (para la muestra tratada a 1300 °C) a 9.2 (para la muestra tratada a 1000 °C), asociado al efecto de la temperatura, observándose altos valores de ϵ_r a bajas frecuencias con disminución constante conforme incrementa la frecuencia, dicho comportamiento es similar para todas las muestras. Ya que ϵ_r representa la densidad de energía electromagnética que se almacena en el interior del material.

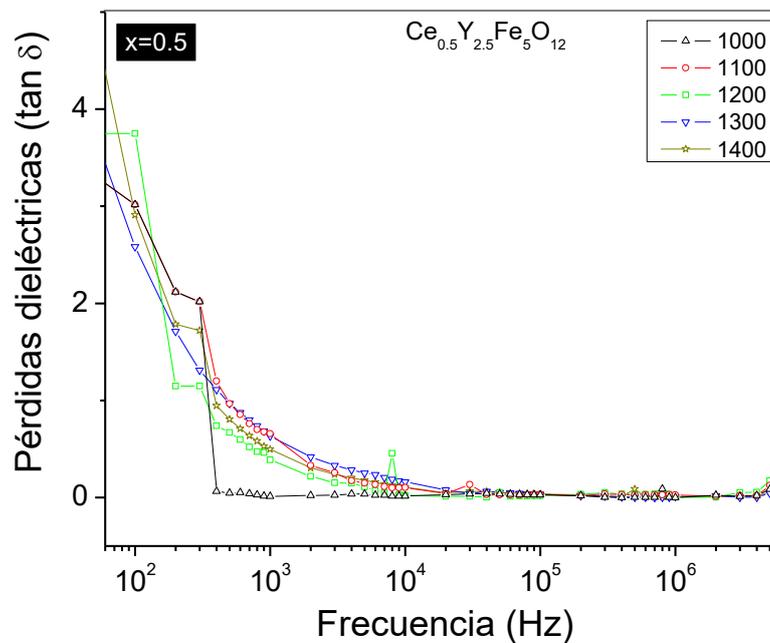


Figura 4.21 Variación de $\tan \delta$ de $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Con respecto a la $\tan \delta$ disminuye con el aumento de la frecuencia para todas las muestras en estudio, como se observa en la Figura 4.21, para frecuencias de mega Hertz las pérdidas fluctúan entre 0.17 para la muestra tratada a 1200 °C y 0.04 para la muestra tratada a 1300 °C. Debido a que la $\tan \delta$, es la capacidad del material para calentarse al variar el campo eléctrico, (voltaje) y la frecuencia, ya que se crea un dipolo eléctrico que provoca vibraciones, produciendo pérdidas que se reflejan en la longitud del ángulo de

la corriente, de tal forma que la energía disipada en las muestras analizadas es mínima lo que hace a estos materiales útiles para altas frecuencias de trabajo. A continuación (Figura 4.22) se presentan los gráficos obtenidos en base a la respuesta dieléctrica de las muestras $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) tratadas a 1400°C .

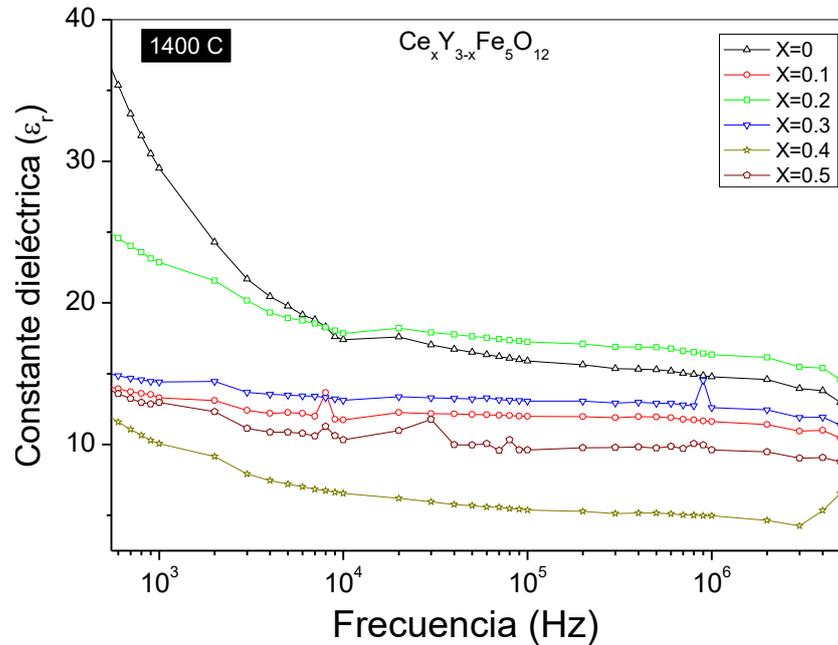


Figura 4.22 Variación de ϵ_r de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Con respecto a la constante dieléctrica de los compactos tratados térmicamente a 1400°C ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$), se aprecia que las muestras con mayor concentración de Cerio son las que presentan menor constante dieléctrica (ϵ_r), ya que a bajas frecuencias las muestras $x=0$ y la de $x=0.2$ con valores de ϵ_r de 37 y 25, respectivamente y a altas frecuencias ϵ_r de 12.9 y 14.5, respectivamente.

Por otra parte en la Figura 4.23, se aprecian mínimas pérdidas para las muestras de $x=0.3$ y $x=0.2$ con disminución de la $\tan \delta$ de forma constante con el incremento de la frecuencia para todas las muestras. Del mismo modo a bajas frecuencias es la muestra sin Cerio y la de $x=0.4$ las que presentan mayores pérdidas de 0.17 y 0.12, respectivamente, pero a altas frecuencias las muestras de $x=0.4$ y $x=0.5$ presentan pérdidas del orden de 0.08 y 0.07 respectivamente. Lo anterior es atribuido a defectos microestructurales, ya que cuando los dipolos tienen que reorientarse con la dirección del campo eléctrico; los poros y límites de grano son obstáculos, producen desfase y con ello disipación de energía.

En este sentido las muestras sin Cerio es la que mejores valores de ϵ_r y $\tan \delta$ presenta, con el incremento de la frecuencia el valor de ϵ_r va disminuyendo ligeramente pero con bajas pérdidas, similar comportamiento presenta la muestra de $x=0.2$ cuyo valor de ϵ_r a frecuencia de 100 Hz es mayor a la de la muestra de $x=0$ pero con menores pérdidas

atribuido a los iones Cerio, en general se observa que la introducción de iones Ce^{3+} disminuye la ϵ_r y las pérdidas dieléctricas cuyos valores fluctúan ya que no decrecen sistemáticamente, lo cual es asociado a que las muestras presentan alta porosidad lo cual afecta la polarización dieléctrica.

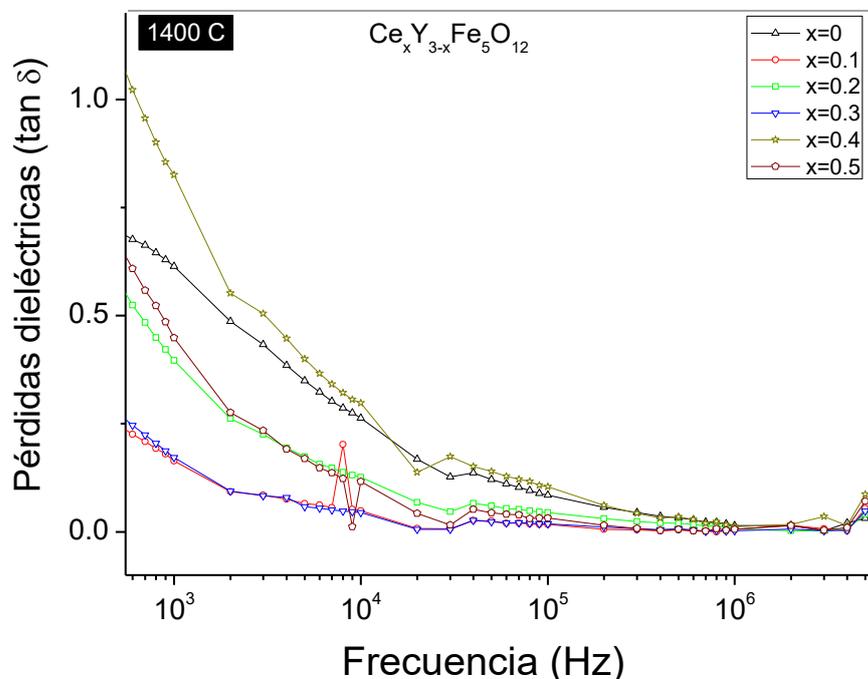


Figura 4.23 Variación $\tan \delta$ de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Los materiales obtenidos son cerámicos dieléctricos debido a que se polarizan en presencia de un campo eléctrico externo, con bajas pérdidas de corriente en el interior del material (ϵ' , efecto Maxwell-Wagner), por ser transparentes en frecuencias de microondas y de utilidad para la fabricación de circuitos de microelectrónica, capacitores, resonadores, filtros satelitales, entre otros dispositivos que trabajan en frecuencias de microondas.

Finalmente en la Figura 4.24 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de resistividad de las muestras $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas a temperatura de 1000 °C a 1400 °C, se aprecia aumento de los valores resistivos con la temperatura de tratamiento térmico y disminución conforme incrementa la frecuencia. Dicho comportamiento es similar para todas las muestras en estudio, con variación en las muestras tratadas a 1100 °C y 1300 °C que aumentan drásticamente su resistividad en frecuencias de Mega Hertz, atribuido a la alta porosidad de las muestras y a defectos micro estructurales.

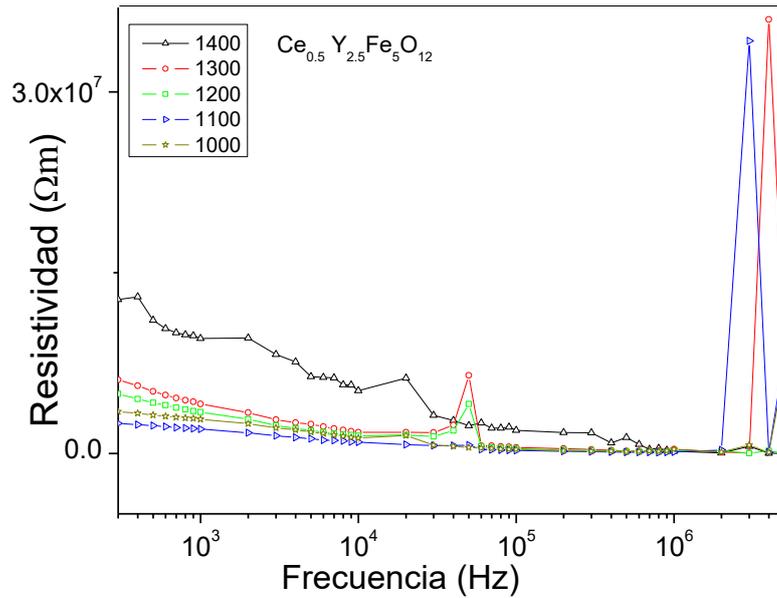


Figura 4.24. Variación de resistividad (ρ) $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$

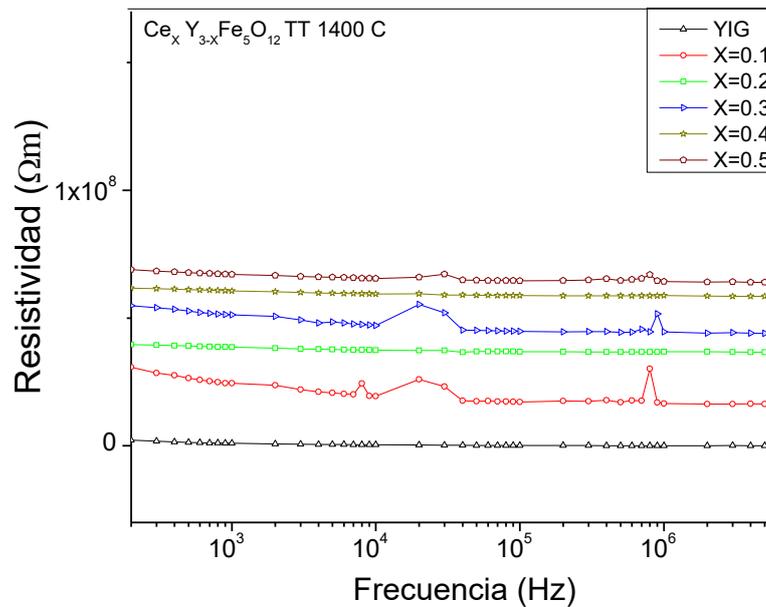


Figura 4.25. Variación de (ρ) de $Ce_X Y_{3-X} Fe_5 O_{12}$

Con respecto a los resultados obtenidos de los compactos tratados térmicamente a 1400 °C con concentraciones de ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) de la Figura 4.25, que sus valores de resistividad aumenten con el aumento de la concentración de los iones Cerio, sin embargo se mantienen constantes en el orden de $10^6 \Omega m$ en todo el rango de frecuencias estudiado, lo cual concuerda con las bajas pérdidas energéticas, con lo que se concluye que los materiales obtenidos tienen buena respuesta magnética y dieléctrica.

IV.III Estudio del ión Nd^{3+} dentro de la estructura del YIG.

La finalidad de este apartado es introducir dentro de la estructura del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ el ion (tierra rara) Nd^{3+} con número atómico 60, peso atómico 144.24 g/mol, momento magnético con $3.62 \mu_B$, configuración $[\text{Xe}]4f^35d^16s^2$ y radio iónico del Nd^{3+} de 1.09 Å.

La reacción química para obtener $2\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ es:

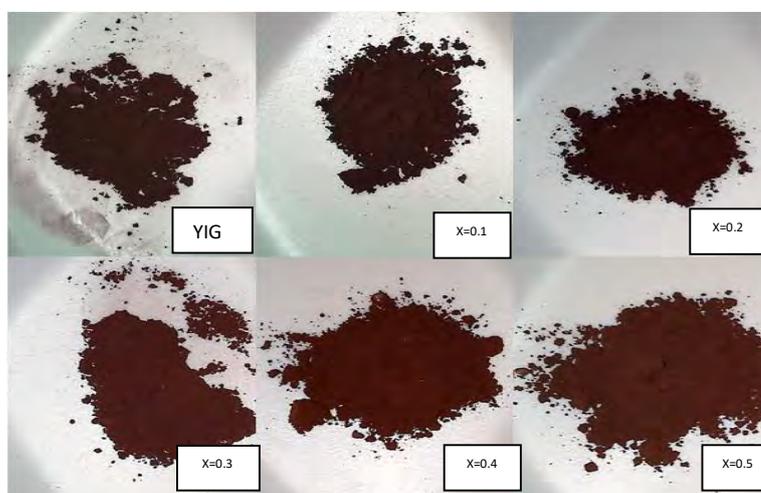


Figura 4.26 Mezclas de polvos de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

IV.III.I. Caracterización cristalográfica.

Una vez realizado el proceso de activación por molienda de alta energía, en la Figura 4.26 se observa la apariencia de las mezclas de polvos en función del dopaje, $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) con mínima variación en la coloración, sin cambios aparentes en la estructura cristalina.

Acorde a lo establecido en el diseño experimental, en la Figura 4.27 se presentan los difractogramas de los polvos molidos de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$), en los cuales se observan picos anchos con respecto a los polvos de partida de la Figura 4.1, asociado a la reducción del tamaño de partícula, así como a la deformación de la celda unitaria, ocasionado por el aporte energético debido a la introducción de micro deformaciones durante el proceso de molienda.

Se sabe que prolongados tiempos de molienda pueden provocar disminución del tamaño del cristal y contaminación por hierro, por ello se emplearon únicamente cinco horas de molienda.

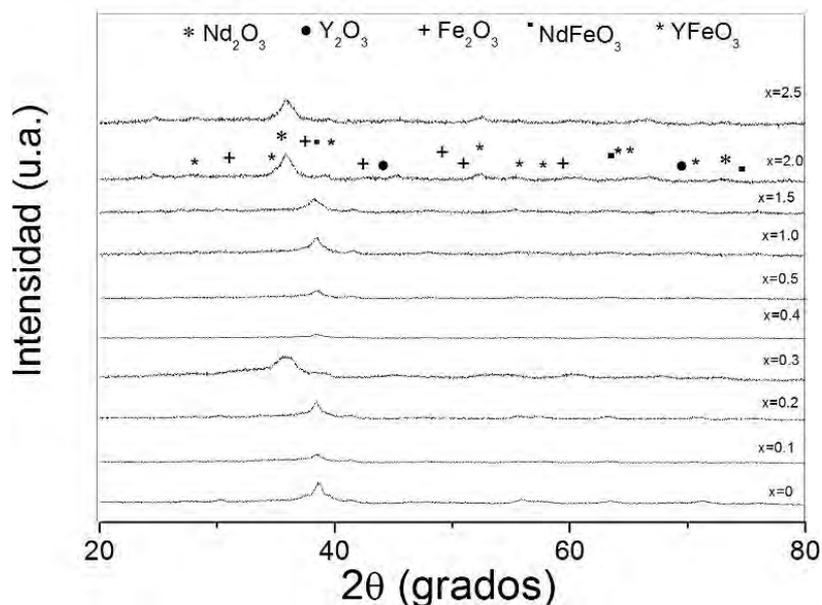


Figura 4.27 Difractogramas de mezcla de polvos precursores

Se observan picos característicos de los polvos precursores para las muestras con concentraciones de Neodimio de $x=0.3$, 2 y 2.5 además de YFeO_3 formada como fase intermedia de la estructura tipo granate. La ortoferrita tiene estructura ortorrómbica y es conformada por 16 átomos en la celda unidad.

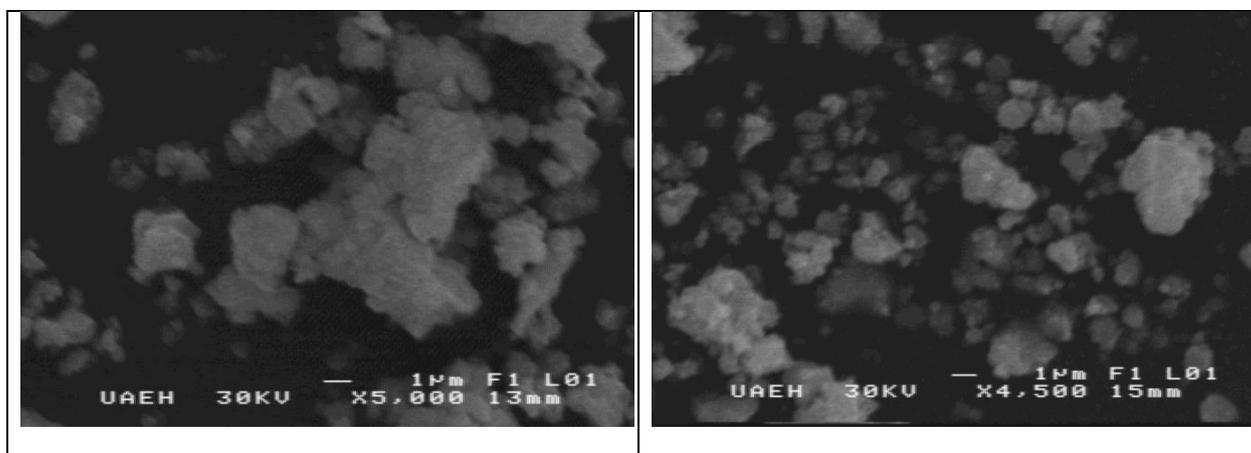


Figura 4.28 Micrografías de mezcla de polvos a) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ y b) $\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

En la Figura 4.28 se observan micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de $Y_3Fe_5O_{12}$ y $Nd_{0.1}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ de polvos activados mecánicamente mediante molienda de alta energía durante 5 horas, se aprecian partículas aglomeradas con tamaños menores a un micrómetro y morfología de tipo subhedral.

Por otra parte, el comportamiento magnético de las mezclas molidas también se estudió mediante ciclos de histéresis magnéticos, como se aprecia en la Figura 4.29, en todos los casos los materiales analizados presentan comportamiento ferrimagnético débil, con coercitividads del orden de 10 kOe y magnetizaciones específicas entre 0.75 y 1.8 emu/g. Adicionalmente, se observa que al incrementar el nivel de dopaje disminuyen los valores de magnetización específica asociado a la interacción química la cual da como resultado la formación de la fase ortoferrita de itrio.

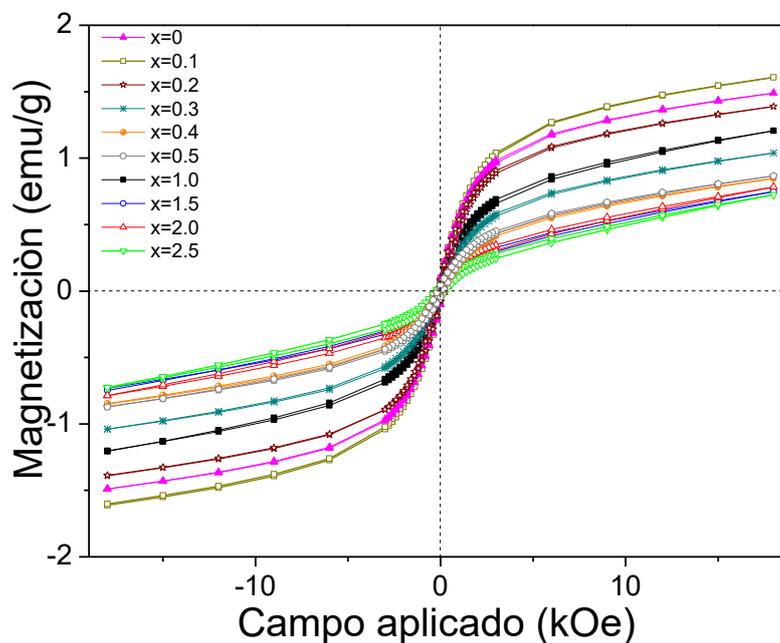


Figura 4.29 Ciclo de histéresis de mezcla de polvos precursores

Como se comentó en párrafos anteriores, la molienda de alta energía no aporta la suficiente energía para la formación de la estructura tipo granate, debido a la complejidad de la estructura, conformada por 160 iones en su interior.

Para determinar la temperatura en que la velocidad de cambio de masa es mayor, se realizó un análisis térmico diferencial de la muestra $Nd_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ mediante un DTA (Figura 4.30), que registró la masa de la muestra, en atmósfera oxidante controlada (aire) en función de la temperatura (25 a 1200 °C), con la ayuda del sistema de análisis de datos se derivó el termograma para obtener información más precisa sobre las transformaciones que tienen lugar en la muestra y con ello establecer la temperatura de transición de la estructura cristalina.

Se aprecian transiciones de fase con reacción endotérmica entre las temperaturas de 1050 °C y 1150 °C, que corresponde a la transformación de ortoferrita a la estructura tipo granate (Nd-YIG).

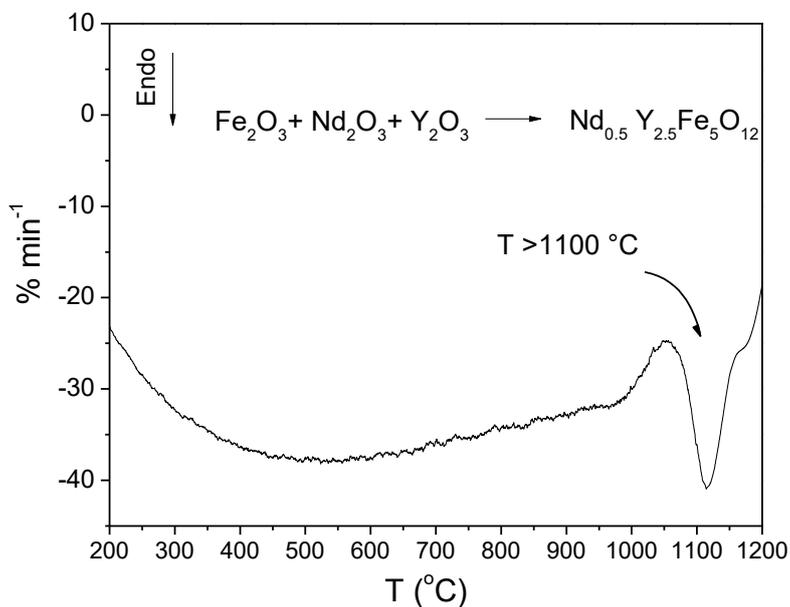


Figura 4.30 Termograma de mezcla de polvos precursores

Cabe mencionar que el termograma de la muestra $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mostrada en la Figura 4.7 las señales exotérmicas se relacionan principalmente a la oxidación (ΔH negativa) de los iones de Ce^{3+} a Ce^{4+} con la formación de óxido de Cerio (CeO_2) y para la muestra $\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ se observan un proceso endotérmico común en sustancias sólidas, atribuido a la absorción de calor con (ΔH positiva) produciendo una transición de fase de primer orden, que es directamente proporcional a la masa y depende de la entalpía del proceso (calor latente, entalpía de reacción), capacidad calorífica de la muestra y factores geométricos (forma, tamaño de partícula, grado de compactación) [71].

Efecto de la temperatura.

Se realizaron tratamientos térmicos de 1000 a 1200 °C durante dos horas para evaluar el efecto de la temperatura en la formación de la estructura del YIG.

En base a los difractogramas de la Figura 4.31, se aprecia que las muestras tratadas a 1100 °C presentan los picos de reflexión característicos de la fase granate, por lo anterior se procedió a someter a tratamiento térmico a 1100 °C durante dos horas las muestras de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$)

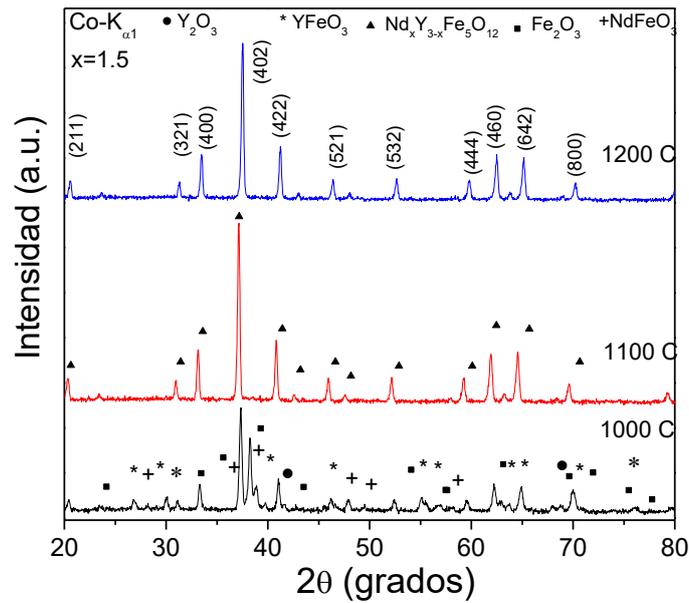


Figura 4.31 Tratamiento térmico de $Nd_{1.5}Y_{1.5}Fe_5O_{12}$ tratados de 1000 a 1200 °C.

En la Figura 4.32 se observa la apariencia de los polvos sometidos a molienda de alta energía 5 horas y tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas, se aprecia cambio en la coloración de los polvos, lo cual es indicio de transición de estructura perovskita de la ortoferrita a cúbica de la ferrita tipo granate.

En la Figura 4.33 se presentan los difractogramas en los cuales se identifica la estructura tipo granate para las muestras dopadas de $0 \leq x \leq 1.5$, pero para la muestra de $x=2$ además de la fase tipo granate, hay presencia de ortoferrita de itrio ($YFeO_3$) como fase secundaria.

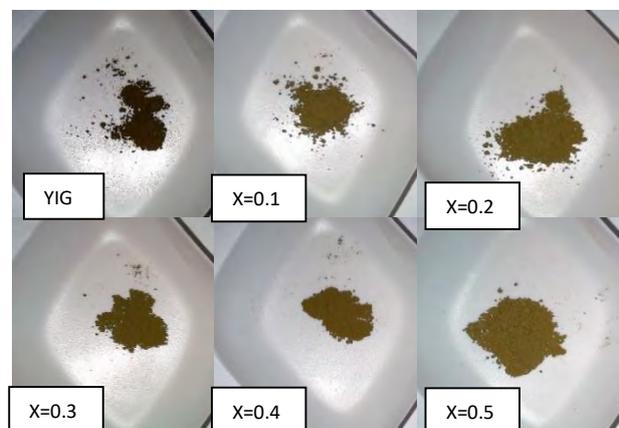
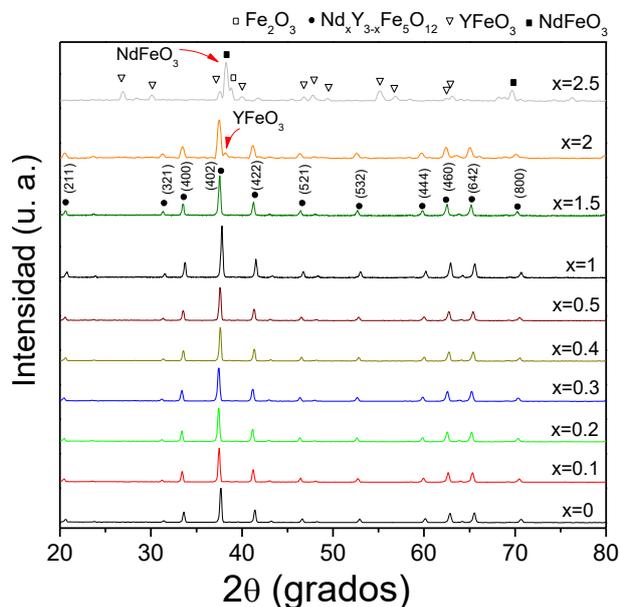
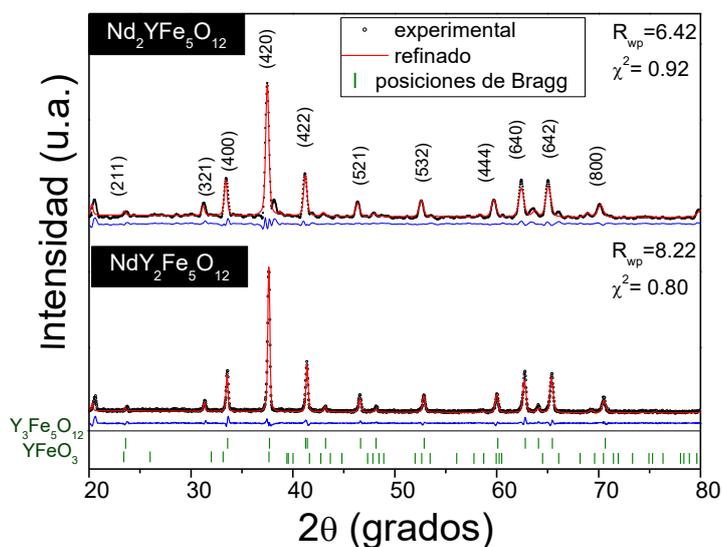


Figura 4.32 Aspecto de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$

Efecto de la concentración


 Figura 4.33. Difractogramas de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Con respecto a la muestra con concentraciones de $x=2.5$ se identificaron las fases de YFeO_3 , óxido de hierro (Fe_2O_3) y ortoferrita de neodimio (NdFeO_3), evidenciando que se ha rebasado el límite de solubilidad del Neodimio en la estructura del YIG mediante molienda de alta energía. Posteriormente se procedió a realizar refinamiento Rietveld utilizando el software Maud, con la finalidad de cuantificar las fases presentes en los polvos tratados térmicamente a 1100°C .


 Figura 4.34. Refinamiento Rietveld $\widehat{\text{Nd}}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$ y $\text{NdY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Los resultados del refinamiento de las muestras $\text{NdY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Nd}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$ se presentan en la Figura 4.34, obteniendo ajustes de $\chi^2=0.8$ y $\chi^2=0.92$ con 100 y 97.7 % respectivamente, de fase granate. Con respecto a la muestra con $x=2.5$ de Nd^{3+} no se formó la estructura del YIG, se identifica la YFeO_3 con 89 %, NdFeO_3 con 1 % y 10 % de Fe_2O_3 .

Tabla X Parámetros de refinamiento Rietveld de $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Nd nivel dopaje x	Fase	Grupo Espacial	% Fase	Dm (Å)	Parámetro de red (a) Å	μ_s	χ^2
0	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1930	12.37	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1.13
0.1	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1941	12.37	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1.07
0.2	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1649	12.39	$1.3 \cdot 10^{-4}$	1.11
0.3	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1715	12.37	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1.05
0.4	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1763	12.39	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.99
0.5	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1715	12.39	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1.00
1.0	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1587	12.39	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.80
1.5	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1371	12.45	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.84
2.0	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	97.7	660	12.48	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.92
	YFeO_3	<i>Pnma</i>	2.3	1000	5.58	$6.0 \cdot 10^{-4}$	
2.5	YFeO_3	<i>Pnma</i>	89.0	904.9	5.55	$9.5 \cdot 10^{-4}$	0.84
	Fe_2O_3	<i>R-3cH</i>	10.0	941.8	5.01	$1.1 \cdot 10^{-3}$	
	NdFeO_3	<i>Pnma</i>	1.0	860.9	5.58	$9.5 \cdot 10^{-4}$	

Dm: tamaño de cristalita, **μ_s** micro deformaciones

En la Tabla X se presentan los resultados del refinamiento Rietveld para $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$), se observa aumento del parámetro de red así como incremento de las tensiones internas (micro deformaciones) acompañado de disminución de los valores de magnetización asociado a las interacciones de súper intercambio en sitios octaédricos y tetraédricos y a la longitud del ángulo de enlace Fe-O-Fe, disminución del tamaño de cristalito (D_m), incremento de los parámetros de red (a) y micro deformaciones (μ_s), los parámetros de refinamiento muestran ajuste con el valor de χ^2 .

IV.III.II. Caracterización magnética.

Continuando con la caracterización de los materiales, se presentan en las Figura 4.35 y Figura 4.36, los ciclos de histéresis, obtenidos mediante Magnetometría de Muestra Vibrante de las muestras $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$) tratadas térmicamente a 1100 °C durante 2 horas.

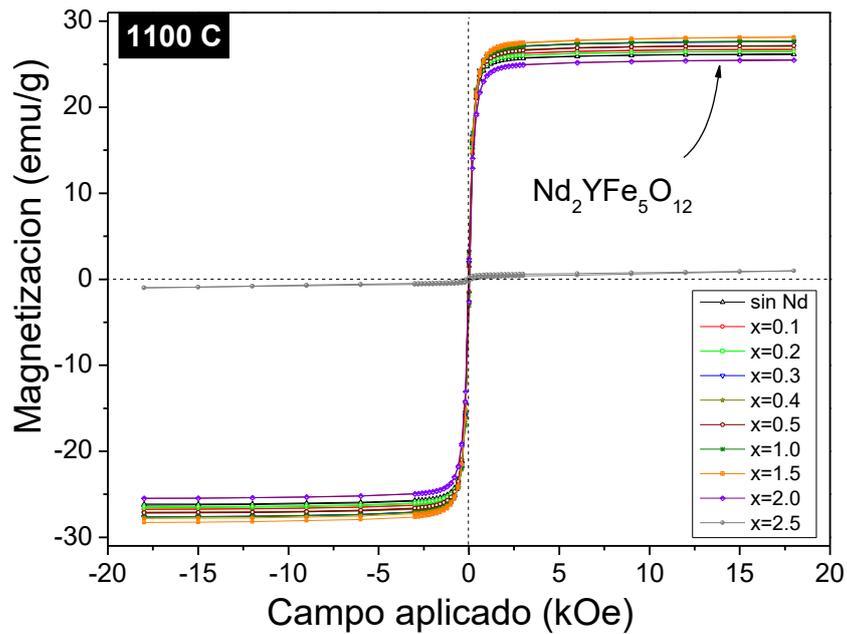


Figura 4.35. Ciclos de histéresis de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Se observa fluctuación de 25.4 a 27.8 emu/g, en los valores magnéticos de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$) logrando valores de 27.8 emu/g para la muestra con $x=1.5$ de Neodimio, sin embargo, no siempre aumenta la magnetización con el dopaje, asociado a las interacciones de súper intercambio de los 24d sitios tetraédricos, así como de la longitud de los ángulos Fe-O.

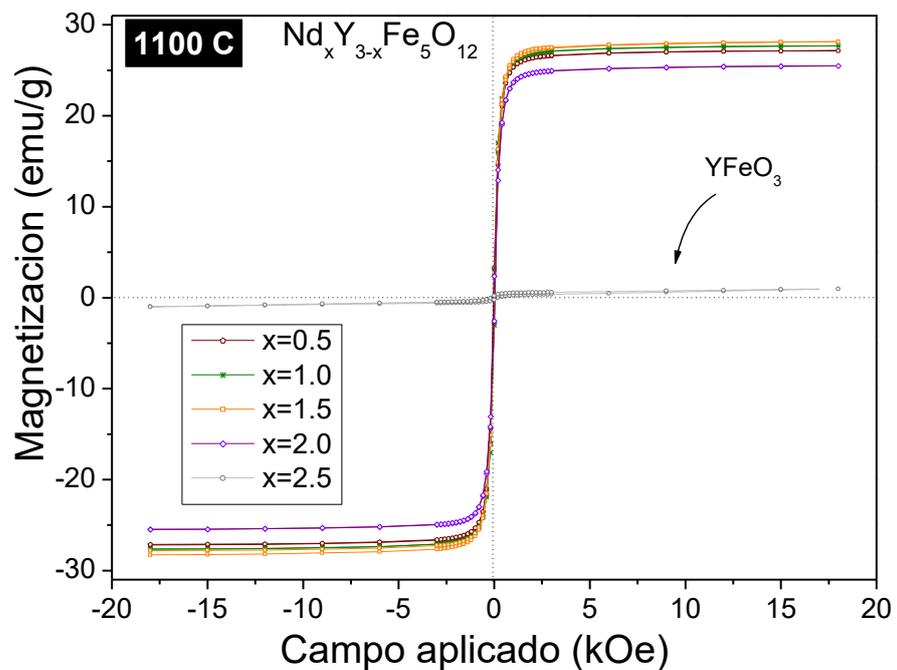


Figura 4.36. Ciclos de histéresis de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Adicionalmente el ciclo de histéresis de la muestra con dopaje de $x=2.5$ presenta una caída abrupta de alrededor 0.9798 emu/g , atribuido a las fases ortoferrita de itrio (YFeO_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3), con saturación aplicando campos no mayores a un kOe.

Los resultados de los ciclos de histéresis se presentan en la Figura 4.37 reflejan el efecto del momento magnético de los iones Nd^{3+} ($3.62 \mu_B$) que sustituyen al Y^{3+} (diamagnéticos $0 \mu_B, 1.019 \text{ \AA}$), sin embargo el aporte magnético no es el único factor que influye en el origen de la magnetización a nivel micro estructural, otro factor es el tamaño del Nd^{3+} (1.109 \AA) que produce distorsión en la red e incrementa el parámetro de red al aumentar el nivel de dopaje, promoviendo cambios en la longitud del ángulo de enlace, modificando el alineamiento antiparalelo de los espines, generando modificaciones en las propiedades del YIG.

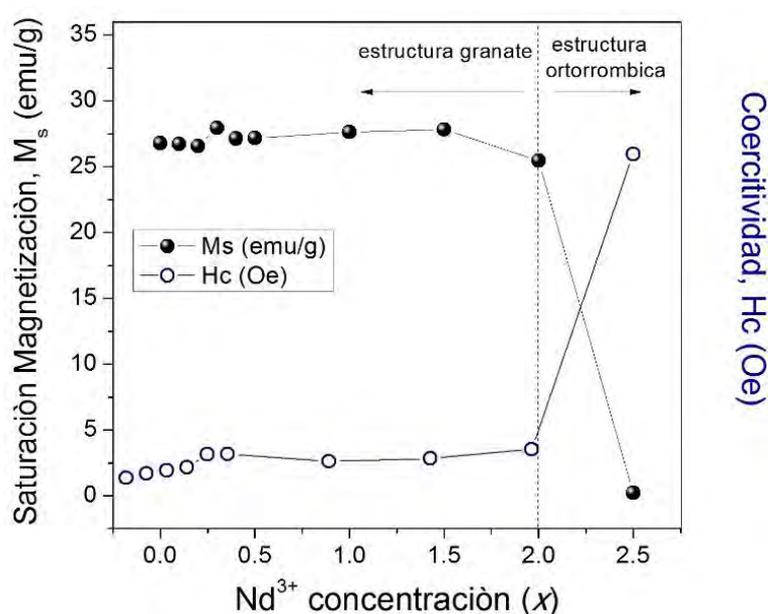


Figura 4.37. Variación de valores de M_s y H_c de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

La Tabla XI resume las propiedades magnéticas de polvos de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$) tratados térmicamente a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, se observa que la M_s para la muestra sin dopar ($x=0$) es de 26.78 emu/g , acorde con resultados obtenidos por otros autores [54], para concentraciones de $x=0.1$ y 0.2 ; la respuesta magnética disminuye, pero con $x=0.3$ presenta aumento atribuido al momento magnético del ion Nd^{3+} , posteriormente disminuye a 27.18 emu/g y para $x=0.5$; continúa incrementando la M_s con el dopaje hasta $x=1$; pero para niveles de dopaje mayores de $x=1.5$ la magnetización comienza a decrecer, considerando que los valores magnéticos también dependen de la morfología, defectos y tamaño de partícula, ya que el diámetro crítico de partícula separa estados magnéticos, en el caso del YIG es de 194 nm [62]. Con respecto al H_c , se observa incremento con el dopaje de 17 hasta 30 Oe , para $x=0$ y $x=0.5$ respectivamente.

El aumento en la coercitividad comienza a reducirse gradualmente para $x=1$ con 26 Oe y finalmente incrementa hasta 196 Oe para $x=2.5$, este aumento es acompañado de la disminución de la M_s a 0.9798 emu/g, atribuido a la fase ortoferrita de itrio; resultados acordes con los obtenidos mediante DRX y el espectro de FTIR que se presentan en párrafos siguientes.

Tabla XI. Variación de los valores de M_s , M_r y H_c de $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$

Polvos sólo molidos			$Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ (1100°C)			T_c	
$Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$	M_s	H_c	M_r	M_s	H_c		M_r
$(0 \leq x \leq 2.5)$	emu/g	Oe	emu/g	emu/g	Oe	emu/g	(°C)
0	1.48	156	0.09934	26.78	17.46	1.418	275.95
0.1	1.611	136	0.09882	26.73	19.93	1.601	274.12
0.2	1.39	133	0.07682	26.56	21.59	2.005	270.31
0.3	1.039	120	0.05355	27.95	23.29	1.926	276.09
0.4	0.8504	119	0.04146	27.14	30.58	1.411	279.15
0.5	0.8699	161	0.043	27.18	30.67	2.795	288.96
1.0	1.203	147	0.07927	27.63	26.61	3.037	290.52
1.5	0.7975	160	0.04453	27.81	28.11	2.601	289.01
2.0	1.7872	222	0.05449	25.45	33.2	2.55	310.23
2.5	0.7289	238	0.04707	0.9798	196	0.2175	288.96

Estos resultados demuestran que los momentos de los iones Nd^{3+} están acoplados paralelamente con los momentos netos del Fe^{3+} por ello los valores magnéticos netos aumentan con el incremento del dopaje.

Para determinar la temperatura de transición de fase conocida como temperatura de Curie (T_c), se realizaron análisis de las muestras, de temperatura ambiente hasta 350 °C (debido a que la T_c se mide en función de la temperatura), con un campo magnético de 5 KOe en un magnetómetro de muestra vibrante.

La T_c está representada por el cambio en la pendiente de la curva de temperatura con respecto a la magnetización, debido a la vibración de los dominios magnéticos del YIG por el aumento de temperatura y alineación aleatoria con el campo magnético aplicado, lo que se refleja en la pérdida del ordenamiento magnético, que disminuye con la temperatura (Figura 4.38). La variación de la T_c está relacionada con la longitud el enlace $Fe^{3+}_{[a]}-O-Fe^{3+}_{(d)}$ y a las interacciones de súper intercambio, además del efecto del ordenamiento del campo magnético aplicado con oposición al efecto desordenante de la energía térmica lo que determina tanto los valores de M_s , H_c y T_c [8, 13].

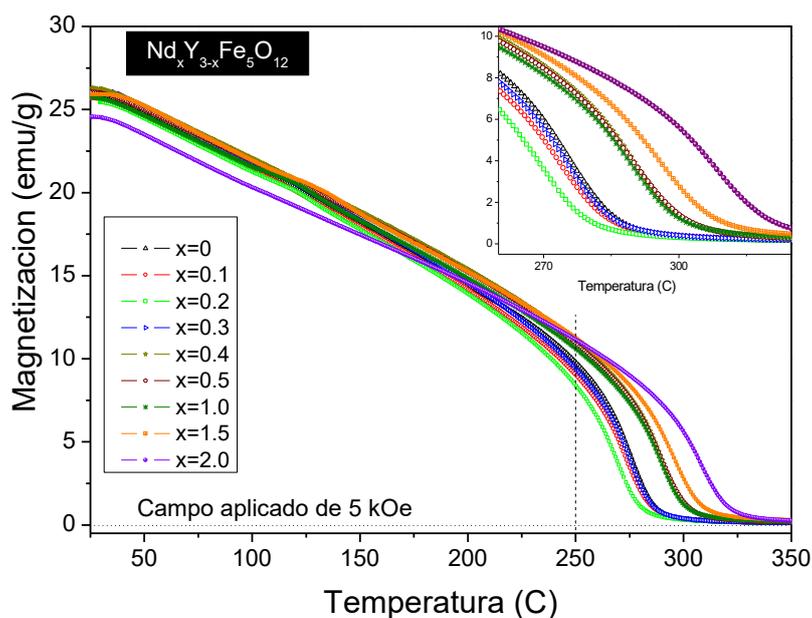


Figura 4.38. Temperatura vs magnetización de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

El efecto de la adición de iones Nd^{3+} en la estructura del YIG, promueve cambios en la magnetización respecto a la temperatura, en la Figura 4.39 se aprecia ligera disminución de la respuesta magnética, cuando el nivel de dopaje es menor a 0.3, atribuido a cambios estructurales, sin embargo al aumentar el nivel de dopaje de $0.3 \leq x \leq 1.5$, se observa aumento de los valores magnéticos asociado a la alineación paralela de los iones Nd^{3+} con los de Fe^{3+} y la distorsión de red genera incremento de la respuesta magnética.

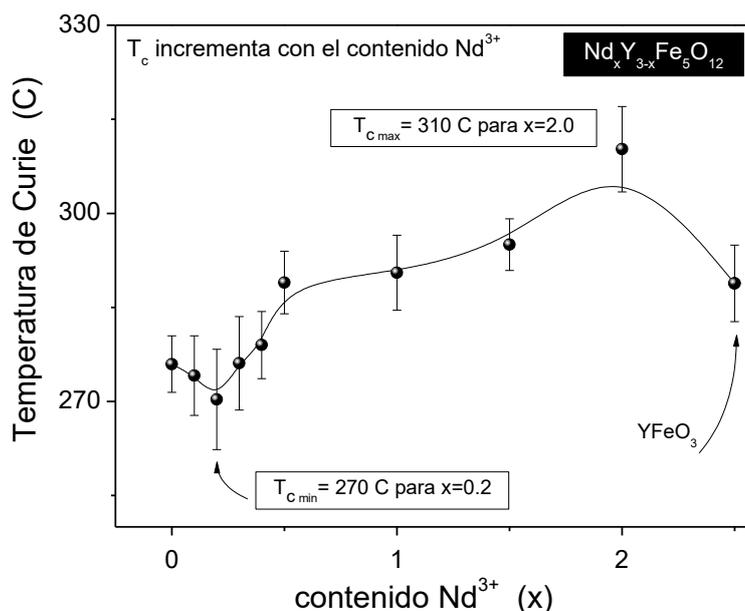


Figura 4.39. Variación de la T_c de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Acorde con la respuesta magnética, la T_c para niveles de dopaje de $x=0.1$ fue de $274\text{ }^\circ\text{C}$ y para $x=0.2$ de $270\text{ }^\circ\text{C}$, a medida que aumenta el nivel de dopaje incrementa la temperatura de Curie hasta $x=2.0$ con $310\text{ }^\circ\text{C}$, siendo el máximo valor obtenido de las muestras en estudio, posteriormente disminuye a $288\text{ }^\circ\text{C}$, cuando el dopaje es de $x=2.5$ debido a que no se forma la fase granate, ya que grandes concentraciones de Nd impiden la cristalización del granate, obteniendo las fases YFeO_3 , NdFeO_3 y Fe_2O_3 .

En base a lo reportado por diversos autores la temperatura de Curie del YIG promedio es de $276\text{ }^\circ\text{C}$ [1, 51, 52], en este trabajo es de $310\text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{NdY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x=2.0$), atribuido a la mayor concentración de iones de Neodimio en la estructura lograda mediante el proceso mecanoquímico. Concluimos que cuando la T_c aumenta, también incrementa la temperatura de operación de los dispositivos a fabricar, reduciendo de esta manera costos y mejora en el nivel de operación por pequeña absorción a frecuencias de microondas, así como alta tolerancia a la temperatura.

IV.III.III. Caracterización morfológica.

Micrográficas SEM de mezclas de polvos molidos y tratadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.0$), se presentan en la Figura 4.40, donde se observaron partículas de aproximadamente $3\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro con distribución homogénea y formación de cuellos entre ellas, ligeramente aglomerados con morfología irregular y redondeada (casi idénticos) lo que nos da indicio que la concentración de Nd^{3+} en el YIG no modifica la morfología de las partículas.

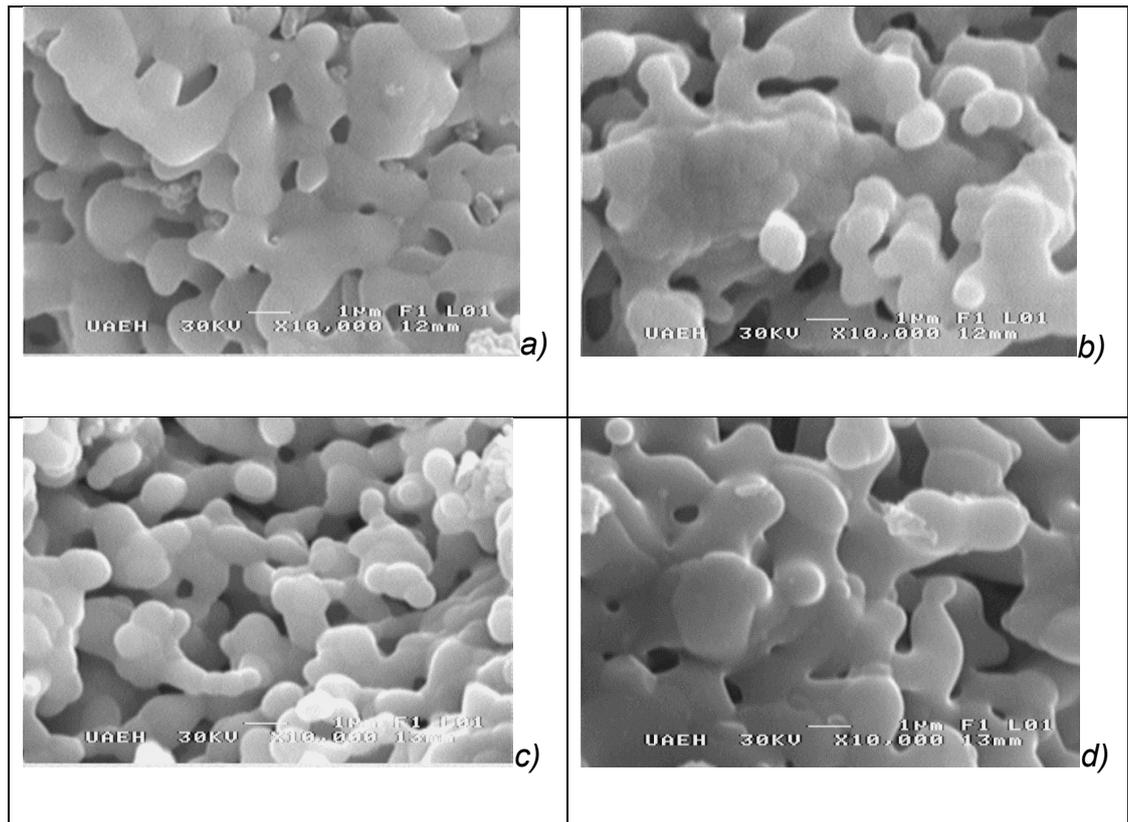


Figura 4.40. Micrografía de polvos $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ a 10000 X : (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$ y (d) $x=2.0$.

IV.III.IV Caracterización Espectroscópica de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Con el objetivo de confirmar la introducción de Nd^{3+} en la estructura de la ferrita tipo granate, se analizaron los polvos sintetizados mediante Espectroscopia de Infrarrojo a temperatura ambiente, los resultados se presentan en la Figura 4.41 los cuales corresponden a un análisis en el rango de longitud de onda de 1000 a 400 cm^{-1} . En el espectro se identificó la huella dactilar característica del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ con tres vibraciones correspondientes a los sitios tetraédricos, de la absorción del enlace Fe-O en 566 , 611 y 658 cm^{-1} en modo transmitancia, así también la banda de absorción entre 913 y 864 cm^{-1} que son características de la estructura granate [20, 18, 1]. Estos resultados concuerdan con los Difractogramas de Rayos X; ya que se aprecian cambios en la estructura para dopajes de $x > 2$, asociados a la ortoferrita de itrio YFeO_3 con estructura perovskita cuyas bandas de absorción características son 418 cm^{-1} y 470 cm^{-1} [21] del mismo modo las vibraciones de estiramiento asimétrico de $\text{Nd}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$ en 636 , 592 y 550 cm^{-1} , asociadas a la introducción de iones Nd^{3+} así como a la activación mecánica que provoca deformación estructural [2, 22]. Finalmente las señales en 443 cm^{-1} correspondiente al Fe_2O_3 y en 553 cm^{-1} NdFeO_3 .

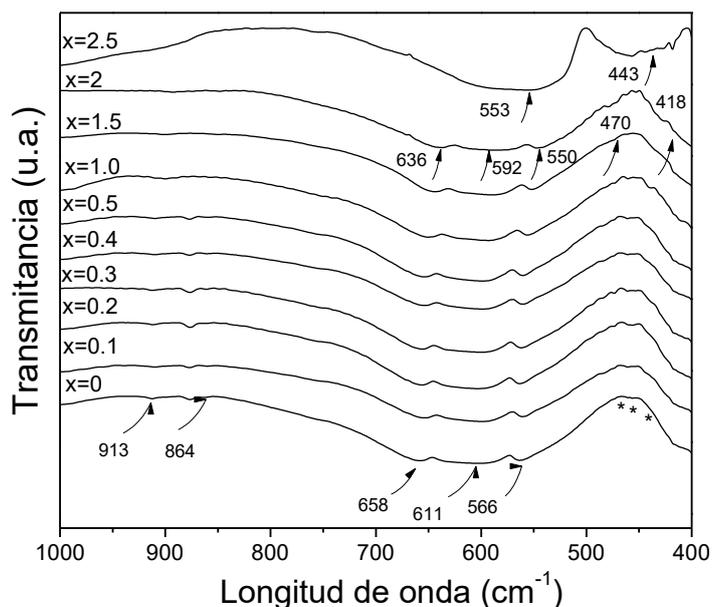


Figura 4.41. Espectro IR de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Espectroscopía UV-visible de Reflectancia difusa.

Por otra parte las muestras $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) fueron analizadas mediante Espectroscopía de emisión de fotones por espectrofotometría ultravioleta visible, con radiación absorbida, esto debido a que las muestras en estudio son sólidos particulados.

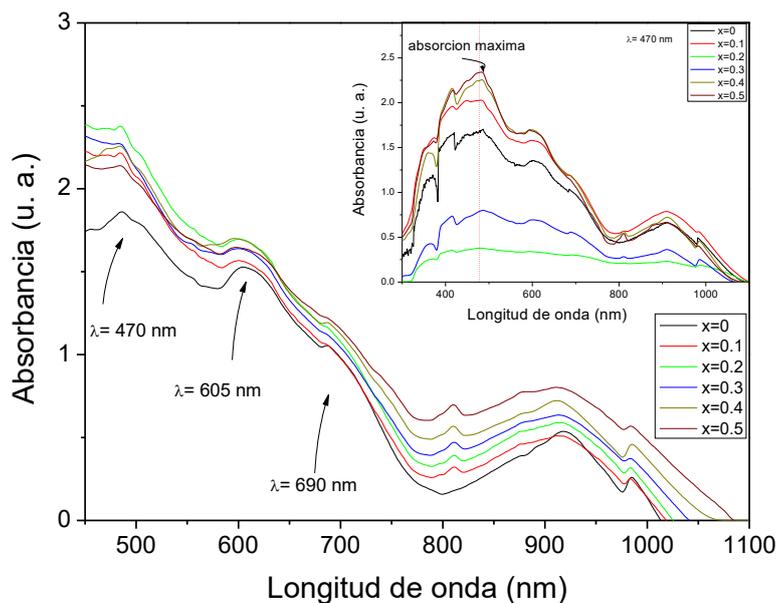


Figura 4.42. Espectro de Reflectancia difusa de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa con longitud de onda en el rango de 400 a 1200 cm^{-1} de UV/VIS, se determinó a temperatura ambiente la absorción en la región de luz visible hasta los 480 nm aproximadamente, lo que indica que $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tiene la capacidad de absorción a la luz visible. La función de re-emisión de Kubelka-Munk es consistente con la banda prohibida de 2.6 eV en una longitud de onda de 605 nm., debido a que posee una banda de valencia constituida por un componente orbital dominante 2p asociado al oxígeno y un pequeño componente orbital $4f^4 6s^2$ del Neodimio, con bandas de conducción asociadas al Itrio d^4 .

En el espectro de absorción UV-visible (Figura 4.42) se observan tres bandas anchas para $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ en 470, 605 y 915 nm las cuales incrementan en la intensidad con el aumento del dopante, lo que demuestra que la presencia del Nd^{3+} influye en las propiedades ópticas de absorción observadas para el YIG, provocando desplazamiento hacia frecuencias mayores y a su vez disminuye la brecha energética de la serie de compuestos estudiados.

Por otra parte, con un espectrofluorímetro excitado a 470 nm, se registraron los espectros de emisión (Figura 4.43), se observa un pico excitónico a 645 nm con intensidad casi nula, mientras que los espectros de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ con diferente nivel de dopaje ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) muestran corrimiento hacia frecuencias menores con mayor intensidad, lo que demuestra que la presencia del Neodimio en la estructura tiene influencia sobre la formación de los pares electrón hueco que provocan fluorescencia (regreso hacia el estado basal de excitones tipo singulete de espines apareados).

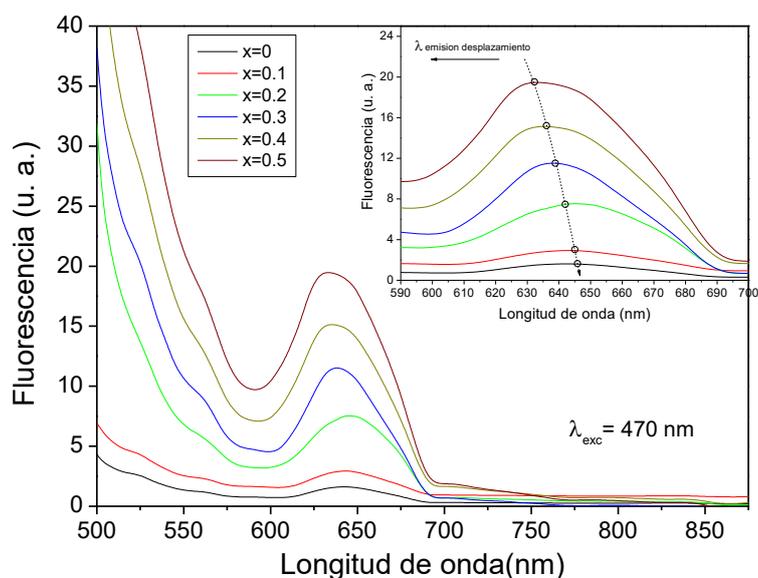


Figura 4.43. Espectro de fluorescencia de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

El band gap óptico (E_g) representa la excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción.

Tabla XII. Band gap óptico de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

$\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	λ absorción máxima (nm)	λ emisión máxima (nm)	E_g óptico (eV)	Desplazamiento Stokes
0	472.76	645.95	2.70	173.19
0.1	477.23	645.36	2.54	168.13
0.2	477.59	645.36	2.56	167.77
0.3	474.80	638.68	2.63	163.88
0.4	473.13	636.76	1.99	163.63
0.5	479.13	631.68	2.81	152.55

Esta brecha energética se calculó a partir del inicio de las transiciones electrónicas en el espectro de absorción del material (YIG) aplicando la ecuación de Planck.

$$E_g = hc/\lambda$$

Donde:

h es la constante de Planck equivalente a 4.14×10^{-15} eV s

c es la velocidad de la luz, es de 3×10^8 m/s.

La λ corresponde a la longitud de onda en metros, que se identifica mediante el trazo de una tangente al inicio del espectro de absorción y se toma el punto que corta con el eje de las abscisas.

El desplazamiento de Stokes revela la pérdida de energía no radiativa entre niveles vibracionales durante el proceso de excitación y emisión (conversión interna) y nos indica cambios conformacionales al pasar al estado excitado. Es la diferencia entre los valores correspondientes al pico máximo de emisión y el pico máximo de absorción, observando disminución de pérdidas de energía no radiativa conforme aumenta el dopaje.

La excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción evidencia incremento de la absorbancia a la longitud de onda de 605 nm correspondiente con E_g de 2.6 (ver

El band gap óptico (E_g) representa la excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción.

Tabla XII).

IV.III.V Caracterización dieléctrica.

Con respecto al comportamiento de la constante dieléctrica en función de la frecuencia del sistema $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$), en las Figura 4.44 y Figura 4.45 se aprecia comportamiento que se caracteriza por aumento gradual de la constante dieléctrica del material al aumentar la frecuencia.

Se fabricaron compactos de 9.7 mm de diámetro promedio, 1.7 mm de altura y peso promedio de 0.47 g, al someterlos a 900 MPa prensados uniaxialmente y sinterizados a 1100 °C durante 2 horas, con densidad teórica de 5.27 g/cm³, el calculado de densidad corresponde a 3.4 g/cm³ obteniendo densidades promedio de 65.8 % con respecto a la teórica.

Para las mediciones de las propiedades dieléctricas con respecto a la frecuencia se realizaron a temperatura ambiente, previamente se recubrió la superficie de los compactos con pasta de plata con la finalidad de colocar los electrodos para medir capacitancia C_p , pérdidas dieléctricas (factor de disipación $\tan \delta$) y resistividad, en un rango de frecuencia de 50 Hz a 5 MHz utilizando un equipo HP LCR meter.

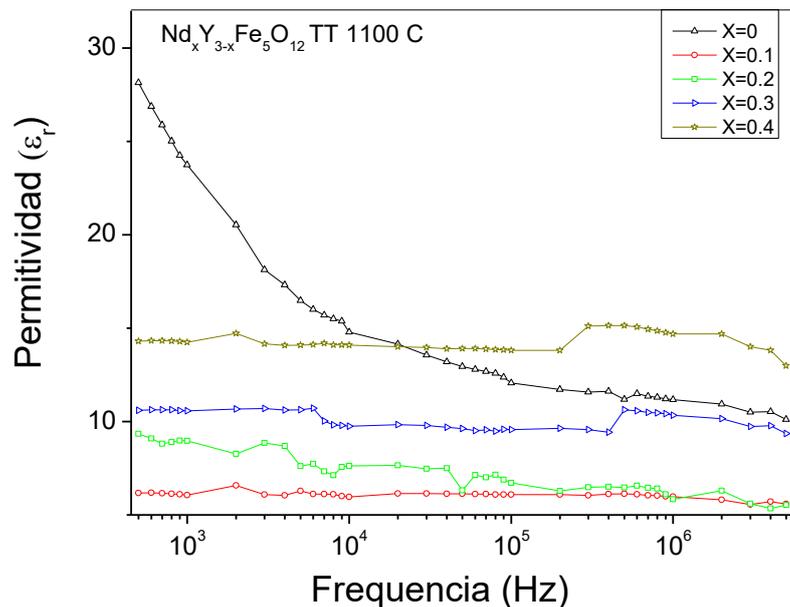


Figura 4.44. Variación de ϵ_r de compactos $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

Las mediciones de la constante dieléctrica realizados a temperatura ambiente se observan en la Figura 4.44, donde la muestra sin dopar disminuye de 28 a 10 con incremento de la frecuencia, para las muestras dopadas ($0.1 \leq x \leq 0.5$) sus valores incrementan de 6 a 39 a bajas frecuencias (<100 kHz), siendo el máximo valor de ϵ_r para

la muestra de $x=0.5$. En la Figura 4.45 para concentraciones de $1.0 \leq x \leq 2.5$, se observa disminución de la ϵ_r con la frecuencia, que se mantiene constante a altas frecuencias, conservando altos valores de resistividad del YIG, este comportamiento es similar para todas las muestras en estudio.

También se midieron los valores de las pérdidas dieléctricas, los cuales se muestran en las Figura 4.46 y Figura 4.47, se aprecia que las pérdidas dieléctricas disminuyen con el aumento de la frecuencia. A pesar de la alta porosidad de los compactos, estos valores son buenos, ya que al ser materiales utilizados en la región de microondas es necesario que las pérdidas dieléctricas sean pequeñas. Los resultados revelan que las pérdidas aumentan con la concentración del dopante, sin embargo, esto es debido al alto grado de porosidad y a la presencia de fases secundarias.

Por otra parte a frecuencias de Mega Hertz son las muestras con mayor dopaje las que presentan menores pérdidas en el rango de 0.04-0.07.

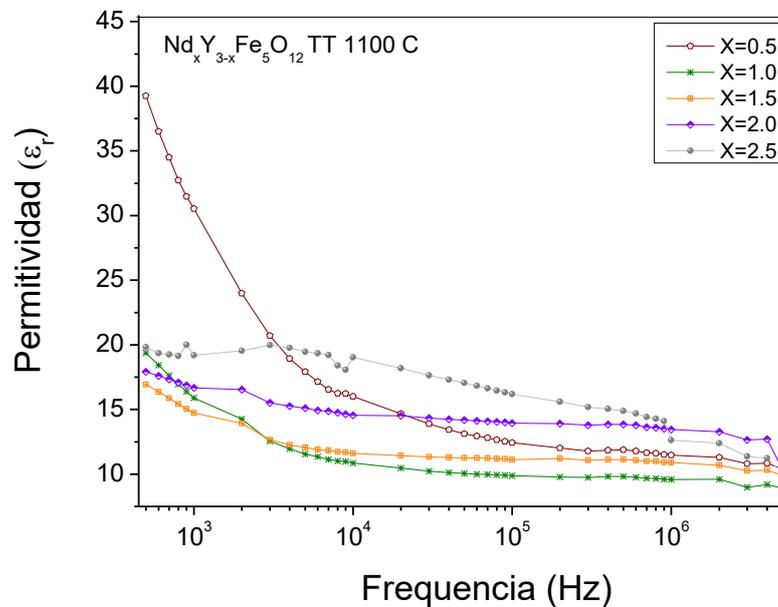


Figura 4.45 Variación de ϵ_r de compactos $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0.5 \leq x \leq 2.5$).

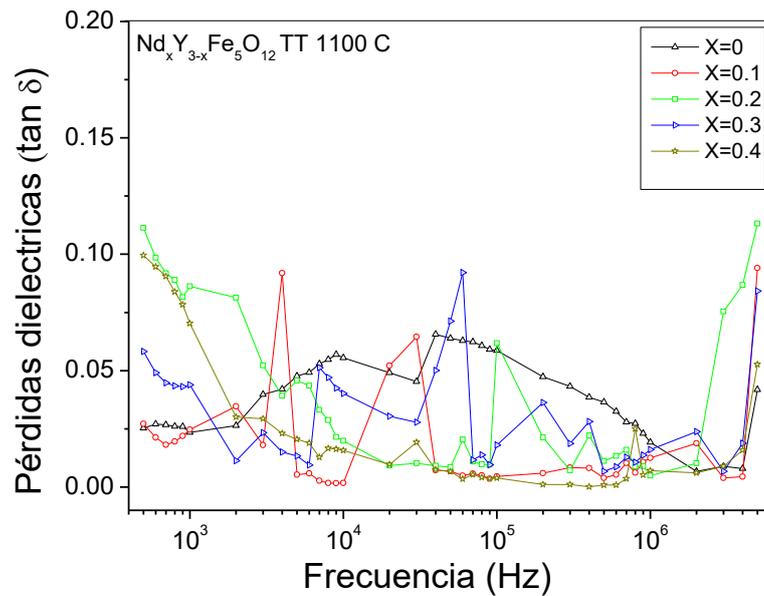


Figura 4.46 Variación de $\tan \delta$ de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

En este sentido, se predecía alta magnitud de la ϵ_r a frecuencias menores a 100 kHz, fundamentado en el modelo de Maxwell-Wagner que afirma que a bajas frecuencias, la contribución de la constante dieléctrica se debe al desplazamiento de las cargas, dentro de los límites de la capa dieléctrica (límites de grano, vacancias, defectos).

En este sentido la incorporación de iones Nd^{3+} en la estructura, puede generar distorsiones en la estructura del YIG mejorando la respuesta magnética y dieléctrica.

Cuando la frecuencia incrementa, las cargas no pueden seguir al campo aplicado, de tal modo que los dipolos inducidos no tienen tiempo para relajarse, dando como resultado disminución de los valores de la ϵ_r que representa la densidad de energía electromagnética que se almacena en el interior del material.

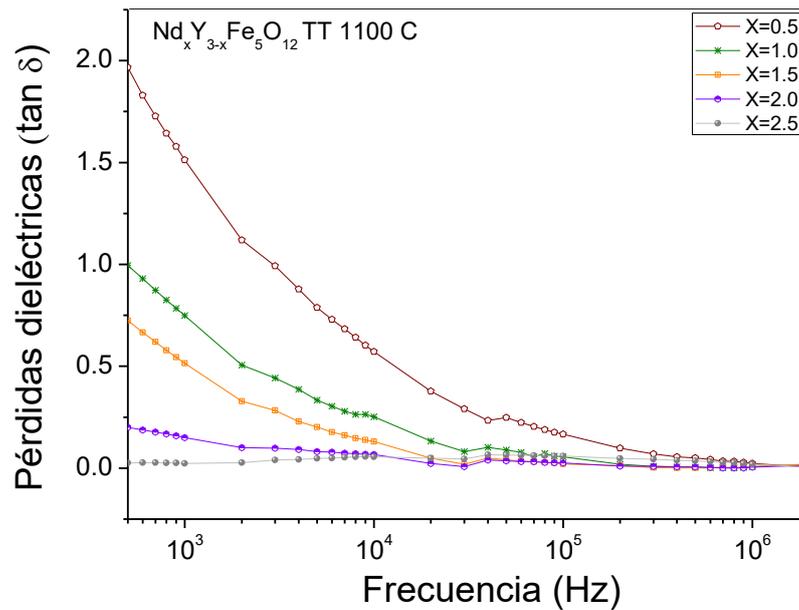


Figura 4.47 Variación de $\tan \delta$ de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

El comportamiento fluctuante obtenido para las muestras $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) es atribuido a defectos micro estructurales, ya que cuando los dipolos tienen que reorientarse con la dirección del campo eléctrico; los poros y límites de grano representan obstáculos, producen desfase y disipación de energía, de modo que la introducción de iones Nd^{3+} incrementa las pérdidas dieléctricas a bajas frecuencias pero a frecuencias mayores exhibe alta capacidad de almacenamiento de carga eléctrica aplicando pequeños campos eléctricos con disminución significativa de las pérdidas dieléctricas.

Finalmente en las Figura 4.48 y Figura 4.49 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de resistividad del orden de $10^6 \Omega\text{m}$ de las muestras $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$) tratadas a temperatura de 1100 °C, se aprecia fluctuación de los valores resistivos con la temperatura y disminución conforme incrementa la frecuencia, comportamiento atribuido a la alta porosidad de las muestras y a defectos micro estructurales.

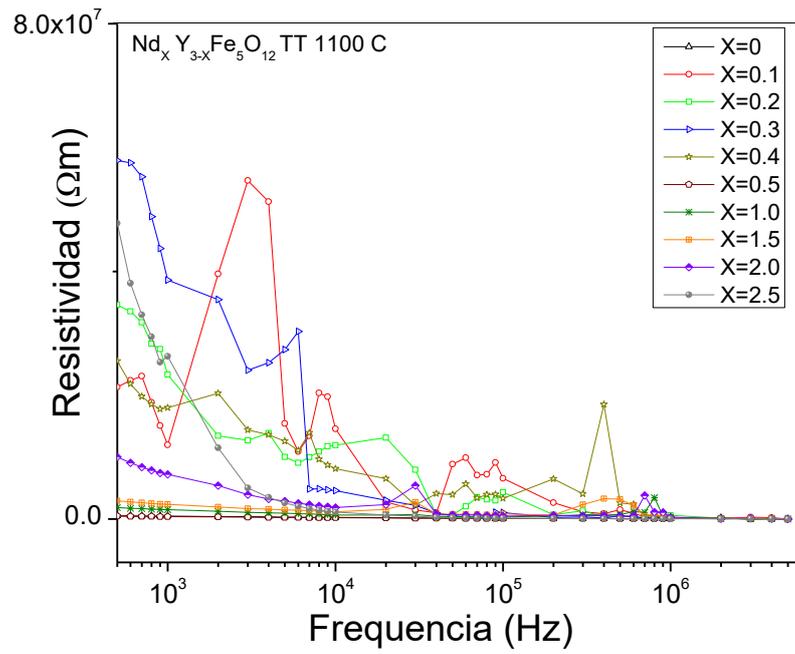


Figura 4.48 Variación de ρ de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

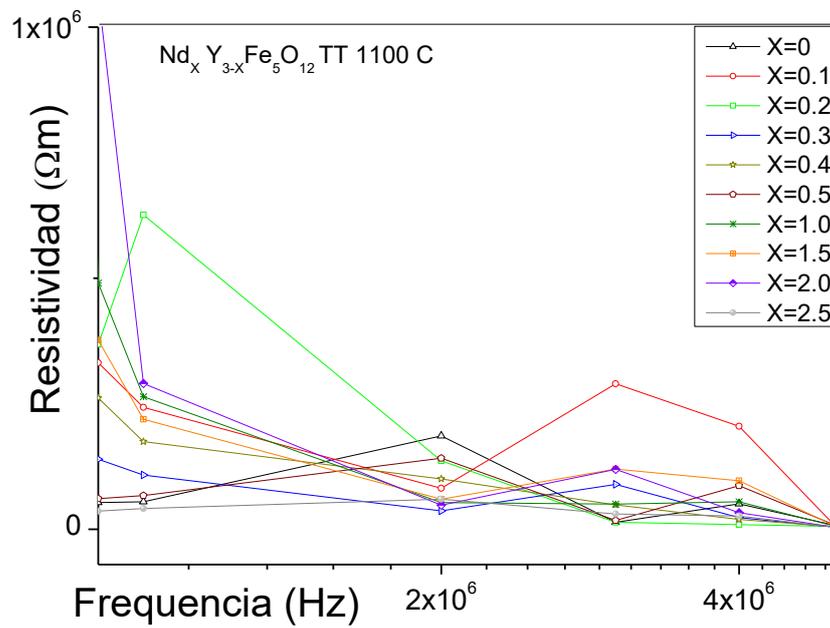


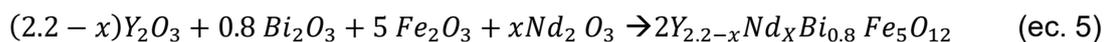
Figura 4.49 Ampliación de ρ frecuencias de MHz de $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

IV. IV. Estudio de los iones Nd^{3+} y Bi^{3+} dentro de la estructura del YIG.

Diversos autores han reportado que las propiedades de la ferrita de itrio con estructura cristalina tipo granate $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pueden ser mejoradas cuando son dopadas con Bi^{3+} , la finalidad del dopaje es conferirle un mayor carácter magneto óptico. Un efecto adicional del Bi^{3+} , es la disminución de la temperatura de síntesis con incremento de la anisotropía magnética en el $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Por otro lado, como efectos contrarios, éste catión provoca disminución tanto en su coeficiente magneto-dieléctrico como en los valores de magnetización de saturación. Con la finalidad de evaluar el efecto del Nd^{3+} sobre la estructura cristalina y modular sus propiedades, en este apartado se analiza sistemáticamente el efecto del Nd^{3+} sobre la estructura cristalina y propiedades magnéticas de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ con $0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x = 0.3$.

Se adicionó a la estructura del YIG una concentración fija de $x=0.8$ de iones Bi^{3+} cuyo número atómico es 83, peso atómico 208.98u, comportamiento diamagnético con $0 \mu_B$, configuración $[\text{Xe}] 6p^3 6s^2$ y radio iónico del 1.17 Å, con un rango de concentración ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x = 0.3$) de iones ligeros de tierra raras de Nd^{3+} con número atómico 60, peso atómico 144.24u, momento magnético con $3.62 \mu_B$, configuración $[\text{Xe}] 4f^3 5d^1 6s^2$ y radio iónico del Nd^{3+} de 1.09 Å.

Una vez realizados los cálculos estequiométricos para la síntesis del sistema $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ a partir de la ecuación 5, se inicia con la etapa 1. Activación mecánica mediante 5 horas de molienda de alta energía.



Acorde al diseño experimental, la mezcla de polvos precursores fue sometida a molienda de alta energía en atmósfera oxidante para obtener $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ modificando la proporción de Nd (x), con concentración fija de Bi^{3+} de $x=0.8$ para evaluar el efecto de la concentración sobre la estructura cristalina, propiedades magnéticas y dieléctricas de los materiales obtenidos.

IV.IV.I. Caracterización cristalográfica.

En la Figura 4.50 se presentan los difractogramas obtenidos mediante difracción de Rayos X de la mezcla de óxidos de $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$, modificando el nivel de dopaje, para obtener $\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x = 0.3$) e identificar las fases presentes en los polvos molidos. En todas las muestras se observan los picos de reflexión característicos de la ortoferrita de itrio, óxido de hierro y óxido de bismuto.

Con la finalidad de complementar este análisis, se procede a realizar las mediciones magnéticas de los polvos activados por molienda de alta energía (ver Figura 4.51). En los ciclos de histéresis magnéticos se observa para todas las composiciones comportamiento ferrimagnético, con valores de coercitividad en el rango de 199-322 Oe y magnetización específica entre 2.6 y 3.4 emu/g.

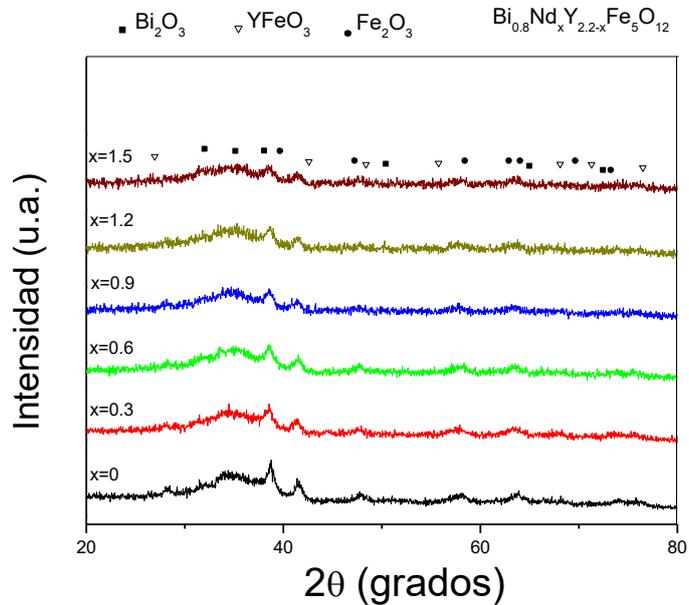


Figura 4.50 Difractogramas de $\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Con respecto al comportamiento magnético los valores obtenidos confirman los resultados derivados del análisis mediante difracción de RX, donde se observa la formación de ortoferrita de ytrio como fase mayoritaria, ya que la molienda de alta energía no aporta suficiente energía para obtener la estructura tipo granate de la ferrita.

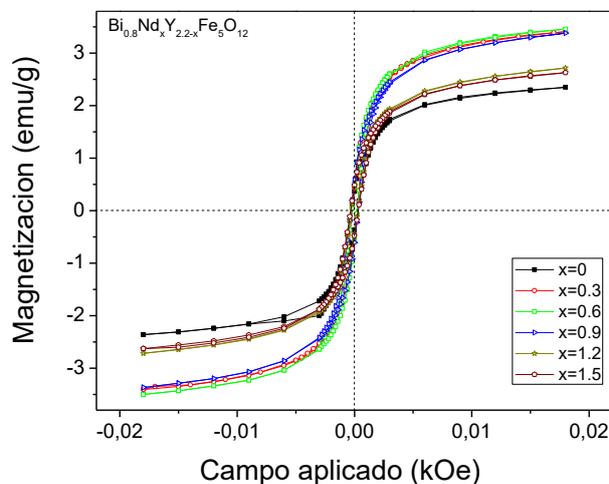


Figura 4.51 Ciclo de histéresis de $\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{2.2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

En base a lo reportado en la literatura, en la estructura del granate de hierro itrio se han adicionado iones bismuto, tal es el caso de Dong y col. [27] quienes realizaron una doble sustitución mediante sol-gel para obtener $Gd_xBi_{2-x}Fe_5O_{12}$ ($x=0-0.8$), trataron térmicamente a $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, por otra parte Pigošová y col. [6] sintetizaron $BiY_2Fe_5O_{12}$ mediante sinterización de óxidos metálicos a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas, del mismo modo Niyafar y col. [26] sintetizaron por sol-gel $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ ($x=0-0.4$) a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. En base a lo anterior se procedió a tratar térmicamente los polvos molidos a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas para evaluar el efecto de la doble sustitución con respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

Efecto de la temperatura.

En la Figura 4.52 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x = 0.3$) tratadas térmicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Se observan los picos de reflexión correspondientes a la estructura cristalina del YIG (ICDS #1008628, *1a3d*) con desplazamiento del pico principal de difracción correspondiente al plano (420) hacia ángulos mayores, conforme incrementa el contenido de dopaje en la estructura, lo que concuerda con otros trabajos [26, 14].

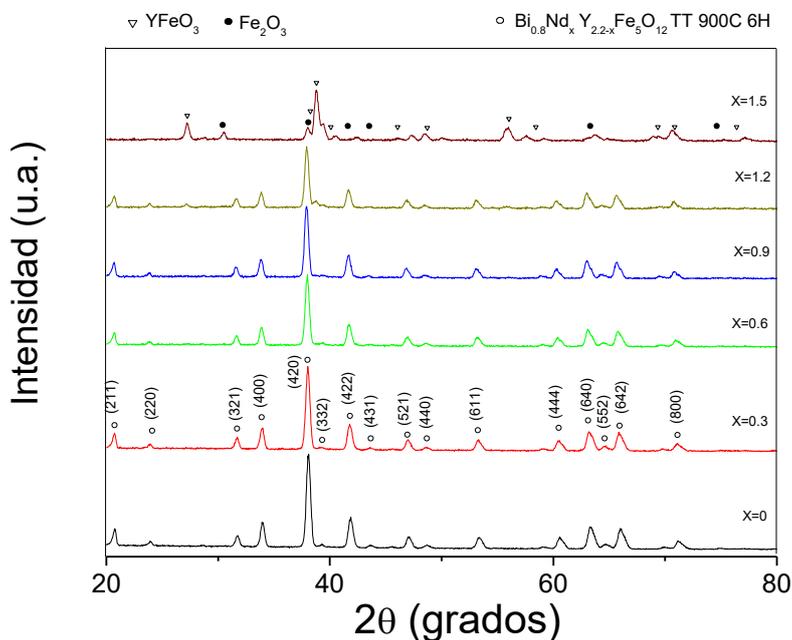


Figura 4.52 Difractogramas de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$

Se observa cambio en las distancias interplanares, asociado a la distorsión generada al incorporar los iones de Nd^{3+} (1.109 Å) y Bi^{3+} (1.17 Å) en sitios dodecaédricos de la estructura granate por iones de Y^{3+} (1.019 Å). Para la muestra con $x=1.2$ se detecta la YFeO_3 como fase secundaria en un 7.0 %, cuyo sistema cristalino es ortorrómbico, estructura perovskita, grupo espacial Pnma, ICSD #2101386 y picos de reflexión característicos, localizados en 38.7° y 27.2° en 2θ . Para la muestra con $x=1.5$, es la YFeO_3 la fase mayoritaria con un 81.2 % con 18.8 % de Fe_2O_3 (estructura trigonal y grupo espacial R-3cH, ICSD #5910082).

Efecto de la concentración

Con la finalidad de cuantificar las fases presentes, se realizó refinamiento Rietveld a $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x = 0.3$). En la Figura 4.53 se presenta gráficamente el refinamiento de la muestra $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{1.2}\text{YFe}_5\text{O}_{12}$ con mayor cantidad de dopaje, con un ajuste de $\chi^2 = 0.88$, pureza de 93 %, se confirma la introducción de iones Nd^{3+} y Bi^{3+} en la estructura del YIG.

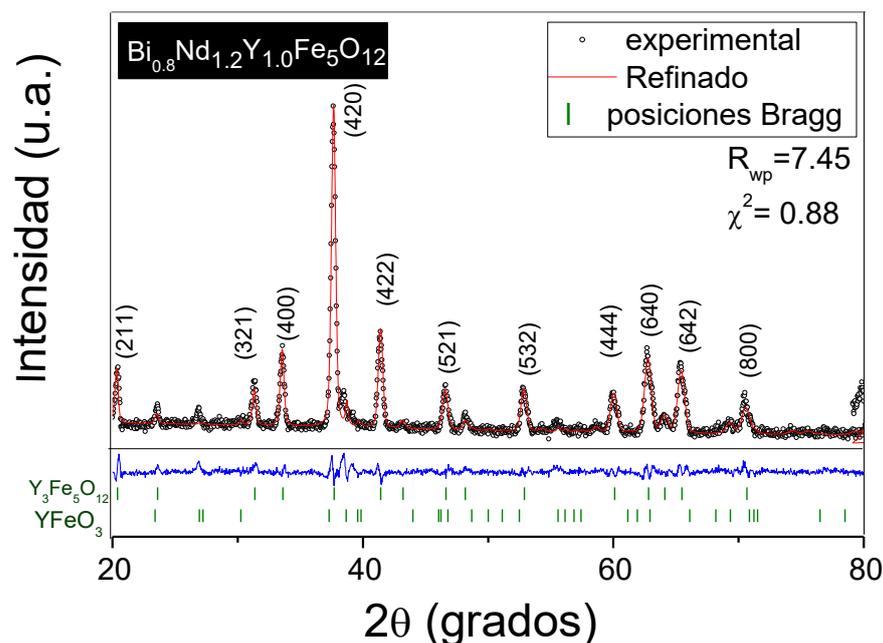


Figura 4.53 Refinamiento Rietveld de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{1.2}\text{YFe}_5\text{O}_{12}$.

Los resultados del refinamiento obtenidos se resumen en la

Tabla XIII, se aprecia aumento del parámetro de red de 12.31 a 12.39, pero para concentraciones mayores de $x=0.6$, el tamaño de cristalita (D_m) disminuye conforme aumenta en nivel de dopaje, del mismo modo que el μ_s disminuye con el dopaje.

Finalmente se obtiene 93 % de fase tipo granate para $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{1.2}\text{YFe}_5\text{O}_{12}$, pero cuando el dopaje es de $x=1.5$, no se forma la fase tipo granate, ya que grandes concentraciones de iones dopantes impiden la cristalización del granate, obteniendo las fases YFeO_3 y Fe_2O_3 .

Tabla XIII. Refinamiento Rietveld para $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Nd dopaje nivel, (x)	Fases	Grupo espacial	Fase %	D (Å)	parámetro red (a) Å	μs	R_{wp}	χ^2
0	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{2.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1246	12.31	$3.4 \cdot 10^{-3}$	10.87	0.82
0.3	$\text{Nd}_{0.3}\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{1.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	100	1266	12.33	$3.4 \cdot 10^{-3}$	8.86	0.78
0.6	$\text{Nd}_{0.6}\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{1.6}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	96.0	1379	12.35	$3.4 \cdot 10^{-3}$	7.82	0.77
	YFeO_3	<i>Pnma</i>	1.3	1000	5.5	$6.0 \cdot 10^{-4}$		
	Fe_2O_3	<i>R-3cH</i>	2.7	1000	5.5	$6.0 \cdot 10^{-4}$		
0.9	$\text{Nd}_{0.9}\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{1.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	96.2	1231	12.38	$3.1 \cdot 10^{-3}$	7.39	0.80
	YFeO_3	<i>Pnma</i>	1.3	1000	5.5	$6.0 \cdot 10^{-4}$		
	Fe_2O_3	<i>R-3cH</i>	2.5	1000	5.0	$6.0 \cdot 10^{-4}$		
1.2	$\text{Nd}_{1.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{1.0}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	<i>la3d</i>	93.0	888	12.39	$2.9 \cdot 10^{-3}$	7.45	0.88
	YFeO_3	<i>Pnma</i>	7.0	1000	5.5	$6.0 \cdot 10^{-4}$		
1.5	YFeO_3	<i>Pnma</i>	81.2	1580	5.5	$3.5 \cdot 10^{-3}$	5.89	0.79
	Fe_2O_3	<i>R-3cH</i>	18.8	794.7	5.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$		

Parámetro de red (a), tamaño de cristalita (D_m), micro deformaciones (μs) y (χ^2) ajuste del refinamiento.

IV. IV. II. Caracterización magnética.

Los ciclos de histéresis magnética obtenidos a temperatura ambiente, para la muestra sin Nd su M_s fue de 23.6 emu/g, asociado al 0.8 de concentración de Bi, del mismo modo para la muestra $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{1.5}\text{Y}_{0.7}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ con 81.2 % de la fase YFeO_3 con 18.8 % de Fe_2O_3 , la M_s fue de 0.841 emu/g acorde con difracción de rayos X, ya que no presenta estructura tipo granate.

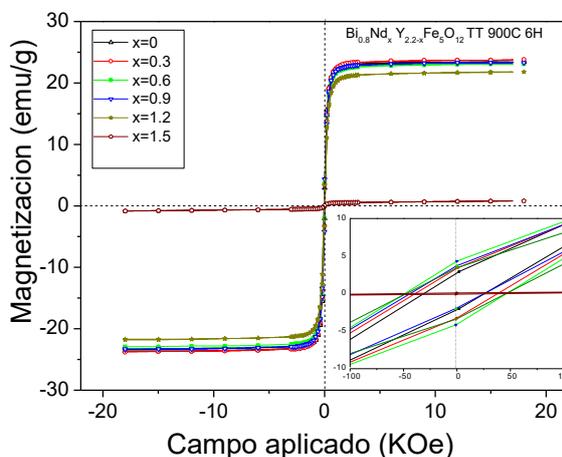


Figura 4.54 Ciclos de histéresis de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

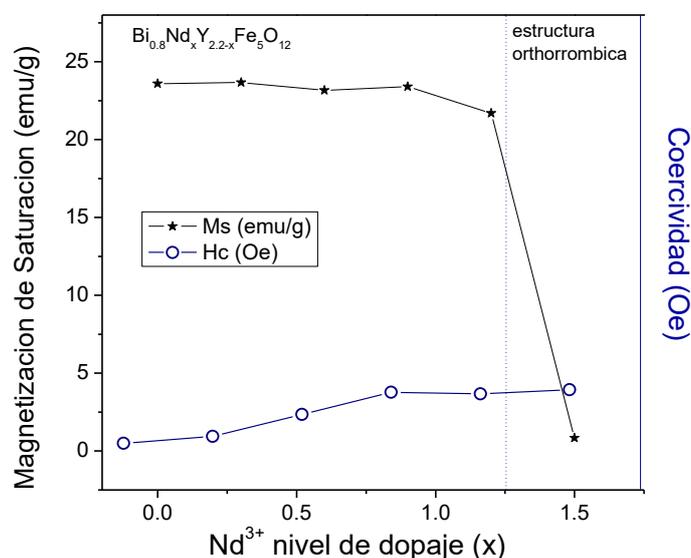


Figura 4.55. Variación de M_s y H_c de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas térmicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$

En las Figura 4.54 y Figura 4.55 se observan los valores de magnéticos obtenidos para $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$), cuya M_s promedio fue de 23 emu/g menor a la del YIG puro de 26 emu/g, atribuido principalmente al ión diamagnético Bi^{3+} , además para la muestra con concentración de $x=1.2$, se obtuvo el mínimo valor de M_s de 21.7 emu/g con H_c de 46.59 Oe.

Por otra parte, el campo coercitivo para las muestras solo molidas varía en el rango de 258 a 322 Oe para la muestra sin neodimio y para la de $x=1.5$, respectivamente. Las muestras tratadas térmicamente presentan valores de H_c en el rango de 17.4 a 49.1 Oe incrementando con el dopaje.

Tabla XIV. Variación de los valores de M_s , H_c y M_r de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

$\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$)	Sin tratamiento térmico			Con tratamiento térmico $900^\circ\text{C}6\text{H}$			T_c ($^\circ\text{C}$)
	M_s emu/g	H_c Oe	M_r emu/g	M_s emu/g	H_c Oe	M_r emu/g	
0	2.36	258	0.365	23.6	17.46	1.418	292.86
0.3	3.41	199	0.449	23.67	21.59	3.257	293.26
0.6	3.50	222	0.515	23.17	34.54	2.81	305.53
0.9	3.37	310	0.606	23.4	47.56	4.329	305.42
1.2	2.72	279	0.446	21.7	46.59	3.444	305.52
1.5	2.63	322	0.483	0.841	49.11	0.087	277.27

La fluctuación de los valores magnéticos es atribuida al par de electrones $6s^2$ del Bi^{3+} así como a la morfología, defectos, tamaño de partícula, y orientación de los dominios magnéticos. Respecto a la muestra con $x=0.3$ su H_c fue de 21.59 Oe, M_s de 23.67 emu/g, cercanos a los de $x=0.6$ con H_c fue de 34.54 Oe y M_s de 23.17 emu/g aplicando un campo de 1 kOe. Estos resultados indican que los dispositivos que se fabriquen con estos materiales requieran mínima energía para magnetizarse o desmagnetizarse cuando trabajan a altas frecuencias.

Para determinar la temperatura transición de fase o temperatura de Curie (T_c), se realizaron análisis de las muestras, de temperatura ambiente hasta 350 °C (debido a que la T_c se mide en función de la temperatura), con un campo magnético de 5 KOe.

Con respecto al efecto de la concentración de los iones de Nd^{3+} con la temperatura, en la Figura 4.56 se presenta el gráfico $\text{Y}_{2.2-x}\text{N}_x\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, tomando como referencia la T_c del YIG es de 270 °C [1, 29].

Se observa que el dopaje con Nd^{3+} no afecta significativamente el ferrimagnetismo; pero mejora la T_c a 305 °C para concentraciones $x \geq 0.6$. Se aprecia que para la muestra sin Nd^{3+} con 0.8 de Bi^{3+} se obtuvo T_c de 292 °C y al aumentar el contenido de Nd^{3+} simultáneamente incrementa la T_c , de 293 hasta 305 °C.

Dicho aumento es atribuido a la contribución de los orbitales 5d de Nd^{3+} mayor que $6s^2$, así como al acoplamiento de orbitales s^2 a sp y a la transferencia de un electrón de orbital 3d de $\text{Fe}_{(d)}^{3+}$ al Bi^{3+} , ya que la magnitud del campo magnético con oposición al efecto desordenante de la energía térmica determina los valores de M_s , H_e y T_c .

Finalmente para la muestra $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{1.5}\text{Y}_{0.7}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ la T_c observada fué de 277 °C (ver Figura 4.57), atribuida a la fase YFeO_3 acorde con la magnetización específica de 0.84 emu/g. Se sabe que al aumentar la temperatura de Curie (T_c) del YIG simultáneamente incrementa la temperatura de operación de los dispositivos a fabricar, reduciendo de esta manera costos para mejorar el nivel de operación por absorción a frecuencias de microondas, así como alta tolerancia con la temperatura.

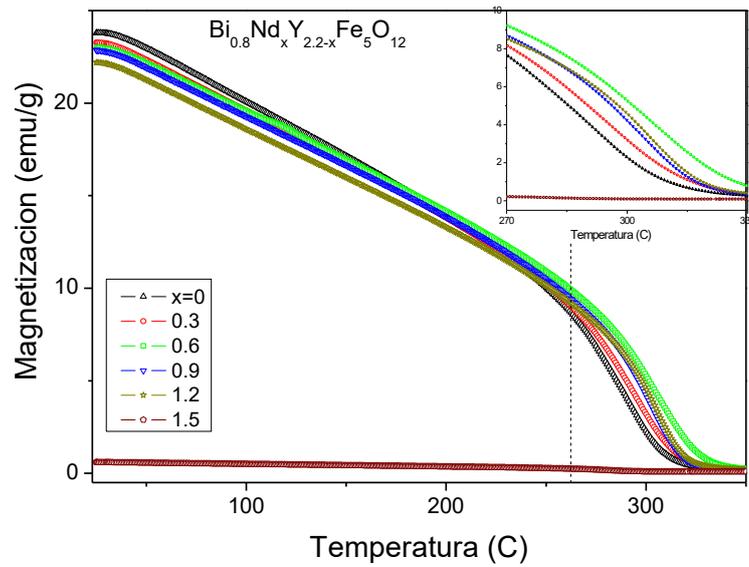


Figura 4.56. Temperatura de Curie $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

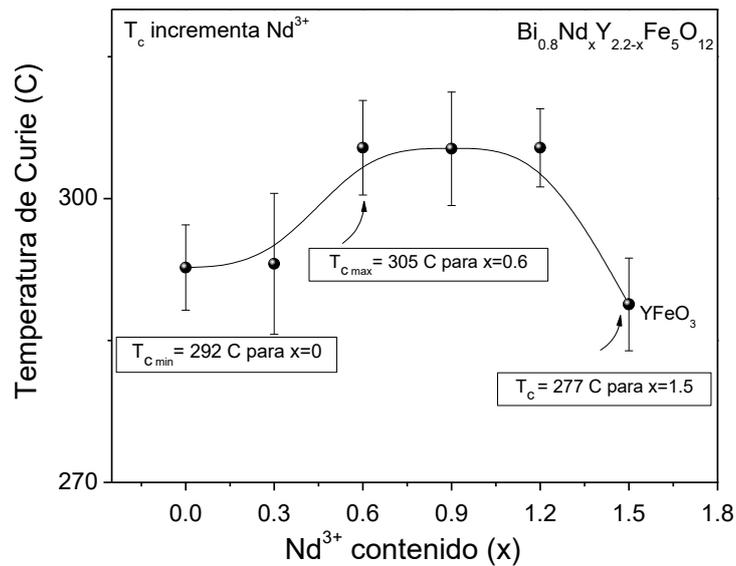


Figura 4.57. Variación de la T_c de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

IV.IV.III. Caracterización morfológica.

Para conocer cómo afecta la morfología de las muestras sobre sus propiedades, se observó la superficie del sistema $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.2$) sometidas a tratamiento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas.

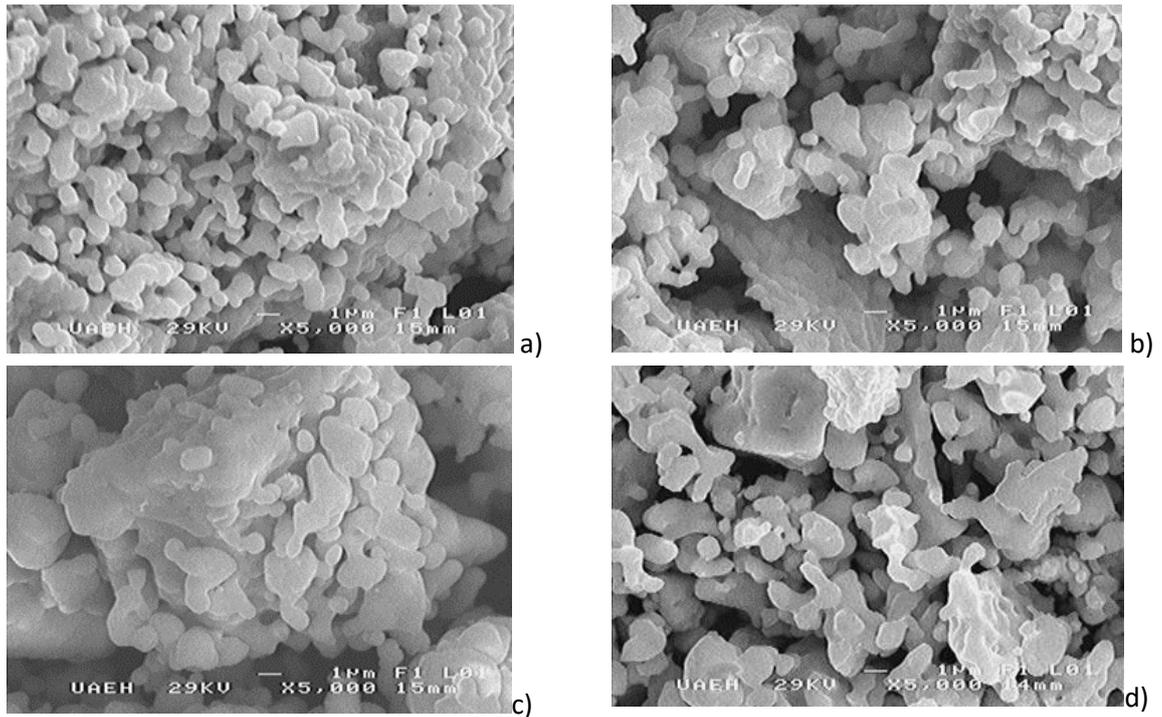


Figura 4.58. Micrografía de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tratadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a 5000 X : (a) $x=0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.9$ y (d) $x=1.2$

En la f

Figura 4.58 se muestran Micrografías de SEM, donde se observan partículas de aproximadamente $3\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro con distribución de tamaño casi uniforme, ligeramente aglomerados con morfología irregular, redondeada y muy parecidos, lo que nos da indicio que la concentración de Bi y Nd^{3+} en el YIG no modifica la morfología de las partículas.

IV.IV.IV Caracterización Espectroscópica de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Con el objetivo de conocer los modos de vibración de los enlaces en el IR de los iones Nd^{3+} y Bi^{3+} en la estructura de la ferrita de granate, se analizaron los polvos sinterizados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas, las muestras se analizaron mediante Espectroscopia de Infrarrojo (IR) a temperatura ambiente, en la Figura 4.59 se presentan los resultados de las mediciones realizadas en el rango de $1200\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

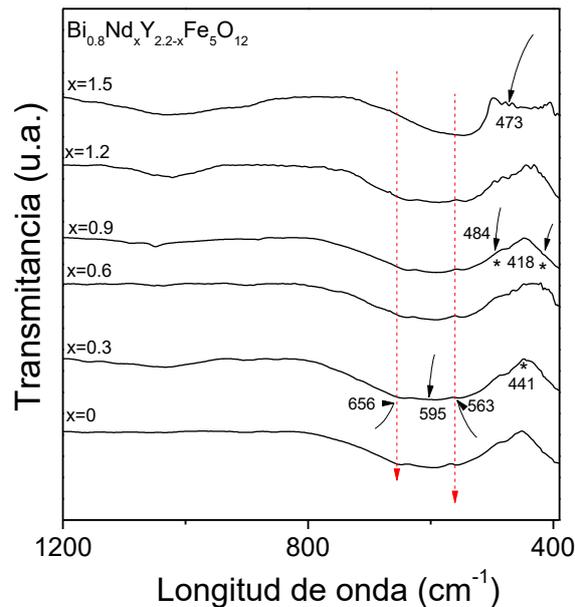


Figura 4.59. Espectro IR de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$)

En el espectro de FTIR de las muestras de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x = 0.3$) se observa la absorción de los modos de vibración en 656, 563 y 595 cm^{-1} del enlace Fe-O [72]. Se aprecian las señales de los sitios tetraédricos en 664, 610 and 565 cm^{-1} , en las muestras con concentración de $0.6 \leq x \leq 1.2$, con pequeñas cantidades de las fases YFeO_3 y Fe_2O_3 [18] así como las bandas de absorción entre 418 y 484 cm^{-1} características de la estructura granate [15]. Son visibles los cambios en la estructura para dopaje mayor con $x > 2.0$ debido al ensanchamiento de las bandas entre 650 y 550 cm^{-1} atribuido a la presencia de los iones dopantes, así como la vibración en 473 cm^{-1} característica de la YFeO_3 .

IV.VI.V. Caracterización dieléctrica.

Con la finalidad de evaluar las propiedades dieléctricas del material, se fabricaron compactos de 10 mm de diámetro, 1.5 mm de altura con peso de 0.5 g aplicando presión uniaxial de 900 MPa para posteriormente tratarlos térmicamente a 900 °C durante 6 horas en atmosfera de aire.

La densidad teórica es de 5.99 g/cm^3 , el cálculo de la densidad corresponde a 4.33 g/cm^3 obteniendo densidades promedio de 69.9 % con respecto a la teórica.

Las mediciones de las propiedades dieléctricas con respecto a la frecuencia se realizaron a temperatura ambiente, previamente se recubrió la superficie de los compactos con pasta de plata con la finalidad de colocar los electrodos para medir capacitancia C_p , pérdidas dieléctricas (factor de disipación o $\tan \delta$) y resistividad (ρ), en un rango de frecuencia de 50 Hz a 5 MHz utilizando un equipo LCR meter.

Sabiendo que el YIG se caracteriza por ser un material que se polariza y sus dipolos se orientan aun cuando la velocidad con que cambia el campo eléctrico es alta debido al aumento de la frecuencia. En la Figura 4.60 se muestran los valores obtenidos para las muestras $0.3 \leq x \leq 1.2$, la ϵ_r disminuye de 23 hasta 8 conforme aumenta la frecuencia de 700 Hz a 5 MHz, atribuido a defectos micro estructurales. De tal modo que para las muestras de $0 \leq x \leq 1.2$ se obtuvieron valores promedio de ϵ_r de 13.3, asociado a fases secundarias de YFeO_3 y Fe_2O_3 , con respecto a la muestra con $x=1.5$ su ϵ_r promedio es de 11.9 con menor respuesta dieléctrica, debido a que no se presenta la fase granate.

El YIG presenta bajas pérdidas de corriente en su interior (ϵ'' , efecto Maxwell-Wagner), como se puede observar en la Figura 4.61, la $\tan \delta$ disminuye con el aumento de la frecuencia para todas las muestras estudiadas. Se observa que a frecuencias de Mega Hertz es el YIG la muestra que presenta mayores pérdidas 0.11, confirmando que la introducción de iones Bismuto y Neodimio mejora la polarización y con ello las propiedades dieléctricas.

En la Figura 4.62 se presenta la gráfica de los resultados de constante dieléctrica y $\tan \delta$ para la muestra con mayor nivel de dopaje $x=1.2$, se aprecia disminución en los valores de ϵ_r y aumento de las pérdidas asociado a la alta porosidad de la muestra (densidad de 68.17 % con respecto a la teórica) que produce desfase y con ello disipación de energía.

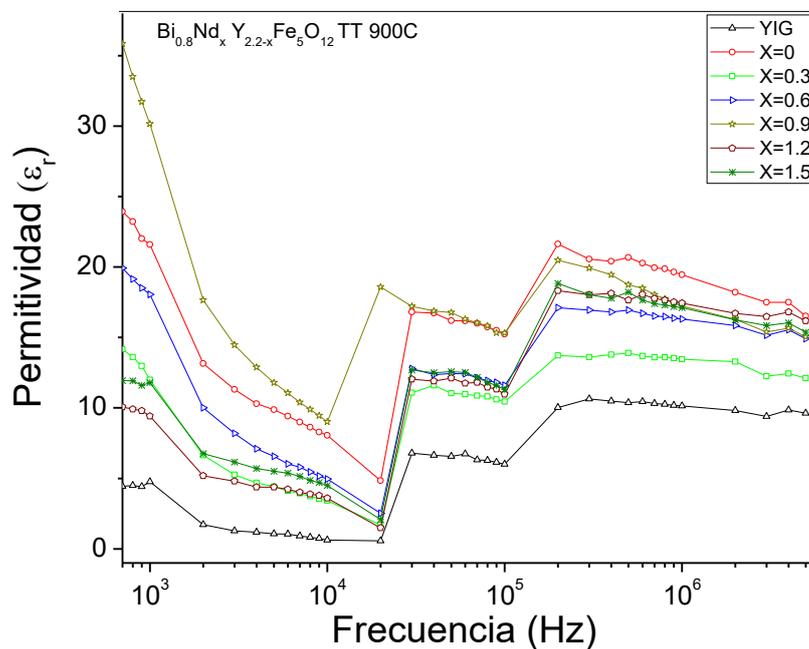


Figura 4.60. Variación de ϵ_r de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

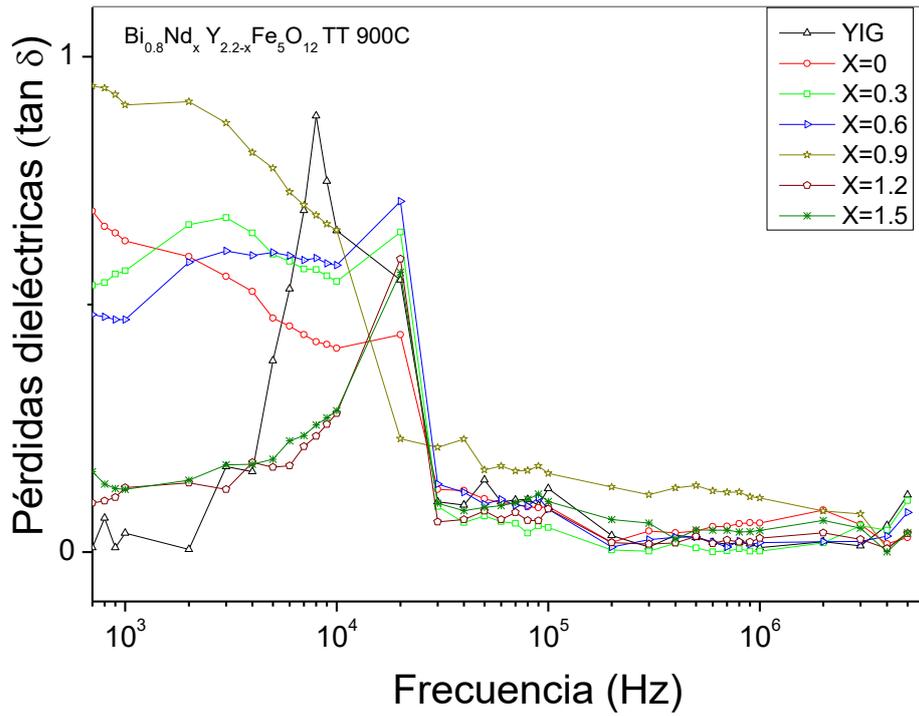


Figura 4.61. Variación de tan δ de Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe₅O₁₂

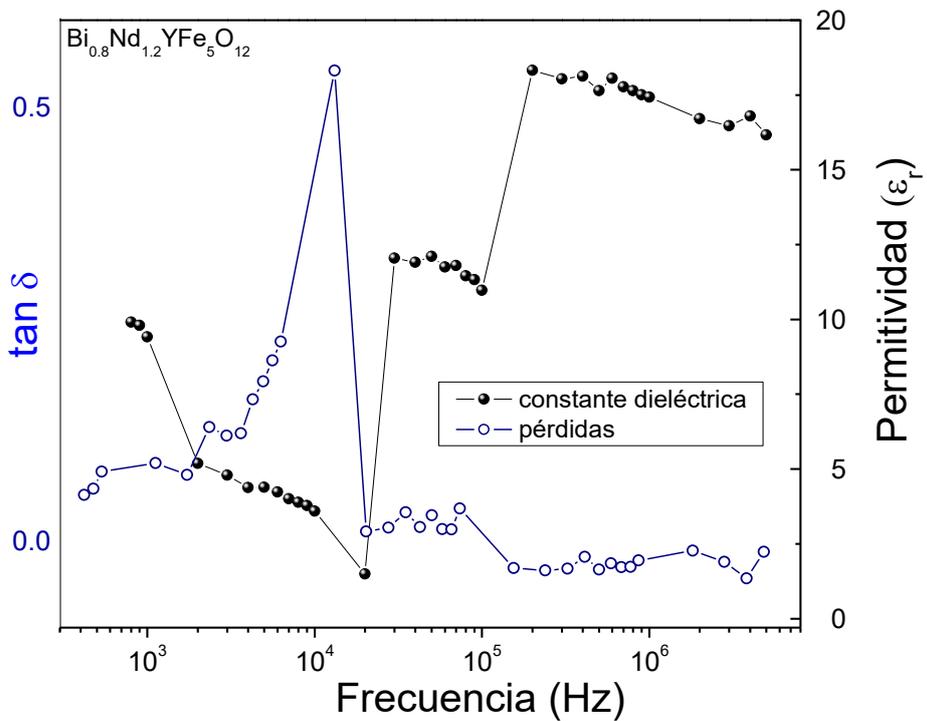


Figura 4.62 Variación de la ϵ_r y tan δ de Bi_{0.8}Nd_{1.2}YFe₅O₁₂ tratados térmicamente a 900 °C

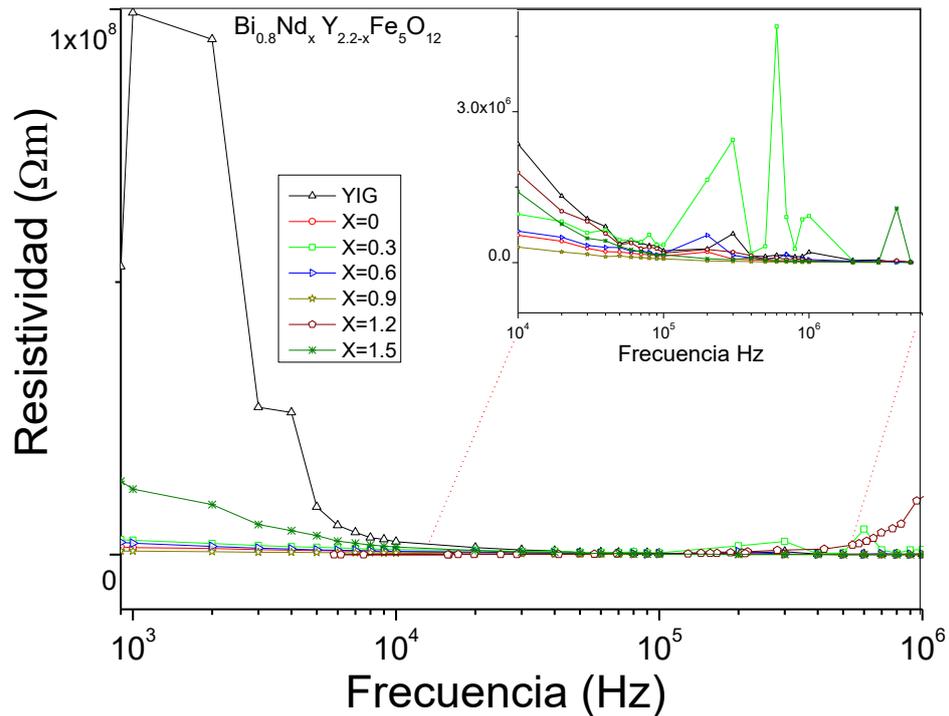


Figura 4.63 Variación de la Resistividad de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$)

La resistividad eléctrica es una propiedad de los materiales aislantes, su valor no depende de la forma ni de la masa del cuerpo, depende únicamente de las propiedades microestructurales.

La inversa de la resistividad eléctrica (ρ), es la conductividad (σ). En la Figura 4.63 se aprecia que se obtuvieron resistividades hasta de 10^7 Ωm , ya que son materiales aislantes, adicionalmente se observa que conforme aumenta la frecuencia la resistividad se mantiene constante y para la muestra de $x=1.2$ incrementan los valores resistivos en frecuencia de 10^6 , asociado a fases secundarias.

CONCLUSIONES

- La difracción de rayos X de las mezclas de polvos molidos para todas las muestras presentan la formación de la fase $YFeO_3$.
- Las muestras de $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ requieren tratamiento térmico a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar la presencia de CeO_2 .
- Los ciclos de histéresis obtenidos de polvos de $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ molidos y tratados térmicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ presentan M_s de 21 emu/g y H_c de 47 Oe , asociado al CeO_2 . Para $Nd_{0.3}Y_{2.7}Fe_5O_{12}$ M_s de 27.9 emu/g , H_c de 23.2 Oe y T_c de $276\text{ }^\circ\text{C}$. Se observó que la doble sustitución de iones Nd y Bi en $Bi_{0.8}Nd_{0.3}Y_{1.9}Fe_5O_{12}$ debilita la orientación y acoplamiento del enlace de súper intercambio $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ reflejado en la disminución de la M_s de 23.7 emu/g y H_c de 21.5 Oe .
- Se observó ϵ_r de $Ce_{0.2}Y_{2.8}Fe_5O_{12}$ tratada térmicamente a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ a frecuencias $<100\text{ Hz}$ de 25 , a frecuencia de cinco mega Hertz, ϵ_r de 14.5 y $\tan \delta$ de 0.08 . Para $Nd_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ ϵ_r de 39.25 disminuye a 10.4 conforme incrementa la frecuencia, con pérdidas de 1.9 a 0.04 . Para $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$ ϵ_r de 35.8 a 15 conforme incrementa la frecuencia, pérdidas de 0.9 a 0.03 y ρ a altas frecuencias de 10^3 .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. J. J. Mallmann, A. Sombra, J. C. Goes, P. B. A. Fechine. Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review. *Solid State Phenomena*. 202, 65-96, 2013.
- [2] Z. Cheng, H. Yang, Y. L., W. Xu. Saturation magnetic properties of $Y_{3-x}Re_xFe_5O_{12}$ (Re: Gd, Dy, Nd, Sm and La) nanoparticles grown by a sol-gel method. *J Mater Sci: Mater Electron*. 19, 442-44, 2008.
- [3] F. F. W. Wan, N. S. A., K. Maslinda, F. A. Mohd, A. A. Zainal. Sintering and grain growth control of high dense YIG. *Ceramics International*. 42, 13996-14005, 2016.
- [4] A. Q. A. Mergen. Characterization of YIG nanopowders by mechanochemical synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 478, 741-744, 2009.
- [5] H. Z. L. J. L. Y. J. L. L. C. H. V. Jia N. Polycrystalline Bi substituted YIG ferrite processed via low temperature sintering. *J. Alloys Compd*. 695, 931-936, 2016.
- [6] C. C. Huang, Y. H. Hung, J. Y. Huang, M. Kuo. Performance improvement of S-band phase shifter using Al, Mn and Gd doped $Y_3Fe_5O_{12}$ and sintering optimization. *J. Alloys Compd*. 643 (2015) S193-S198, 643.
- [7] M. Zeng. Co-precipitation synthesis of iron-containing garnets $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$ and their magnetic properties. *J. Magn. Mater*. 393, 370-375, 2015.
- [8] R. Peña-García, A. Delgado, Y. Guerra, B. V. M. Farias, D. Martínez, E. Skovroinski, A. Galembeck, E. Padron-Hernández. Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles. *Phys. Status Solidi A*, 1-7, 2016.
- [9] H. Y. L. Y. Y. C. S. F. Zhongjun Cheng. Preparation and magnetic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles doped with the gadolinium oxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 302, 259-262, 2006.
- [10] Cunningham. Initial permeability and derived anisotropy of scandium-substituted yttrium iron garnets. *J. Appl. Phys*. 36, 2491-2496, 1965.
- [11] A. M. Musa, R. S. Azis, N. H. Osman, J. Hassan, T. Zangina. Structural y magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) and yttrium aluminum iron garnet (YAIG) nanoferrite via sol-gel synthesis. *Results in Physics*. 7, 1135-1142, 2017.
- [12] J. Wang, J. Yang, Y. Jin, T. Qiu. Effect of manganese addition on the microstructure and electromagnetic properties of YIG. *Journal of rare Earths*. 29, 6, 2011.
- [13] G. Cuijing, Z. Wei, J. Rongjin, Z. Yanwei. Effects of In^{3+} substitution on the structure and magnetic properties of multi-doped YIG ferrites with low saturation magnetizations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 323, 611-615, 2011.

-
- [14] M. Niyafar, R. M. C., A. Radhakrishna, H. M., J. Mozaffari, Amighian. The correlation of lattice constant with superexchange interaction in Bi-YIG fabricated by mechanochemical processing. *Hyperfine Interact.* 184,161–166, 2008.
- [15] S. Nimbore, D. Shengule, S. Shukla, G. K. Bichile, K. Jadhav. Magnetic and electrical properties of lanthanum substituted yttrium iron garnets. *J. Mater Sci.* 41, 6460-6464, 2006.
- [16] Z. Cheng, Y. Cui, H. Yang, Y. Chen. Effect lanthanum ions on magnetic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$. *J. Nanopart. Res.* 11, 1185-1192, 2009.
- [17] A. A. González, C. Torres, C. De Francisco, J. Muñoz, G. P. Hernández, O. Alejos, O. Montero, J. Iñiguez. Defect concentration in Ti-substituted YIG from T_g Curves. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 86, 195-198, 2006.
- [18] P. B. A. Fachine, E. N. Silva, A. S. De Menezes, J. Derov, J. W. Stewart, A. J. Drehman, I. F. A. A. P. Vasconcelos, L. P. Cardoso, S. A. S. B. Synthesis, structure and vibrational properties of $GdIG_x:YIG_{1-x}$ Ferrimagnetic Ceram composite. 70, 202–209, 2009.
- [19] H. Lassri, E. Hlil, S. Prasad, R. Krishnan. Magnetic and electronic properties of nanocrystalline $Gd_3Fe_5O_{12}$ garnet. 184, 3216-3220, 2011.
- [20] T. Arun, M. Vairavel, S. Gokul-Raj, R. Justin-Joseyphus. Crystallization kinetics of Nd substituted yttrium iron garnet prepared through sol-gel auto combustion method. *Ceramics International.* 38, 2369-2373, 2012.
- [21] R. Y. Uhm, C. J. Lim, M. S. Choi, S. C. Kim. Magnetic properties of R-YIG (R= La, Nd, and Gd) Derived by sol-gel method. *Journal of magnetics.* 21, 3, 303-307, 2016.
- [22] B. C. S. S. V. A. N. M. W. R. Fratello VJ. Growth of single-crystal $Nd_3Fe_5O_{12}$ and $Pr_3Fe_5O_{12}$ garnets. *J. Cryst Growth.* 75, 281-283, 1986.
- [23] S. T. T. Y. T. K. O. T. Komori T. Trineodymium(III) pentairon(III). *Acta Cryst. E.* 1,1–5, 2009.
- [24] K. Sadhana, S. M. Ramana, K. Praveena. Structural and magnetic properties of Dy^{3+} doped $Y_3Fe_5O_{12}$ for microwave devices. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 34, 305–31, 2015.
- [25] J. I. Wu, P. H. Fu, Y. R. Hong, Y. Zheng, G. D. Wei. Influence of surfactants on coprecipitation synthesis of Bi-YIG particles. *Journal of Alloys and Compounds.* 470, 497-501, 2009.
-

-
- [26] M. Niyafar y H. Mohammadpour. Study on magnetic role of Bi³⁺ ion by random cation distribution model in Bi-YIG system. *Journal of Magnetism and magnetic materials*. 396, 65-70, 2015.
- [27] B. Dong, Y. Cui, H. Yang, L. Yu, J. W., S. Feng. The preparation and magnetic properties of Gd_xBiY_{2-x}Fe₅O₁₂ nanoparticles. *Materials Letters*, 60, 2094–2097, 2012.
- [28] S. Y. W. K. J. P. T. K. Y. Song. The effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and magnetic properties of YIG. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 177-181, 257-258, 1998.
- [29] Y. J. Wu, C. Yu, X. M. Chen, J. Li. Magnetic and magnetodielectric properties of Bi-substituted yttrium iron. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324, 3334–3337, 2012.
- [30] A. Durán, C. Ostos, O. Arnache, J. M. Siqueiros, M. García-Guaderrama. Multiferroic properties of the Y₂BiFe₅O₁₂ garnet. *Journal of Applied Physics*. 122, 134-101, 2017.
- [31] H. Zhao, J. Z. Y. B. Z. G. L. L. Effect of Bi-substitution on the dielectric properties of polycrystalline yttrium iron garnet. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 280, 208–213, 2004.
- [32] N. B. Ibrahim, A. Z. Arsad. The effect of Ce doping on the structure, surface morphology and magnetic properties of Dy doped-yttrium iron garnet films prepared by a sol–gel method. 410, 128–136, 2016.
- [33] M. Tze-Chern, C. Jhy-Chen. Influence of the addition CeO₂ on the microstructure and the magnetic properties of yttrium iron garnet ceramic. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 302, 74-81, 2006.
- [34] H. Xu, H. Yang. Magnetic properties of YIG doped with cerium and gadolinium ions. *J Mater Sci: Mater Electron*. 19, 589-593, 2008.
- [35] N. Ibrahim, A. Arsad. Investigation of nanostructural, optical and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet films prepared by a sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 401, 572–578, 2016.
- [36] M. Niyafar, H. Mohammadpour, N. Khalafi. Effects of structural distortion on magnetic properties of Ce_xY_{3-x}Fe₅O₁₂. *Journal of Alloys and Compounds*. 688, 357-362, 2016.
- [37] I. Yarici, M. Erol, E. Celik, Y. Ozturk. Effect of pH and annealing temperature on the structural and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet powders produced by the sol-gel method. *Materials Science-Poland*. 1, 362-3, 2016.
-

-
- [38] Z. H. H. Z. R. Y. Lili Wang. Phase and magnetic properties evolutions of $Y_{3-x}(\text{CaZr})_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ by the sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 395, 73–80, 2015.
- [39] B. K. K. Vinay Sharma. Magnetic and crystallographic properties of rare-earth substituted yttrium-iron garnet. *Journal of Alloys and Compounds*. 748, 591-600, 2018.
- [40] A. Akansha, S. Ravi. Structural, magnetic and dielectric properties of Cr substituted yttrium iron garnets. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018.
- [41] C. B. Carter, M. G. Norton. *Ceramic Materials. Science and Engineering*, Springer, 2007.
- [42] E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, M. Jarrell. Exchange Mechanisms. *Modeling and Simulation. From Models to Materials*. 2, Forschungszentrum Julich, ISBN 978-3-89336-796-2, 2012, p. 30.
- [43] R. Valenzuela. *Magnetic Ceramics. Chemistry of Solid State Materials*. United States of America. Cambridge University Press. 1994, 24-30.
- [44] E. L. Arnout Ceulemans. The Jahn–Teller Effect in Chemistry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 80, 7, 1229–1240, 2007.
- [45] J. P. Schaffer, A. Saxena, S. D. Antolovich, T. H. Sanders, S. Warner. *Ciencia y diseño de Materiales para Ingeniería*. México: Compañía Editorial Continental, 2004.
- [46] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [47] D. Vandormael, F. Grandjean, Dimitri-Hautot, J. L. Gary. Mossbauer spectral evidence for rhombohedral symmetry in $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnets with $\text{R} = \text{Y}, \text{Eu}$ and Dy . *J. Phys.: Condens. Matter*. 13, 1759–1772, 2001.
- [48] L. Guo, K. Huang, Y. Chen, Y. L. Guanghua L., W. Peng, H. Yuan, S. Feng. Mild hydrothermal synthesis and ferrimagnetism of $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnets. *Journal of Solid State Chemistry*. 184, 1048–1053, 2011.
- [49] S. Geller. Crystal chemistry of the garnets. *Z. Kristallogr. Bd.* 125, 1, 1-47, 1967.
- [50] T. Ramesh, R. S. Shinde, S. S. Kumar, S. R. Murthy. $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: controlled synthesis, characterization and investigation of its magnetic properties. *J. Mater Sci: Mater Electron*. 28, 14110-14120, 2017.
- [51] G. V. Harris. Modern Microwave Ferrites. *EE Transactions on magnetics*. 48, 3, 1075-1105, 2012.
-

-
- [52] G. Dionne, G. A. Allen, P. R. Haddad, C. A. Ross, B. Lax. Circular Polarization and Nonreciprocal Propagation in Magnetic Media. *Lincoln Laboratory Journal*. 15, 2, 303–340, 2005.
- [53] M. Pardavi-Horvath. Microwave applications of soft ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 215, 171-183, 2000.
- [54] Y. I. C. R. R. H. K. Raz Muhammad. Research trends in microwave dielectrics and factors affecting their properties: A review. *Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.)*1, 2105-5, 431-439, 2014 .
- [55] Z. Azadi-Motlagh, M. Mozaffari, J. Amighian. Preparation of nano-sized Al substituted yttrium iron garnets by the mechanochemical method and investigation of their magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321, 1980–1984, 2009.
- [56] R. J. Joseyphus, A. Narayanasamy, A. K. Nigam, R. Krishnan. Effect of mechanical milling on the magnetic properties of garnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 296, 57–64, 2006.
- [57] M. Rashad, M. Hessien, A. El-Midany, I. Ibrahim. Effect of synthesis conditions on the preparation of YIG powders via co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321, 3752-3757, 2009.
- [58] Z. Wei, G. Cuijing, J. Rongjin, F. Caixiang, Z. Yanwei. Low temperature synthesis and microstructure property study of single phase yttrium iron garnet (YIG) nanocrystals via a rapid chemical coprecipitation. *Materials Chemistry and Physics*. 125, 646-651, 2011.
- [59] E. Garkasite, K. Gibson, A. Leleckaite, J. Glaser, D. Niznansky, A. Kareiva, H. Meyer. On the synthesis and characterization of iron-containing garnets ($Y_3Fe_5O_{12}$, YIG and YAG). *Chemical Physics*. 323, 204-210, 2006.
- [60] P. Vaqueiro, M. López Quintela, J. Rivas, G. J. M. Annealing dependence of magnetic properties of yttrium iron garnet prepared by citrate gel process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. S0304 – 8853, 728–733, 1997.
- [61] S. Kumari, S. Chakraborty. Study of different magneto-optic materials for current sensing applications. *J. Sens. Sens. Syst.* 7, 421–431, 2018.
- [62] A. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Amard. Structure and magnetic properties of $Gd_xY_{1-x}FeO_3$ obtained by mechanosynthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 586, S90–S94, 2014.
- [63] N. Rodziah, M. Hashim, I. Idza, I. Ismayadi, A. N. Hapishah, M. A. Khamirul. Dependence of developing magnetic hysteresis characteristics on stages of evolving
-

-
- microstructure in polycrystalline yttrium iron garnet. *J Supercond Nov Magn.* 258, 2679-2685, 2012.
- [64] H. M. Widatallah, C. Johnson, S. H. Al-Harhi, A. M. Gismelseed, A. D. Al-Rawas, S. J. Stewart, M. E. Elzain, I. A. Al-Omari, A. A. Yousif. A structural and Mössbauer study of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering. *Hyperfine Interact.* 183, 87–92, 2008.
- [65] F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés, R. Valenzuela, S. Ammar, A. M. Bolarín-Miró. Synthesis of $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) assisted by high-energy ball milling. *Ceramics International.* 38, 5257–5263, 2012.
- [66] M. Berndt. Crystallography open database. www.crystallography.net. 03 Septiembre 2015. [En línea]. Available: <http://www.crystallography.net/cod/search.html>. [Último acceso: 03 Julio 2019].
- [67] L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk, A. S. Schultz, J. W. Richardson. Combined texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra. *Appl. Phys.* 81, 594, 1997.
- [68] R. D. Shannon. *Acta Cryst.* 32, 751-767, 1976.
- [69] R. Sánchez, J. Rivas, P. Vaqueiro, M. López-Quintela, D. Caeiro. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol–gel method. *J. Magn. Mater.* 247, 92-98, 2002.
- [70] Y. Ozturk, M. Erol, E. Celik, O. Mermer, G. Kahraman, I. Avgin. Structural and magnetic properties of Cerium doped yttrium-iron garnet thin films prepared on diferente substrates using the sol-gel process. *Materials and technology.* 47, 59, 2013.
- [71] P. K. Gallagher. Thermogravimetry and Thermomagnetometry. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, U.S.A., Elsevier Science B.V, 1998, 225–278.
- [72] M. Ristic, I. Nowik, V. Popovic, I. Felner, S. Music. Influence of synthesis procedure on the YIG formation. *Materials Letters*, 57, 2584-2590, 2003.