



---

Universidad Autónoma  
del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas  
e Ingeniería

“Caracterización magnética y microestructural  
de ferritas de itrio dopadas con gadolinio”

TESIS

Para obtener el título de  
Ingeniero en Ciencia de los Materiales

Presenta

Jorge Sánchez Zarco

Director: Félix Sánchez De Jesús

Co-directora: Ana María Bolarín Miró

## **Agradecimientos**

*Esta es una ocasión más para darle gracias a la vida, por darme la oportunidad de estudiar la carrera que tanto me gustó y poder culminarla con este trabajo de tesis.*

*Doy gracias a mis padres **JORGE** y **MAURA** por el cariño, la educación, el respaldo, y los valores transmitidos a lo largo de mi vida, gracias por las herramientas que me han brindado, con las cuales hemos trazado y caminado juntos el sendero en el que hoy cruzamos una de las más importantes metas.*

*Gracias a mi hermano **MAURICIO** he conocido a mi mejor amigo, compañero de travesuras y regaños, a él dedico este trabajo y espero que lo motive a terminar su carrera, “tus broncas son las mías y lo que tengo es todo tuyo, la verdad tu eres mi orgullo”.*

*Les agradezco a mis padrinos **RAFAEL** y **ALEJANDRA** por apoyarme durante toda mi vida, y en general a mi familia ya que este logro es de todos.*

*Doy gracias a mis asesores de tesis la **Dra. ANA** y al **Dr. FÉLIX**, por su tiempo, conocimientos y apoyo incondicional para realizar este trabajo y durante toda mi carrera, sin lugar a duda fui afortunado en ser su alumno y después al aceptarme para trabajar con ellos.*

*Gracias a mis sinodales, parte muy importante de este trabajo.*

*Mis compañeros solo fueron siete, el mismo número de amigos que me ayudaron escolar y anímicamente, hicieron de la universidad un segundo hogar, les agradezco su amistad **ANGEL**, **NAZARIO**, **FRANCISCO**, **JAIME**, **JAVIER**, **BEATRIZ**, **EDITH** y **SAUL**, sin duda es lo mejor que me dejó mi formación académica.*

*Al tener todo esto no me queda más que darle gracias a **DIOS** por todo lo que me ha dado.....*

Este trabajo fue desarrollado con apoyo de los proyectos del CONACyT clave no. CB-130413, FOMIX-CONACyT HGO clave No. 129910 y ANR (France)-CONACyT (México) clave No. 139292.

## Resumen

Las ortoferritas de itrio,  $\text{FeYO}_3$  con estructura perovskita, han sido motivo de estudio durante los últimos años por sus propiedades eléctricas, sin embargo este trabajo se ha enfocado al estudio de sus propiedades magnéticas al ser dopadas con  $\text{Gd}^{3+}$  ya que la presencia de estos iones puede causar distorsión en la red creando pequeños momentos magnéticos aumentando las propiedades magnéticas de este material. Para sintetizar las ferritas del tipo  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$  se utilizó la mecano-síntesis variando el tiempo de molienda: 1 minuto, 3 y 5 horas. Para evaluar el efecto del dopaje en las propiedades magnéticas se realizaron mezclas estequiométricas de los polvos:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , modificando la proporción de  $\text{G}^{3+}$ , (25, 50, 75 y 100% en peso). Los resultados obtenidos mostraron un incremento en la magnetización de 2.4 a 7.8 emu/g en la ortoferrita dopada al 75% en la cual se observan mayores cambios, debido a la asimetría estructural por la presencia de los iones de  $\text{Gd}^{3+}$  y a la generación de nuevas interacciones magnéticas entre los iones.

# Índice

---

|   | <i>Página</i> |
|---|---------------|
| Resumen.....  | I             |
| Índice.....   | II            |
| Lista de Figuras.....   | IV            |
| Lista de Tablas.....  | VII           |
| <br>  |               |
| Introducción .....  | 1             |
| <br>  |               |
| <b>Capítulo I.- Antecedentes.....</b>   | <b>6</b>      |
| <br>  |               |
| <b>Capítulo II.- Descripción teórica.....</b>                                   | <b>8</b>      |
| II.I Cerámicos: definición y clasificación.....                                 | 8             |
| II.II Enlaces en cerámicos avanzados .....                                      | 9             |
| II.III Estructura cristalina de cerámicos iónicos.....                          | 10            |
| II.IV Defectos puntuales en cerámicos iónicos.....                              | 15            |
| II.V Efecto del dopaje sobre la estructura y propiedades de la ortoferrita..... | 18            |
| II.VI Métodos de síntesis de cerámicos avanzados.....                           | 21            |
| II.VII Mecanosíntesis de cerámicos avanzados.....                               | 22            |
| II. VIII Conceptos de magnetismo.....   | 24            |
| <br>  |               |
| <b>Capítulo III.- Desarrollo experimental.....</b>                              | <b>26</b>     |
| III.I Diseño experimental.....  | 26            |
| III.II Reactivos.....   | 28            |
| III.III Cálculos estequiométricos.....  | 29            |
| III.IV Instrumentos.....  | 31            |
| III.V Técnicas de caracterización.....  | 33            |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Capítulo IV. Resultados y discusión .....</b>   | <b>38</b> |
| IV.I Caracterización de polvos de partida.....   | 39        |
| IV.I.1 Morfología de los polvos de partida. ....   | 39        |
| IV.I.2 Comportamiento magnético: ciclos de histéresis de los polvos de partida. ....   | 40        |
| IV.II Mecanosíntesis de mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$ para obtener $\text{YFeO}_3$ . ....  | 42        |
| IV.II.1 Estructura cristalina de las mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$ sometidas a mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda.....   | 43        |
| IV.II.2 Morfología de mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$ sometidas a mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda para obtener la $\text{YFeO}_3$ . ....                                  | 45        |
| IV.II.3 Distribución de tamaños de partículas de mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$ sometidas a mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda para obtener la $\text{YFeO}_3$ . ....       | 46        |
| IV.II.4 Comportamiento magnético (ciclos de histéresis) de mezclas $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$ sometidas a mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda para obtener la $\text{YFeO}_3$ ..... | 47        |
| IV.III Estudio del efecto del dopaje de $\text{YFeO}_3$ con $\text{Gd}^{3+}$ para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ sobre las propiedades de la ortoferrita. ....  | 49        |
| IV.III.1 Estructura cristalina de mezclas de óxidos precursores para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ . ....  | 50        |
| IV.III.2 Morfología y tamaño de partícula .....  | 52        |
| IV.III.3 Distribución de tamaño de partícula .....   | 54        |
| IV.III.4 Comportamiento magnético: ciclos de histéresis magnética. ....  | 55        |
| <b>Conclusiones.....</b>   | <b>59</b> |
| Bibliografía .....   | 60        |
| Glosario.....  | 65        |

## Lista de Figuras

---

|  | <i>Página</i> |
|--|---------------|
| Figura 2.1.- Representación de la estructura tipo NaCl.....  | 11            |
| Figura 2.2- Representación de la estructura tipo CsCl.....   | 11            |
| Figura 2.3- Representación de la estructura tipo Blenda .....  | 12            |
| Figura 2.4- Representación de la estructura tipo CaF <sub>2</sub> .....  | 13            |
| Figura 2.5- Representación de la estructura tipo perovskita .....  | 14            |
| Figura 2.6- Representación de la estructura tipo espinela .....  | 14            |
| Figura 2.7- Representación de la estructura tipo coridón.....  | 15            |
| Figura 2.8- Representación del defecto de Frenkel.....   | 17            |
| Figura 2.9- Representación gráfica del defecto Schottky .....  | 17            |
| Figura 2.10- Representación de la estructura tipo perovskita de la ferrita de itrio .....                        | 19            |
| Figura 2.11- Representación gráfica del dopaje de la ferrita YFeO <sub>3</sub> dopada con Gd <sup>3+</sup> ..... | 20            |
| Figura 2.12- Esquema del funcionamiento de la colisión en la mecosíntesis .....                                  | 22            |
| Figura 2.13- Tabla periódica sobre comportamiento magnético de los elementos .....                               | 25            |
| Figura 3.1. Diagrama de Flujo experimental .....   | 27            |
| Figura 3.2. Niveles de dopaje y horas de molienda estudiados .....   | 28            |
| Figura 3.3.- Molino de alta energía SPEX 8000D.....  | 32            |
| Figura 3.4.- Equipo de difracción de RX.....   | 34            |
| Figura 3.5.- Microscopio electrónico de barrido (MEB) .....  | 35            |
| Figura 3.6.- Equipo de difracción de luz láser .....   | 36            |
| Figura 3.6.- Magnetómetro de muestras vibrante (VSM) .....   | 37            |

---

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.1.- Microscopías de los polvos de partida a 1000 y 5000 aumentos.....  | 39 |
| Figura 4.2- Ciclos de histéresis de los polvos de partida .....   | 41 |
| Figura 4.3- Aspecto de las mezclas de óxidos precursores sometidos a diferentes tiempos de molienda. ....   | 42 |
| Figura 4.4.- Diagrama de difracción de mezclas de óxidos precursores ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) molidas durante tiempos desde 0 hasta 18 h. ....  | 44 |
| .Figura 4.5- Micrografías de mezclas de polvos $\text{YFeO}_3$ a diferentes horas de molienda.....  | 45 |
| Figura 4.6.- Distribución de tamaño de las partículas para la ferrita $\text{YFeO}_3$ molida durante 3, 7 y 18 horas. ....  | 47 |
| Figura 4.7 Ciclo de histéresis de $\text{YFeO}_3$ a diferentes tiempos de molienda .....  | 49 |
| Figura 4.8- Difractogramas de mezclas estequiométricas de polvos precursores, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ , para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ ( $0 < x < 1$ ) molidas durante 3h.....   | 50 |
| Figura 4.9 Ampliación de los difractogramas mostrados en la Figura 4.8 y que corresponden a mezclas estequiométricas de polvos precursores, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ , para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ ( $0 < x < 1$ ) molidas durante 5h..... | 51 |
| Figura 4.10.- Micrografías de mezclas de óxidos precursores para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ ( $0 < x < 1$ ) mezcladas durante 1 minuto.....  | 52 |
| Figura 4.11.- Micrografías de mezclas de óxidos precursores para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ ( $0 < x < 1$ ) sometidos a molienda durante 5 h.....  | 53 |
| Figura 4.12.- Distribución de tamaño de las partículas para mezclas de óxidos precursores ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ ) molida durante 5 h, para diferentes niveles de dopaje .....  | 54 |
| Figura 4.13.- Ciclo de histéresis de las mezclas estequiométricas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{Gd}_2\text{O}_3$ para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ ( $0 < x < 1$ ) molidas durante 3 h. ....  | 55 |
| Figura 4.14.- Ciclo de histéresis de las mezclas estequiométricas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , y $\text{Gd}_2\text{O}_3$ para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ ( $0 < x < 1$ ) molidas durante 5 h. ....  | 57 |



Figura 4.15.- Ciclo de histéresis de las mezclas estequiométricas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  para obtener  $\text{Gd}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_3$  ( $0 < x < 1$ ) molidas durante diferentes tiempos.....58

## Lista de Tablas

---

|  | <i>Página</i> |
|--|---------------|
| Tabla I.- Propiedades y aplicaciones de cerámicos avanzados .....          | 2             |
| Tabla II.- Características de átomos de O, Y, Fe y Gd para el dopaje ..... | 19            |
| Tabla III.- relación de masa de los polvos de partida.....                 | 31            |

## Introducción

---

Durante las últimas décadas se han hecho gran cantidad de estudios enfocados a materiales avanzados en la búsqueda de satisfacer las necesidades que demanda la humanidad, como se ha llevado a cabo durante toda la evolución humana.

Dentro de los materiales avanzados destacan los polímeros de ingeniería donde son aprovechadas sus propiedades mecánicas las cuales se asemejan a la de los metales. Dentro de los metales destacan las superaleaciones, (aleaciones base níquel) las cuales tienen gran resistencia a la corrosión aún a temperaturas elevadas. Los cerámicos son una familia de materiales que destacan por sus propiedades que presentan grandes variaciones con respecto a los metales y polímeros debido a sus enlaces iónicos y covalentes. Esta peculiaridad causa en los cerámicos alta dureza, elevados puntos de fusión, gran resistencia a la compresión, baja ductilidad, además de estar compuestos en su mayoría por óxidos, carbonatos, sulfuros entre otras formulaciones muy estables lo que ocasiona la casi nula tendencia a corroerse. Dentro de los materiales del tipo cerámico destacan dos clasificaciones dependiendo de su obtención, propiedades, pureza y costo entre otras características.

Estos tipos son:

- a) Cerámicos tradicionales.- Se distinguen por su gran aplicación en la construcción, alfarería, entre otras. Por lo general estos materiales no se sintetizan, sino que se extraen de la naturaleza en forma de minerales, por lo que su costo es relativamente bajo en comparación con los avanzados o funcionales.
- b) Cerámicos avanzados.- Tienen propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas y ópticas que han contribuido con el desarrollo de tecnología apoyados en propiedades en las cuales sobresalen. La mayoría son sintetizados con materiales de partida de alta pureza por lo que se vuelven costosos la mayoría de las veces.

Las aplicaciones de los cerámicos avanzados son de gran importancia para una gran variedad de tecnologías e instrumentos que se utilizan en un día cotidiano. En la Tabla I se muestran algunas de las aplicaciones de cerámicos avanzados [3].

Tabla I.- Propiedades y aplicaciones de cerámicos avanzados

| Propiedad   | Ejemplo                                      | Aplicación   |
|-------------|--|--|
| Eléctrica   | $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$           | Componente de resistencias                           |
|             | $\text{ZrO}_2$                               | Electrolito en celdas de combustible                 |
|             | $\text{SiC}$                                 | Elementos del horno de calentamiento por resistencia |
| Dieléctrica | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$               | Tapón aislador de chispa                             |
|             | $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ | Microbombas  |
| Magnética   | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$               | Cintas de grabación                                  |
|             | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$              | Imanes permanentes en altavoces                      |
| Óptica      | $\text{SiO}_2$                               | Fibras ópticas                                       |
|             | $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$         | Láseres en estado sólido                             |
| Mecánica    | $\text{TiN}$                                 | Recubrimientos resistentes al desgaste               |
|             | $\text{SiC}$                                 | Abrasivos para pulido                                |
| Térmica     | $\text{Al}_2\text{O}_3$                      | Paquetes para circuitos integrados                   |
|             | Aluminosilicato de litio                     | Soporte para espejos de telescopio                   |

Las ferritas son un tipo de cerámico avanzado que consiste generalmente en una combinación de óxido de hierro con otros óxidos de diferentes elementos. Tienen aplicaciones muy importantes aprovechando sus propiedades y comportamiento magnético, eléctrico y óptico utilizándose como imanes permanentes, componentes de motores, antenas de recepción de microondas, dispositivos de almacenamiento de información debido a sus propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas.

En los últimos años se ha estudiado la ferrita con óxido de itrio, ya que su comportamiento eléctrico y magnético ha tenido gran relevancia internacionalmente. En el presente trabajo, aparte de comprobar este comportamiento magnético de los materiales obtenidos, cuando se emplea como método de síntesis la mecano-síntesis, también se pretende realizar un estudio de esta ferrita dopada con gadolinio, el cual otorgará un comportamiento muy peculiar e interesante.

La principal hipótesis que se tratará de comprobar en esta tesis es:

Es posible sintetizar ortoferrita de itrio con y sin dopaje de gadolinio, empleando como técnica la mecano-síntesis de óxidos precursores, sin necesidad de realizar un tratamiento térmico posterior. Adicionalmente, las ortoferritas sintetizadas presentarán una mejora en sus propiedades magnéticas, particularmente en la magnetización, a causa de las nuevas interacciones entre los cationes y de una distorsión de la celda unitaria (parámetros de red) que modificará la simetría.

Para lograr llevar a buen término este trabajo y facilitar al lector el entendimiento, esta tesis inicia con una breve introducción y justificación del tema de estudio, para aterrizar en los objetivos. Es importante conocer los estudios previamente realizados referentes a este tema, por lo cual en el primer capítulo se trata de los antecedentes empleados como base para la realización de este trabajo, describiendo de manera resumida los trabajos de investigación que más han impactado en este trabajo y que han representado, realmente, las bases del mismo.

En el segundo capítulo se presentan los aspectos teóricos asociados al tema de tesis, particularmente se presentan conceptos alrededor de los cerámicos avanzados, su definición, clasificación, caracterización así como los diferentes métodos de síntesis de los mismos. Se prestará una especial atención a los métodos empleados en esta tesis.

El tercer capítulo está dedicado a la descripción del proceso experimental, desde el proceso de obtención hasta las técnicas empleadas para la caracterización de

las ferritas obtenidas. En este capítulo se presentará el diagrama de flujo experimental, guía para comprender la lógica del trabajo experimental llevado a cabo.

Los resultados obtenidos se pueden observar en el cuarto capítulo, donde se hace una presentación de los resultados obtenidos así como una profunda interpretación y discusión de los mismos.

Seguidamente y como culminación del trabajo, se encuentran las conclusiones, donde se plasman los aspectos de mayor relevancia a las que se ha llegado con el presente trabajo de tesis. Finalmente, todas las referencias empleadas son presentadas en el apartado de bibliografía.

## Objetivos: general y específicos

---

### Objetivo general

Obtener mediante mecano-síntesis, ferrita de itrio con estructura tipo perovskita,  $YFeO_3$ , a partir de mezclas de óxido de itrio y de hierro (III) como precursores. Adicionalmente, evaluar el efecto del dopaje con diferentes proporciones de gadolinio en la estructura cristalina y el comportamiento magnético de los polvos obtenidos, en función de los parámetros empleados en su obtención.

### Objetivos específicos

- Determinar las condiciones experimentales de tiempo de molienda óptimo para obtener ferrita de itrio con estructura perovskita, empleando la técnica de mecano-síntesis, a partir de óxidos metálicos como precursores, mediante la evaluación de la estructura cristalina del compuesto obtenido.
- Evaluar el efecto del tiempo de molienda sobre las propiedades magnéticas del compuesto sintetizado mediante mecano-síntesis.
- Evaluar el efecto del dopaje con gadolinio sobre la estructura cristalina del compuesto sintetizado.
- Evaluar el efecto del dopaje con gadolinio sobre las propiedades magnéticas (magnetización y campo coercitivo) del compuesto sintetizado mediante mecano-síntesis.
- Evaluar el efecto del tiempo de molienda y nivel de dopaje sobre la morfología y distribución de tamaños de partícula de los polvos sintetizados.

## Capítulo I. Antecedentes

---

Los materiales cerámicos con estructura perovskita han sido de gran interés para los investigadores por sus posibles aplicaciones tecnológicas [1-2]. De manera particular, la ortoferrita de itrio,  $\text{YFeO}_3$ , y sus soluciones sólidas (ortoferritas dopadas o sustituidas) están siendo muy empleadas como materiales funcionales, debido a que han encontrado numerosas aplicaciones electrónicas además de su gran potencial para elementos de memoria o dispositivos lógicos. De manera paralela y acorde al avance tecnológico, estos materiales presentan gran potencial para ser empelados como catalizadores, sistemas de separación de gases, cátodos de células de combustible de óxido sólido, sensores, sistemas magneto-ópticos, sensores de campos magnéticos, sistemas de información de registro y almacenamiento entre otras aplicaciones [2-3].

Las ortoferritas de tierras raras,  $\text{RFeO}_3$ , (donde R es la tierra rara) cristalizan en la estructura de perovskita [4] con  $\text{Fe}^{3+}$  ion rodeado por seis iones de oxígeno que proporcionan una condición hexaédrica. Las ortoferritas como las de itrio,  $\text{YFeO}_3$  y dopándolas con las soluciones sólidas (ortoferrita dopada) han atraído un gran interés debido a sus propiedades físicas y químicas [5-6]. Estos compuestos exhiben un comportamiento ferromagnético débil, y muestran una naturaleza antiferromagnética. La  $\text{YFeO}_3$  presenta un comportamiento polimórfico, y cristaliza en las estructuras ortorrómbicas o hexagonales, dependiendo de las condiciones de síntesis [7]. El valor de magnetización de esta ortoferrita es alrededor de 0.2 emu/g [8], típico de materiales antiferromagnéticos.

Cuando una posición de  $\text{Y}^{+3}$  en la ortoferrita (sitio A de la perovskita), es substituida por  $\text{Gd}^{3+}$  se esperan algunos cambios en su comportamiento magnético, debido a la sustitución de un catión magnético como el  $\text{Gd}^{3+}$  por uno no-magnético como lo es el  $\text{Y}^{+3}$  a través de la generación de nuevas interacciones magnéticas. Adicionalmente, la incorporación de un catión más grande, tal como  $\text{Gd}^{3+}$  (radio iónico de 0.938 Å) frente al  $\text{Y}^{+3}$  (0.90 Å) en el sitio A en la estructura  $\text{YFeO}_3$ , provoca un aumento del factor de tolerancia o factor de Goldschmidt, lo



cual reduce la simetría del cristal al provocar algunos cambios en los parámetros de red de la estructura de la ortoferrita. Este cambio estructural debe modificar el comportamiento magnético de la cerámica, el cual es muy susceptible de la simetría estructural [9].

Recientemente, Yuanv y colaboradores [10] presentaron un estudio de la síntesis y caracterización de ortoferrita de itrio dopada con diferentes niveles de gadolinio mediante la técnica de reacción en estado sólido, los resultados muestran un incremento de la magnetización de 0.2 emu/g hasta 7.5 emu/g, cuando posiciones de itrio se substituyen por cationes de gadolinio, confirmando la generación de nuevas interacciones magnéticas Gd-Fe y Gd-Gd que impactan en un notable incremento en la magnetización. Este estudio justifica el interés de sintetizar este tipo de ortoferritas, dado que mejora su magnetización y a su vez, estudiar el efecto de la molienda de alta energía sobre sus propiedades, tanto en la síntesis de la ortoferrita como en sus características magnéticas.

Se han empleado numerosos métodos en las últimas décadas para la síntesis de ortoferritas, tales como la reacción en estado sólido (método tradicional), coprecipitación, sol-gel, hidrotermal y otros [11-12].

La efectividad de la molienda de alta energía para la activación y síntesis de ferritas nanoestructuradas a partir de componentes óxidos ha sido demostrada por numerosos autores [13-14], particularmente esta técnica se ha aplicado para obtener diferentes tipos de ortoferrita como  $YFeO_3$  [15],  $LaFeO_3$  [16],  $La_{1-x}Y_xFeO_3$  [9],  $Ca_{1-x}La_xFeO_3$  [17],  $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$  [18] y otras, pero no hay referencias sobre el uso de esta técnica para obtener la ortoferrita de itrio del tipo  $Gd_{1-x}Y_xFeO_3$  y de su efecto sobre las propiedades magnéticas y estructurales.

## Capítulo II. Descripción teórica

---

En este capítulo se describe el significado de los cerámicos avanzados, sus características y aplicaciones, las estructuras cristalinas que presentan en general los cerámicos avanzados, y en particular se mencionan las características de la estructura tipo perovskita. También se habla de los conceptos principales de electricidad y magnetismo ya que estas propiedades son de gran relevancia en el trabajo.

### II.1 Cerámicos: definición y clasificación

Los cerámicos son materiales cristalinos inorgánicos, los cuales tiene propiedades muy distintas a los metales y polímeros; entre ellas destacan, la resistencia a la corrosión, resistencia al calor, gran dureza al igual que fragilidad, y muy baja ductilidad, esto se debe más que nada a la fortaleza de sus enlaces [5]. El término cerámica se utilizaba en la antigüedad para definir los artículos de arte creados mediante la técnica de alfarería. Los cerámicos se dividen en dos grandes grupos tomando en cuenta su obtención, sus componentes, propiedades, aplicaciones y costos.

Los cerámicos tradicionales son aquellos que se utilizan en la construcción como cementos, arcillas y tienen muchos usos como loza, porcelana y otras aplicaciones que no demandan propiedades muy específicas. Estos se utilizan desde hace más de 3000 años ya que básicamente son materiales naturales a los que se les aplica un tratamiento sencillo, hasta ahora no existe material que cumpla con todas las funciones que desempeñen este tipo de cerámicos.

Los cerámicos avanzados son aquellos que aparte de poseer las propiedades generales antes mencionadas, también tienen mejoras en las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y/o magnéticas. A este tipo de materiales se le puede atribuir algunos avances en tecnología y telecomunicaciones.

Por lo general, son obtenidos con materias primas de alta pureza para asegurar sus propiedades especiales.

Sus propiedades son consecuencia de su estructura y de los tipos de enlaces que existe entre sus átomos.

## II.II Enlaces en cerámicos avanzados

Las propiedades de los materiales cerámicos son consecuencia de los tipos de enlaces que predominan entre sus átomos. A continuación se describen los dos tipos de enlaces que presentan, cabe mencionar que no existen enlaces 100% iónicos o covalentes.

### II.II.I El enlace iónico

Es el resultado de atracción electrostática entre las especies de carga opuesta.

En este enlace interviene la transferencia de electrones del átomo electropositivo al átomo electronegativo. Una gran diferencia de electronegatividad favorece la formación de enlaces iónicos [39].

Los sólidos iónicos consisten en líneas que se mantienen unidos por enlaces de este tipo. La fuerza del enlace iónico depende en gran medida de las cargas de los iones. Así, el NaCl, en el que los iones tienen cargas de 1+ y 1-, tiene un punto de fusión de 801 °C, mientras que el MgO, en el que las cargas son 2+ y 2- se funde a 2852 °C.

## II.II.II El enlace covalente

El nombre covalente se deriva de la distribución compartida de electrones de valencia.

Los enlaces covalentes se forman en compuestos constituidos por elementos electronegativos, en especial de los que tienen cuatro o más electrones de valencia [39].

Los sólidos de red covalente consisten en átomos unidos en grandes redes o cadenas mediante enlaces covalentes. Puesto que los enlaces son mucho más fuertes que las fuerzas intermoleculares, estos sólidos son mucho más duros y tienen un punto de fusión más alto. El diamante, que tiene una dureza excepcionalmente alta y un punto de fusión mayor que 3500 °C.

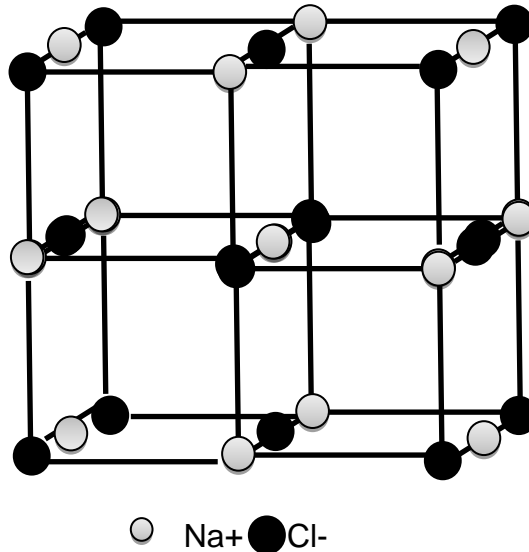
## II.III Estructura cristalina de los cerámicos iónicos

Por lo regular, los materiales cerámicos están compuestos por dos o más elementos que forman óxidos, carburos, nitruros entre otros. Estos son pequeños granos casi perfectos formando cristales con diferente orientación. Los diferentes arreglos cristalinos que pueden presentar los cerámicos iónicos son:

### a) Estructura cristalina tipo NaCl

Es una estructura cúbica centrada en las caras, figura 2.1, (FCC por sus siglas en inglés) constituidas por iones,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . La relación entre los radios de los iones de sodio y de cloruro  $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-}$  la cual es de 0.097 nm/ 0.181 nm que es igual a 0.536, tomando en cuenta el equilibrio de cargas y la relación de radios; cada anión y catión tiene un número de coordinación de seis. En la figura 2.1 se puede apreciar el acomodo atómico para este tipo de estructura cristalina.

Presentan esta estructura los compuestos como MgO, CaO, FeO, NiO y haluros alcalinos (excepto. Cs y Tl).

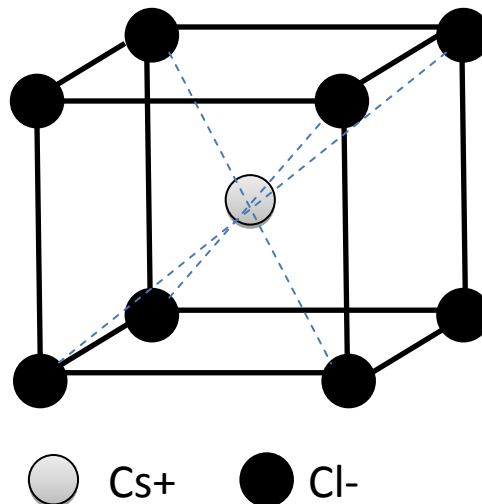


**Figura 2.1.-** Representación de la estructura tipo NaCl.

### b) Estructura cristalina tipo CsCl

Esta es una estructura cúbica simple (SC por sus siglas en inglés) con un anión Cl<sup>-</sup> en el sitio intersticial cúbico. Tiene una relación entre radios  $r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-}$  de  $0.167 \text{ nm}/0.181 \text{ nm}$  que da como resultado 0.92 por lo cual el cloruro de cesio tiene un número de coordinación igual a 8. Esta estructura se puede obtener solo cuando el anión y el catión tienen la misma valencia.

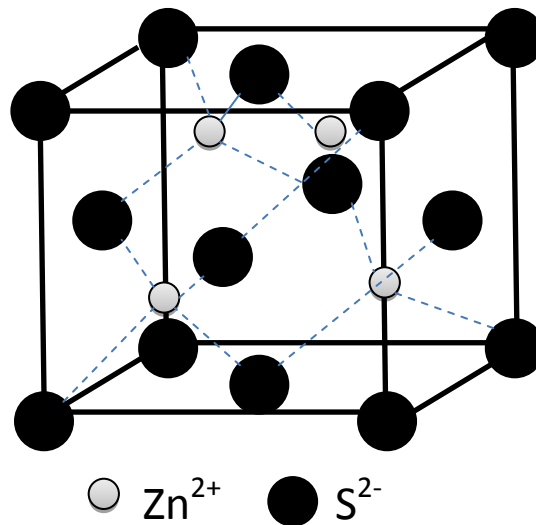
Algunos compuestos que adoptan esta estructura son CsBr, TlCl, TlBr, aleaciones CuZn, AlNi.



**Figura 2.2.-** Representación de la estructura tipo CsCl

### c) Estructura cristalina tipo blenda

Este tipo de estructura tiene dos tipos de iones:  $Zn^{2+}$  en los puntos de red normales y los iones  $S^{2-}$  en la mitad de los sitios octaédricos. Presenta una relación de radios  $r_{Zn^{2+}}/r_{S^{2-}}$  de  $0.074nm/0.184nm$  que da como resultado  $0.402$  lo que da un número de coordinación de 4 por lo cual no puede tener una estructura como la de cloruro de sodio. Los cerámicos que adoptan este tipo de estructura son CdS, HgS y GaAs.

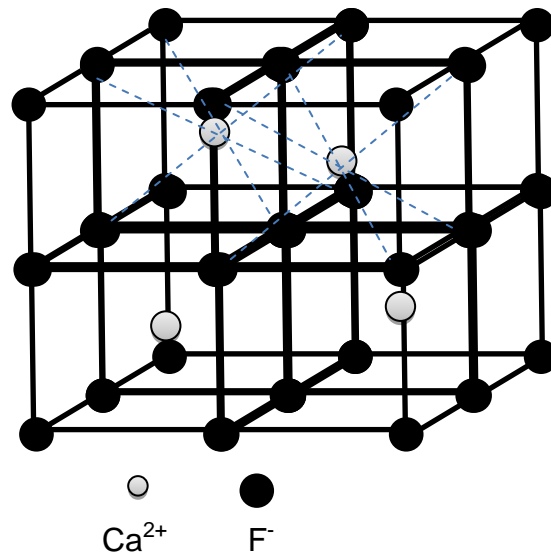


**Figura 2.3-** Representación de la estructura tipo blenda

### d) Estructura cristalina tipo $CaF_2$

Este tipo de estructura es del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) con aniones en las ocho posiciones tetraédricas. Para asegurar el equilibrio de cargas el número de coordinación de los iones de calcio es de 8 y el de los iones fluoruro es de 4.

Los cerámicos que adoptan este tipo de estructura son  $UO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $CeO_2$  y  $ZrO_2$ .

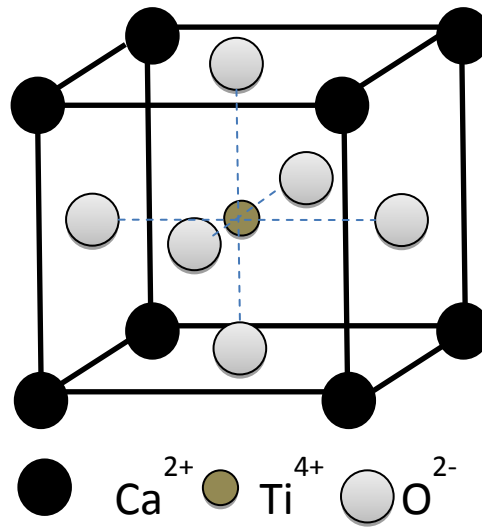


**Figura 2.4** - Representación de la estructura tipo CaF<sub>2</sub>

#### e) Estructura cristalina tipo perovskita

El titanato de calcio CaTiO<sub>3</sub> es un ejemplo de materiales que presentan este tipo de estructura en la cual los centros de las caras de la celda unitaria está ocupada por aniones de oxígeno, por otra parte los vértices están ocupados por los iones Ca<sup>2+</sup> y el centro de la estructura cúbica está ocupada el ión Ti<sup>4+</sup>. La estructura perovskita con una estructura ABO<sub>3</sub> tiene un acomodo cúbico centrado en las caras en donde se encuentra el ion “B” en el centro, el oxígeno en las caras y el ion “A” en los vértices.

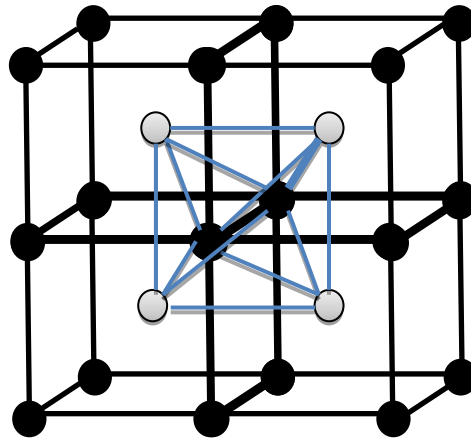
Los compuestos que presentan esta estructura son BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>



**Figura 2.5-** Representación de la estructura tipo perovskita

f) Estructura cristalina tipo espinela

Presentan este tipo de estructura los compuestos como  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , y otros óxidos



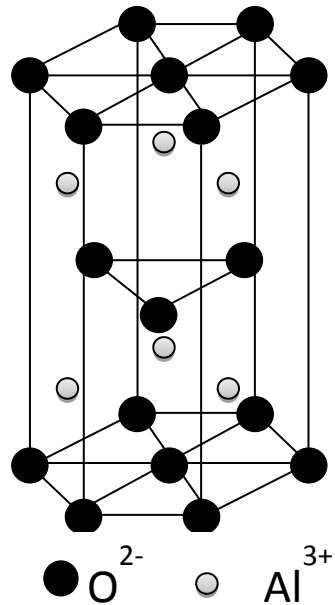
**Figura 2.6 -** Representación de la estructura tipo espinela



### g) Estructura cristalina tipo coridón

Esta estructura presenta un arreglo hexagonal y la alúmina es uno de los materiales que la presentan. Los aniones de oxígeno tienen el arreglo hexagonal y los cationes de aluminio ocupan las posiciones octaédricas disponibles.

Cerámicos que adoptan este tipo estructural son  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2.7-** Representación de la estructura tipo coridón

## II.IV Defectos puntuales en cerámicos iónicos

Los defectos puntuales son interrupciones o discontinuidades que se presentan en los arreglos atómicos. Aunque se les llama defectos puntuales, su presencia afecta a su alrededor, cambiando la secuencia de la red, y al tener muchos de estos defectos sus consecuencias se incrementan modificando todo el material cristalino.

Los diferentes defectos puntuales son:

a) Vacancias

Una vacante es simplemente un sitio desocupado por un átomo dentro de la estructura de un cristal [41].

Una vacancia se forma por la falta de un átomo en la estructura cristalina lo que causa el desacomodo en la red alrededor de él. Este defecto se puede minimizar al aplicar temperatura al material.

b) Defectos intersticiales

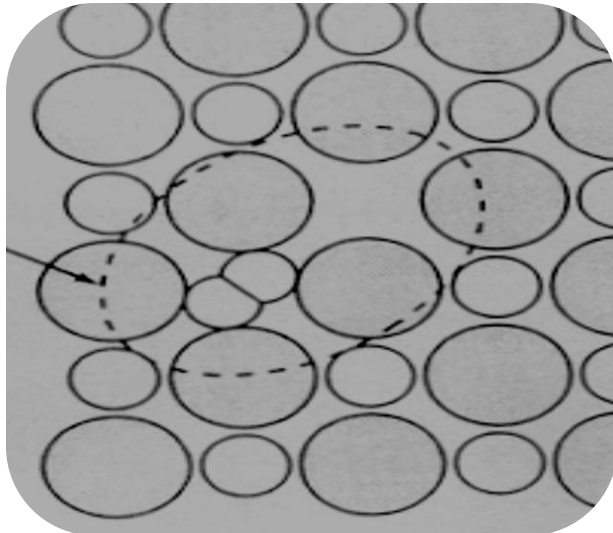
Es un átomo que ocupa un lugar intersticial que no es normalmente ocupado por un átomo en la estructura del cristal o un átomo extra insertado en la estructura perfecta del cristal de tal manera que dos átomos ocupan posiciones cercanas a un solo sitio atómico, lo que causa un desacomodo en los átomos que crean este intersticio [41]. Cuando ocurre una adición de este tipo es casi imposible extraer el átomo del intersticio.

c) Defecto sustitucional

Se crea al introducir un átomo ajeno a la estructura en el lugar de uno de sus átomos. Al hacer esta sustitución se crea un desorden alrededor del átomo sustituto, este defecto se incrementa al ser mayor la diferencia en los radios atómicos de los dos tipos de átomos.

d) Defecto de Frenkel

Se crea cuando un ion salta de un sitio normal de la red y deja una vacancia, este tipo de defectos son únicamente posibles en materiales iónicos [41]. En la figura 2.8 se puede observar un ejemplo de este tipo de defecto, en donde se aprecia la vacancia dejada debido al movimiento del ion.

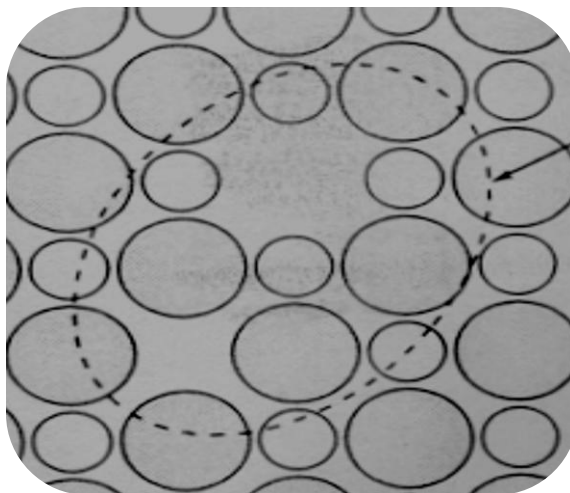


**Figura 2.8-** Representación del defecto de Frenkel

#### e) Defecto Schottky

Es exclusivo de cerámicos iónicos. Consiste en una vacante que deja un par de electrones con cargas opuestas [41]. Este apareamiento es necesario para mantener localmente la neutralidad de carga dentro de la estructura del cristal del compuesto

Las vacancias se crean para conservar la neutralidad eléctrica, eliminando un ion de signo contrario para formar una vacancia para neutralizarse.



**Figura 2.9 -** Representación gráfica del defecto Schottky

## II.V Efecto del dopaje sobre la estructura de la ortoferrita

Los dopantes son elementos o compuestos que se agregan de manera deliberada y en concentraciones conocidas en un sitio conocido o predecible de una microestructura [5]. Al dopar se busca una mejora en las propiedades y características del material.

En el presente trabajo de tesis se busca dopar la ferrita de itrio con el ion  $Gd^{3+}$  el cual sustituirá al ion  $Y^{3+}$  esto con el fin de crear un nuevo acomodo atómico al cambiar su estructura de cúbica centrada en las caras a ortorrómbica y así aumentar las propiedades magnéticas de la ortoferrita como magnetización y campo coercitivo.

Para poder predecir la sustitución del ion  $Y^{3+}$  por  $Gd^{3+}$  y saber que no sustituye a otro átomo se hace referencia a las reglas de Hume-Rothery, las cuales hablan sobre las condiciones que deben cumplir los átomos involucrados en un dopaje, tanto el sustituto como el sustituido, las cuales son [5]:

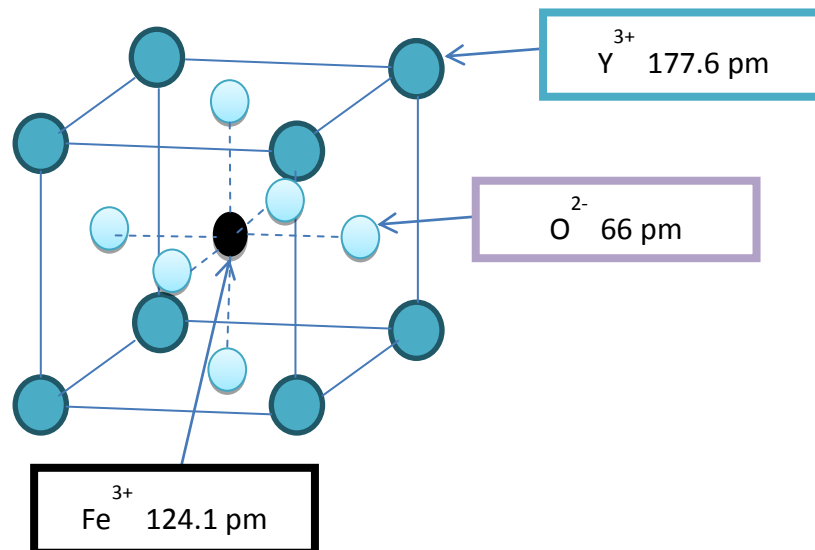
- Factor tamaño.- Los átomos o iones deben tener tamaño semejante, la diferencia no debe exceder de 15%.
- Valencia.- Los iones deben tener la misma valencia.
- Estructura cristalina.- Los materiales deben tener la misma estructura cristalina.
- Electronegatividad.- Los átomos deben tener electronegatividades no muy distintas.

Al cumplir estas condiciones se puede augurar el sitio que ocupará el dopante, en la Tabla II se muestran las características de los átomos de los elementos presentes en la ferrita dopada.

Tabla II.- Características de átomos de O, Y, Fe y Gd para el dopaje

| Característica        | Oxígeno       | Itrio     | Hierro                       | Gadolinio |
|-----------------------|---------------|-----------|------------------------------|-----------|
| Radio atómico (pm)    | 60.4          | 177.6     | 124.1                        | 178.7     |
| Edo. de oxidación     | -2            | +3        | +2,+3                        | +3        |
| Estructura cristalina | Cúbica simple | Hexagonal | Cúbica centrada en el cuerpo | Hexagonal |
| Electronegatividad    | 3.34          | 1.22      | 1.83                         | 1.2       |

Como se puede observar en la Tabla II, el gadolinio por ningún motivo podría sustituir al átomo de oxígeno, ya que sus diferencias son evidentes sin embargo con el hierro comparte un poco más de similitud en cuanto a valores de radio atómico, valencia y electronegatividad, sin embargo tiene una estructura cristalina diferente por lo que se asegura el acomodo del ion  $Gd^{3+}$  en la posición del ion  $Y^{3+}$  por sus características muy similares e igual estructura cristalina.

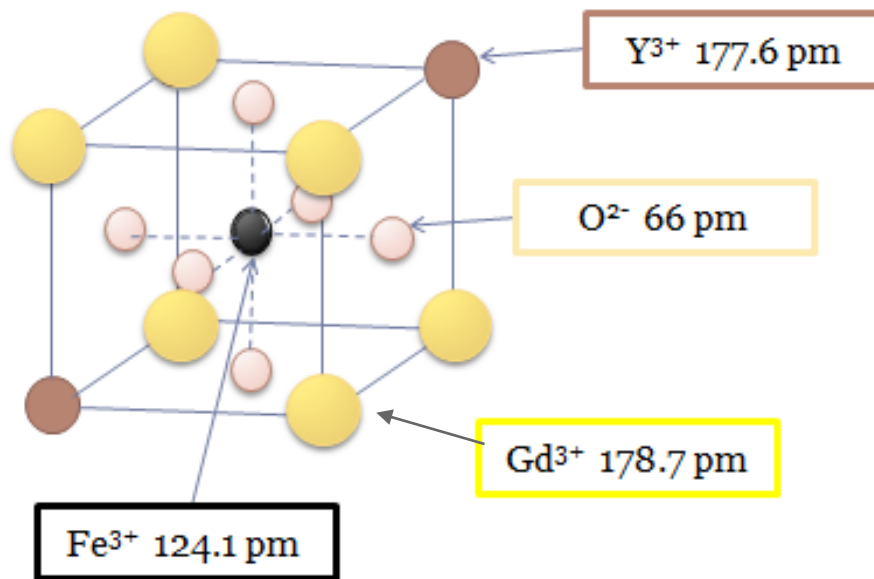


**Figura 2.10-** Representación de la estructura tipo perovskita de la ferrita de itrio, en donde se muestran los radios atómicos (en picómetros) de cada componente.

En el caso de las ferritas de itrio presentan un acomodo representado en la figura 2.10 donde se puede observar el átomo de hierro en el centro, el oxígeno en las caras y el itrio en los vértices actuando como el ion "A".

Al llevar a cabo el dopaje se crean distorsiones en la microestructura, como consecuencia de diferencias de tamaño entre los iones sustituidos, lo cual causa pequeños momentos magnéticos en el material, modificando de esa manera sus propiedades magnéticas; entre mayor sea la distorsión en la geometría de la estructura cristalina, más se verán afectadas sus propiedades magnéticas.

En la figura 2.11 se muestra una representación esquemática de la estructura de la ferrita dopada en la cual existe una distorsión por tener átomos de diferentes tamaños en posiciones semejantes.



**Figura 2.11-** Representación gráfica del dopaje de la ferrita YFeO<sub>3</sub> dopada con Gd<sup>3+</sup>.

## II.VI Métodos de síntesis de cerámicos avanzados

La gran variedad de métodos para la síntesis de cerámicos avanzados permite obtener diferentes tipos de cerámicos por ejemplo en película, monocristal, o polvo como es este; caso entre otros.

### II.VI.I Reacción en estado sólido

Las reacciones químicas de descomposición, en el que se calienta un reactivo sólido para producir un nuevo sólido además de un gas, se utilizan comúnmente para la producción de polvos de óxidos simples de los carbonatos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, acetatos, oxalatos, alcóxidos, y otras sales metálicas.

Las reacciones químicas entre los polvos de partida sólidos, son comunes para la producción de polvos de óxidos complejos tales como titanatos, ferritas, y silicatos. Los reactivos normalmente consisten en óxidos simples, carbonatos, nitratos, sulfatos, oxalatos, o acetatos.

### II.VI.II Precipitación

El método de precipitación de una fase sólida en el seno de una disolución permite el control de las características indicadas a través de los procesos de nucleación y crecimiento; siendo, además, el que presenta más posibilidades de implementación industrial para la síntesis de polvos si se logran optimizar algunos aspectos del mismo. Aunque el proceso de precipitación en disoluciones homogéneas permite un buen control sobre la formación de las partículas sólidas, su duración y la cantidad de producto que se obtiene, unos pocos gramos, lo hacen inadecuado a nivel industrial.

### II.VI.III Sol-gel

Este método es el utilizado para la preparación de sílice para fibra óptica. Al decir sol-gel se refiere a los dos pasos que se siguen para llevar a cabo la síntesis del material, el “sol” es una suspensión coloidal de partículas (1-100 nm) en un líquido, al cual es hidrolizado y una condensación para así formar un “gel”, en el cual se encuentra un sólido semirrígido que se libera al aplicar un tratamiento térmico se elimina el disolvente.

### II.VI.IV La deposición química de vapor

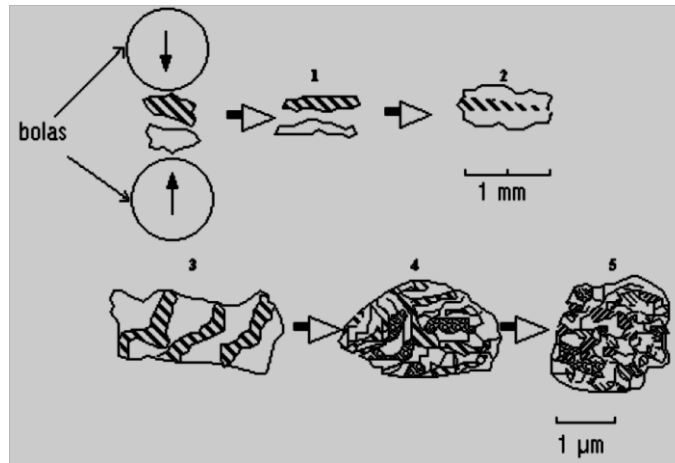
Es un proceso por el cual las moléculas reactivas en la fase de gas se transportan a una superficie en la que reaccionan químicamente y forman una película sólida. Es una técnica bien establecida que puede ser utilizada para depositar todas las clases de materiales, incluyendo metales, cerámicas, semiconductores, y para una variedad de aplicaciones. Se pueden recubrir grandes áreas y el proceso es susceptible para la producción en masa. Se pueden obtener películas gruesas o incluso cuerpos monolíticos producidos básicamente al incrementar el tiempo del proceso de deposición de manera que el espesor es alcanzado [6].

### II.VII Mecanosíntesis de cerámicos avanzados

La mecano-síntesis es un método de síntesis económico y de mucha utilidad para la fabricación de ferritas y en donde se produce la transformación de fases gracias a las fuerzas de impacto y las altas energías de colisión [1].

Se realiza en un molino de alta energía en el cual se introducen los materiales de partida junto con bolas y el material resultante depende de la naturaleza del compuesto que se desea obtener, en la figura 2.12 se puede ver su función.





**Figura 2.12-** Esquema del funcionamiento de la colisión en la mecano-síntesis

La relación en peso de bolas a polvo de reactivo influye en gran cantidad en la formación del producto.

Otro factor importante es el tiempo de molienda, el presente trabajo muestra las diferentes propiedades de las ferritas obtenidas a diferentes tiempos de molienda.

En la figura 2.12 se muestra el proceso de mecano-síntesis, en ella se representa el efecto que tiene el impacto de dos bolas de acero teniendo en su superficie dos polvos distintos. Al ser los golpeteos muy repetitivos ocasiona que los polvos se transformen en una mezcla homogénea.

Las ventajas de utilizar este método son [19]:

- Es un método simple,
- Se puede controlar la estequiometría
- Posibilidad de inducción de iones
- Se puede controlar la cinética mediante parámetros de molienda.

Por otro lado, presenta una gran desventaja que es la contaminación que puede tener por el desgaste de las bolas, esto solo sucede en tiempos de molienda largos.

## II.VIII Conceptos de magnetismo

El magnetismo es un fenómeno físico relacionado con la atracción de ciertos objetos, en el cual entran en acción fuerzas atractivas o repulsivas entre materiales dependiendo de su naturaleza [41]. Este suceso es de gran importancia en la vida real ya que tiene un papel muy importante en la tecnología moderna en el ámbito de las telecomunicaciones, motores eléctricos, electrónica, entre otros.

Con base en la naturaleza de la interacción entre los electrones del sólido y un campo magnético externo, es posible agrupar a los materiales en cinco clases

Existen distintos comportamientos que puede tener un material cuando es sometido ante un campo magnético, esto depende del ordenamiento de los dipolos, que son partículas con carga eléctrica, las cuales reaccionan ante un campo magnético externo ordenándose de diversas formas, dependiendo de esto es la manera originará la respuesta el material al campo. Con base en la naturaleza de la interacción entre los electrones del sólido y un campo magnético externo, es posible agrupar a los materiales en cinco clases [41].

- A. Diamagnetismo.- tiene un comportamiento magnético muy débil y solo cuando el material se ve expuesto a un campo magnético externo, pero al retirarlo pierde el carácter magnético. El campo magnético interno es antiparalelo al campo externo [41].
- B. Paramagnetismo.- Ocurre cuando los dipolos magnéticos se alinean de forma preferente cuando se les aplica un campo externo, pero al igual que el diamagnetismo, cuando se retira el campo externo, el material pierde el comportamiento magnético. Los campos magnéticos interno y externo apuntan en la misma dirección [41].
- C. Ferromagnetismo.- Son los materiales que presentan un campo magnético permanente muy fuerte aún en ausencia de un campo externo. Entre los

elementos que tienen este comportamiento están el hierro, cobalto, níquel y gadolinio.

D. Antiferromagnetismo. Se trata de una orientación antiparalela de los dipolos magnéticos, la mayoría de los dipolos se orientan paralelamente con el campo externo, pero algunos con igual intensidad magnética se alinean pero en dirección contraria, lo que ocasiona la anulación de la magnetización cuando se le quita el campo externo.

E. Ferrimagnetismo.- en este caso algunos dipolos se orientan paralelamente al campo externo, pero algunos de menor intensidad se orientan de forma antiparalela por lo cual se ve reducida su magnetización y la pérdida de ella cuando se retira el campo externo.

En la figura 2.13 se puede apreciar el comportamiento magnético de los elementos [42]. En el presente trabajo se emplearon compuestos formados por elementos antiferromagnéticos como el itrio, oxígeno y gadolinio al igual que de hierro que es un elemento ferromagnético.

1 H      2 He  
3 4      5 6 7 8 9 10  
Li Be      B C N O F Ne  
11 12      13 14 15 16 17 18  
Na Mg      Al Si P S Cl Ar  
19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36  
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr  
37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54  
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe  
55 56 57 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86  
Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn  
87 88 89 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71  
Fr Ra Ac Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

**Figura 2.13-** Tabla periódica sobre comportamiento magnético de los elementos.

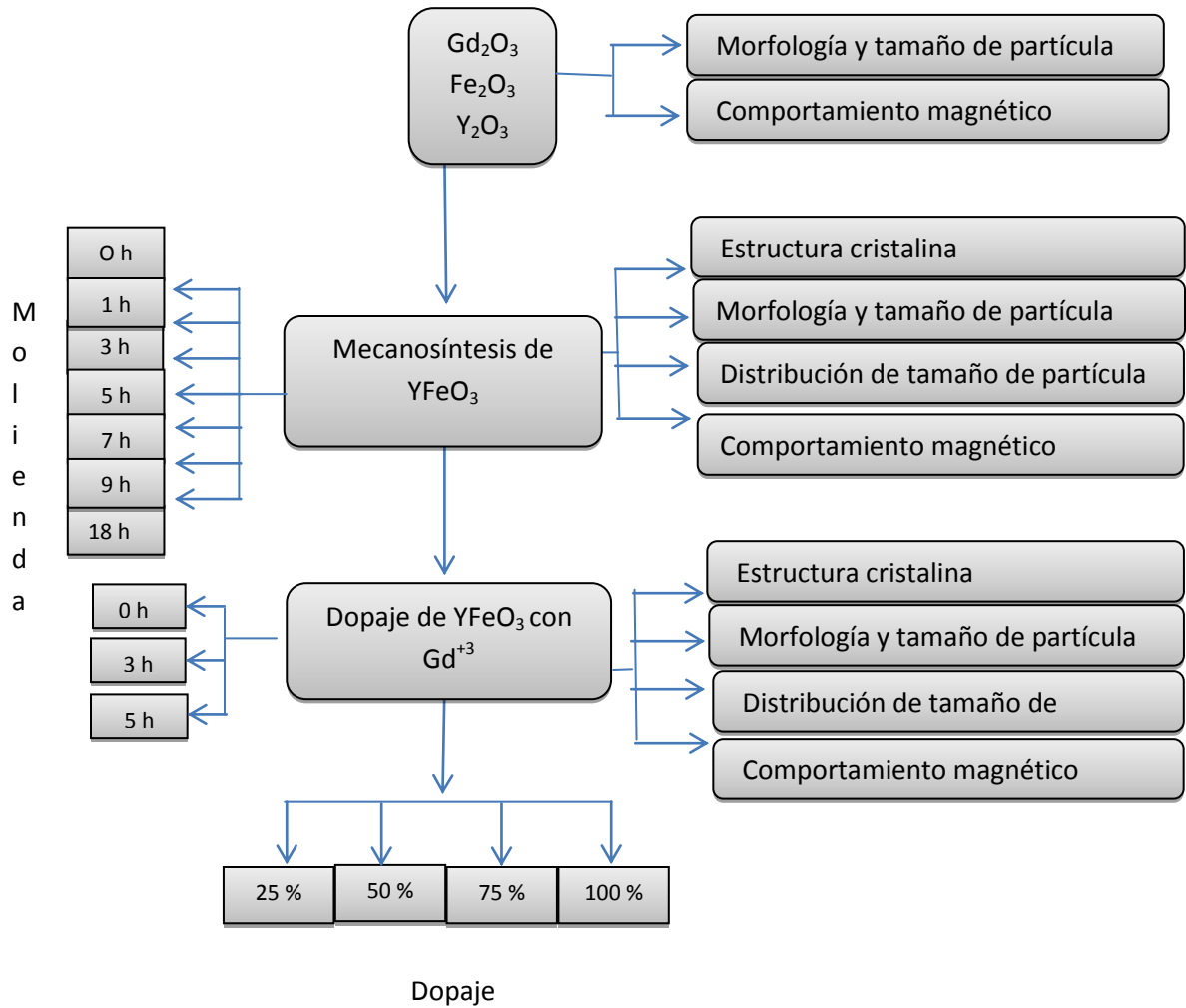
## Capítulo III. Desarrollo experimental

---

En este capítulo se describe el proceso experimental llevado a cabo para alcanzar los objetivos planteados en esta tesis. En primer lugar se muestra el diseño experimental, en el cual se muestra mediante un esquema el proceso y la estrategia de trabajo. Posteriormente, se presentan los materiales de partida haciendo referencia en un apartado específico a los cálculos necesarios para el desarrollo experimental. Finalmente, se presentan todos los instrumentos y equipos utilizados, describiendo brevemente su principio y funcionamiento para entender su aportación a este trabajo.

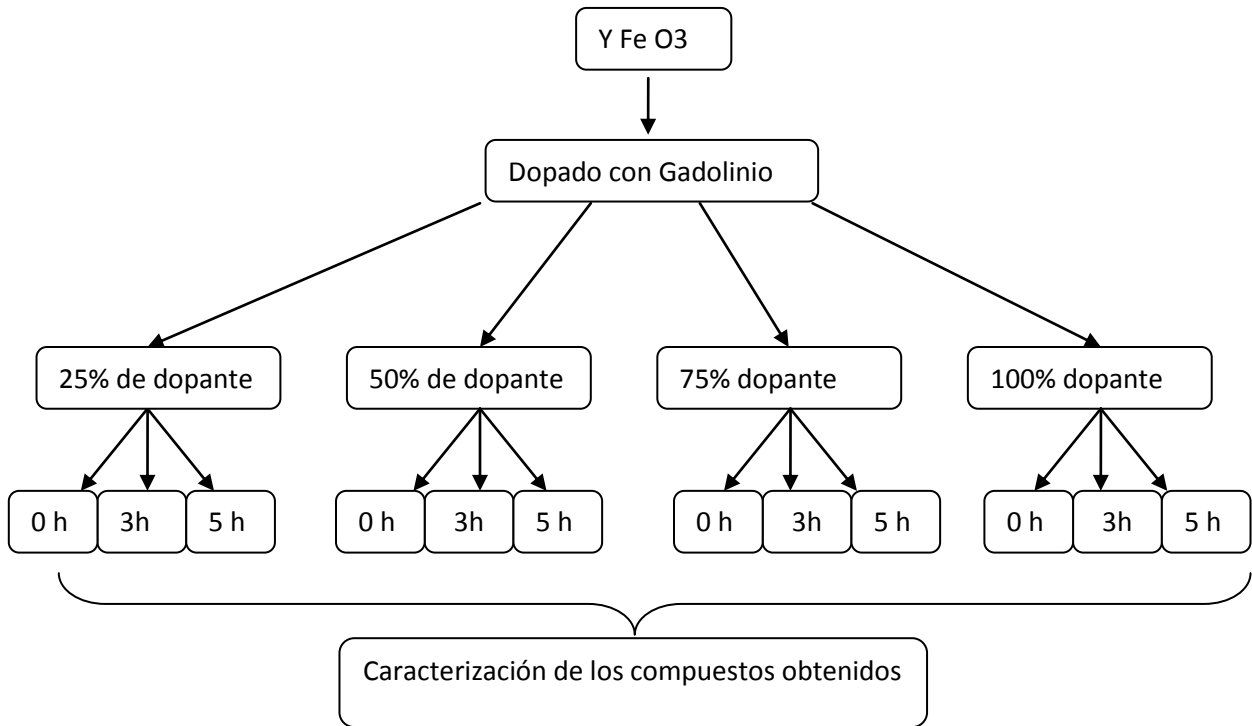
### III.1 Diseño experimental

Se presenta en la Figura 3.1 el diagrama flujo con el desarrollo experimental. Tal como se observa, el trabajo inicia con la caracterización de los polvos de partida con la magnetometría de muestra vibrante para conocer el ciclo de histéresis de cada uno de ellos, microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología y tamaño de las partículas. Se omitió la caracterización de la estructura cristalina y química debido a que el proveedor (sigma-aldrich) garantiza las características de los productos con una pureza superior al 99.9% en peso. Siguiendo el proceso experimental, se sintetizó la  $YFeO_3$  por el método de mecano-síntesis, empleando como precursores óxidos de los metales que intervienen en el material:  $Fe_2O_3$  y  $Y_2O_3$  con tiempos de molienda de 1, 3, 5, 7, 9, y 18 horas para evaluar la síntesis de la ferrita. Se realizó la caracterización de la estructura cristalina, morfología de partícula, distribución de tamaños y propiedades magnéticas empleando los instrumentos descritos en el apartado 3.3 de esta tesis.



**Figura 3.1.** Diagrama de Flujo experimental

Por último, se realizó el dopaje con gadolinio, con el fin de conocer los efectos causados por este sobre propiedades importantes como la estructura cristalina, morfología de partícula, distribución de tamaños y propiedades magnéticas. Se estudiaron diferentes niveles de dopaje con gadolinio, abarcando todo el rango de 0 al 100%, por lo que se doparon con 25, 50, 75 y 100% de gadolinio y las mezclas se sometieron a diferentes horas de molienda. Se presenta un resumen de los niveles de dopaje estudiados, así como el tiempo de molienda mostrado en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Niveles de dopaje y horas de molida estudiados.

### III.II Reactivos

Para asegurar la buena estequiometría de las muestras se utilizaron reactivos de alta pureza (99.9% en peso de acuerdo al certificado de calidad del proveedor) los cuales se pesaron con la mayor exactitud posible y con mucho cuidado para no contaminarlas entre ellas. Los polvos de partida son los siguientes:

1.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  99.98% SIGMA-ALDRICH 203513-50G
2.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  99.99% SIGMA-ALDRICH 205168-250G
3.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  99.9% SIGMA-ALDRICH 278513-100G

### III.III Cálculos estequiométricos.

A continuación se presentan los cálculos que se llevaron a cabo para conocer los pesos estequiométricos de los óxidos precursores, considerando la relación en peso de bolas: polvo de 10:1, para desarrollar la parte experimental de este trabajo.

Para conocer los gramos exactos de cada polvo se utilizaron dos relaciones, la primera de ellas, es la relación estequiométrica para cumplir la reacción:

$$mx+my+mz=mt.....(ec. 1)$$

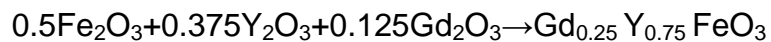
Por lo que se deben cumplir la siguiente relación estequiométrica,

$$mx/my=nPmx/nPmy.....(ec. 2)$$

En la cual se entiende m como la masa de los óxidos "x" y "y", n como el número de moles y Pm como el peso molecular de los respectivos polvos por lo cual es necesario conocer el peso molecular de cada uno de los polvos ocupados.

Y paralelamente la relación en peso entre bolas y polvo, lo cual hace que la masa total de polvo sea mt.

Para conocer los gramos necesarios al hacer ferrita de itrio dopada con gadolinio al 25% primero se utilizó la ecuación química:



Y resolviendo el sistema de ecuaciones planteado inicialmente, queda la siguiente relación:

$$mFe_2O_3/mY_2O_3=(0.5*159.694)/(0.375*225.81)=0.9429$$

$$mFe_2O_3/mGd_2O_3=(0.5*159.694)/(0.125*362.5)=1.7621$$

Al tener los valores de  $mY_2O_3$  y  $mGd_2O_3$  con respecto a  $mFe_2O_3$  podemos utilizar la ecuación establecida por la relación en peso de las bolas respecto al polvo, que exigía que la cantidad de polvo fuera 3.999 g

$$mFe_2O_3 + m Y_2O_3 + m Gd_2O_3 = 3.9995g$$

Entendiendo que 3.9995 es el peso de las bolas dividido entre diez por la relación bolas-polvo de 10 a 1.

$$mFe_2O_3 = 0.9429mY_2O_3$$

$$(0.9429mY_2O_3) = 1.7621mGd_2O_3$$

$$(mGd_2O_3) = 0.535mY_2O_3$$

$$(0.9429mY_2O_3) + (0.535mY_2O_3) + mY_2O_3 = 3.9995 g$$

$$(mY_2O_3) = 1.614g$$

$$(mFe_2O_3) = 0.9429 * 1.614 g = 1.5218 g$$

$$(mGd_2O_3) = 0.535 * 1.614 g = 0.8635 g$$

Del mismo modo en que se explicó para la ortoferrita itrio dopada con 0.25% de Gd, se calcularán el resto de relaciones en peso, Como resultado de realizar esos cálculos, se presentan en la Tabla III los pesos de óxidos precursores empleados para el desarrollo experimental.



Tabla III .- relación de masa de los polvos de partida

| Muestra        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TOTAL    |
|----------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------|
| Dopaje al 25%  | 1.5218 g                       | 1.614 g                       | 0.8635 g                       | 3.9993 g |
| Dopaje al 50%  | 1.4138 g                       | 0.996 g                       | 1.6047 g                       | 4.0181 g |
| Dopaje al 75%  | 1.4138 g                       | 0.4997 g                      | 2.087 g                        | 4.0004 g |
| Dopaje al 100% | 1.2287 g                       | 0 g                           | 2.789 g                        | 4.0177 g |

### III.IV Instrumentos

En este apartado se describen los diferentes equipos e instrumentos utilizados para la síntesis y caracterización de las ortoferritas. Se da una descripción y características de cada equipo, así como la información que se obtiene al utilizarlos.

#### III.IV.I Molino de alta energía

Este tipo de molino se denomina de alta energía por la gran cantidad de energía cinética que le incide a la muestra que se procesa por este método. Sus componentes son:

- Viales de acero
- Bolas de acero
- Portamuestras
- Motor
- Panel de control
- Cuerpo del molino

El funcionamiento del molino básicamente consiste en primer lugar en programar el tiempo de molienda que se desea, introducir en los viales el polvo que se desea moler, agregar las bolas, colocar en el portamuestras los viales cerrados y asegurarlos perfectamente. Una vez sujetos, se programa el equipo con el tiempo de molienda requerido, se cierra el equipo y se enciende el motor para que los viales tengan un movimiento en 2 ejes lo que permite el choque entre las bolas

y las paredes del vial interponiéndose solo el polvo lo, que causa la molienda de este.

La mecanosíntesis se da cuando a causa de la energía cinética, los polvos sufren un cambio microestructural o la reacción de los dos polvos distintos creando primero una mezcla entre ellos, pero cuando ocurre la reacción, el producto es un material nuevo en el cual su microestructura tiene elementos de los polvos de partida.

Al concluir el tiempo de molienda solo es necesario desprender el material pegado a las paredes del vial y a las bolas.

Para el presente trabajo se utilizó un molino de alta energía marca SPEX modelo 8000 D, como el mostrado en la figura 3.3.

Este tipo de molino es muy importante para la síntesis de materiales cerámicos avanzados ya que ocurren las reacciones solo con la energía del molino y no es necesario el utilizar un tratamiento térmico que es mucho más costoso ya que para que ocurran estas reacciones se necesita temperaturas mayores a los 900° C, la mayoría de las veces.



**Figura 3.3.** Molino de alta energía SPEX 8000 D

### III.V Técnicas de caracterización

Dependiendo del tipo y variables de una técnica de caracterización es la información que se puede obtener, por lo cual este apartado está destinado para dar una breve explicación de las pruebas realizadas al igual que su importancia y contribución a este trabajo.

#### III.V.1 Difracción de Rayos X

La difracción es el resultado de la dispersión producida por un arreglo regular de centros dispersos cuyo espaciamiento es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación [41].

Su principio se fundamenta en el paso de corriente eléctrica por un filamento de tungsteno el cual libera electrones que cuando chocan contra una lámina de cobre o cobalto y desprenden un electrón de nivel inferior del átomo de cobre o de cobalto según sea el caso. Cuando el electrón es expulsado el átomo queda en un estado inestable por lo que un electrón de un nivel más alto baja a ocupar la vacancia en el nivel inferior, y en este movimiento se generan los rayos X que tienen una longitud de onda de 10 a 0.01 nanómetros. La difracción de rayos X para polvos consiste en moler una muestra hasta obtener un polvo homogéneo. Este polvo se somete a una fuente monocromática de radiación de rayos X. Se mide la intensidad difractada en función del ángulo [40]. Esta técnica se puede ocupar para conocer el factor de empaquetamiento, fórmula química parámetros de celda entre otras, en el presente trabajo de ocupó para conocer la estructura cristalina al interpretar el difractograma resultante al identificar los picos y conocer su posición, también se utilizó para saber con exactitud si se ha llevado a cabo la síntesis del material que se quiere obtener. Para este estudio de utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance, con una longitud de onda Cu kalfa1, detector de posición PSD: VANTEC-1 y monocromador primario de Ge.



**Figura 3.4.** Equipo de difracción de RX.

### III.V.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica es muy utilizada para la caracterización tanto de muestras orgánicas como inorgánicas, el objeto de esta técnica es la interacción de electrones con la muestra para conocer la morfología y tamaño de partícula.

Esta técnica consiste en aplicarle un barrido de electrones a la muestra formados por el paso de un determinado voltaje por un filamento, la mayoría de las veces hecho de tungsteno el cual expulsará electrones con el fin de hacer contacto con la superficie de la muestra. Las ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen marcados cambios en la intensidad del haz de electrones secundarios expulsados de la superficie de la muestra [41], los cuales son captados por un detector donde son interpretados para obtener por medio de una imagen la superficie de la muestra. Para garantizar la emisión de electrones secundarios la muestra se recubre con algún material que se caracterice por su

gran conductividad eléctrica, como el oro o el grafito, éste último es el más empleado al ser el más económico. En el caso de que se requiera realizar análisis químico se emplea el oro, mientras que para análisis morfológico, el más usual es el oro.

En la Figura 3.5 se presenta un microscopio electrónico de barrido, para el presente trabajo se utilizó un microscopio JEOL 6300 con un voltaje de aceleración de 30 kV.



**Figura 3.5.** Microscopio electrónico de Barrido (MEB)

### III.V.3 Difracción de luz láser

Esta técnica de caracterización de materiales es utilizada para conocer la distribución de tamaño de las partículas del polvo. Es una técnica que consiste en formar una suspensión con el polvo la cual pasará por un haz de luz láser que es usada como analizador y detecta la interferencia de las diferentes partículas ya que al atravesar el haz difractan la luz en diferentes sentidos dependiendo del tamaño de la partícula lo que interrumpe el haz de luz láser y el equipo detecta esta interferencia. El conocer la distribución del tamaño de partícula es de gran importancia ya que podemos saber el tamaño de partícula predominante y conocer

el porcentaje que representa y la dispersión de tamaño de partícula en general ayuda a predecir su comportamiento cuando el polvo se procese para formar un dispositivo, entre mayor dispersión menor será la porosidad de la pieza y por lo tanto conservará sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, entre otras. Para realizar este estudio se utilizó un analizador de partícula por difracción de rayos laser marca Beckman Coulter modelo LS 13320.



**Figura 3.6.** Equipo de difracción de luz láser

#### III.V.4 Magnetometría de muestra vibrante

Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (M vs. H).

El instrumento de medición más comúnmente usado para la determinación de curvas M vs. H (ciclo de histéresis) es el magnetómetro de muestra vibrante o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer).

Un magnetómetro de muestra vibrante mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. Éste sobresale por su versatilidad y sencillez, permitiendo la obtención de resultados precisos y confiables, además es de bajo costo. Su operación se basa en la ley de inducción de Lenz, la cual establece que “Una corriente inducida fluirá en una dirección tal que por medio de su campo magnético se opondrá al movimiento del campo magnético que la produce” [38]. Para el presente trabajo se empleó el magnetómetro de muestra vibrante marca Micro Sence modelo EV7.



**Figura 3.7.** Magnetómetro de muestras vibrante (VSM)

## Capítulo IV. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al llevar a cabo el desarrollo experimental y se divide en tres apartados de acuerdo al diseño experimental mostrado en la Figura 3.1 de esta tesis. La primera parte se refiere a la caracterización de los polvos de partida, la segunda sección trata del estudio de la mecosíntesis de óxidos de hierro e itrio para obtener la ferrita  $YFeO_3$  y por último en la tercera parte, se muestran los resultados del dopaje de la ferrita de itrio con gadolinio mediante mecosíntesis, para obtener la ferrita dopada de fórmula  $Gd_xY_{1-x}FeO_3$ . Se presentan y discuten los resultados de cada uno de los apartados a continuación.

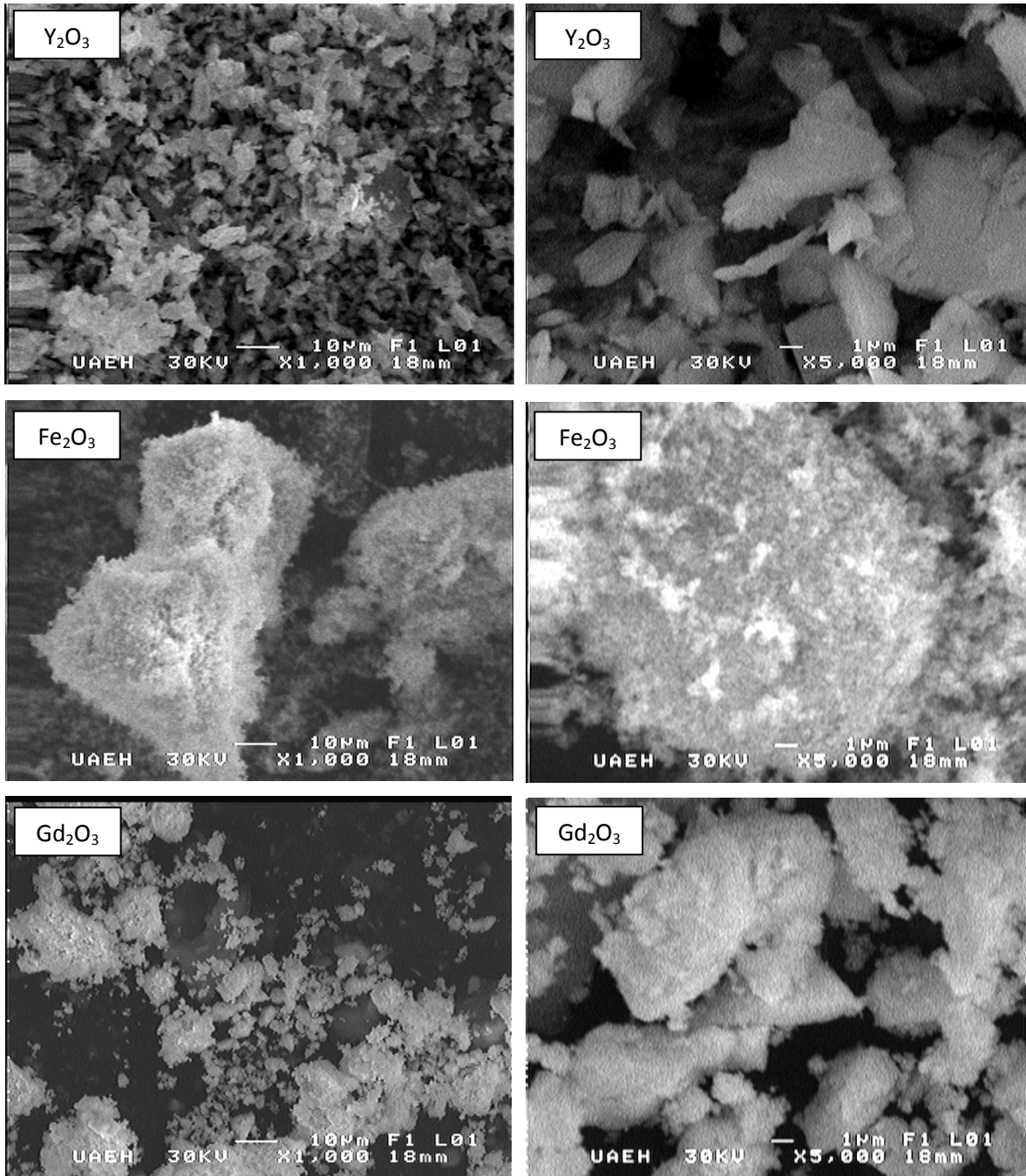
### IV.I Caracterización de polvos de partida

Este apartado es de gran importancia ya que las características de los materiales de partida afectan directamente sobre el procesamiento y las propiedades de los materiales finales. Adicionalmente, esta caracterización sirve como referencia para observar los cambios que ocurren al sintetizar por mecosíntesis, tales como: el comportamiento magnético, la estructura cristalina y la distribución de tamaños de partícula. La caracterización de los polvos se enfocó en la determinación de la morfología de las partículas, la distribución de tamaños y el comportamiento magnético. Se obvió la caracterización química y la determinación de la estructura cristalina debido a que se dispone de certificado de calidad del producto por parte del proveedor. A continuación se detallan los resultados obtenidos.



#### IV.I.1 Morfología de los polvos de partida.

Se presentan en la Figura 4.1 las micrografías de los polvos precursores o de partida: óxido de itrio, óxido de hierro (III) y óxido de gadolinio.



**Figura 4.1.** Microscopías de los polvos de partida a 1000 y 5000 aumentos

Tal como se aprecia en la Figura 4.1, la morfología del óxido de itrio es de tipo acicular, con una distribución de tamaños, cualitativamente, homogénea y un tamaño medio de partícula inferior a 10 micrómetros.

Respecto al óxido de hierro (III), mostrado en esta misma figura, se aprecian grandes partículas superiores a 70 micrómetros, aunque tras una ampliación se observa que realmente se trata de aglomeraciones de partículas de menor tamaño, inferior a 1 micrómetro.

Por otro lado, en las micrografías del óxido de gadolinio se observan partículas un poco más regulares tanto en morfología como en tamaño, con tamaños entre 5 y 15 micrómetros, sin embargo se detecta en acercamiento a 1000 aumentos, la presencia de aglomeraciones.

#### IV.I.2 Comportamiento magnético: ciclos de histéresis de los polvos de partida.

En la Figura 4.2 se presenta el ciclo de histéresis de cada uno de los polvos de partida. Los resultados obtenidos son los esperados de acuerdo a las referencias consultadas [24], el óxido de itrio presenta un comportamiento diamagnético, el óxido de hierro (III) es ferromagnético, mientras que el óxido de gadolinio es paramagnético. Es importante observar el máximo valor de magnetización del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que es de 4 emu/g, ya que servirá de referencia para poder evaluar el efecto en las propiedades magnéticas al introducir en la estructura cristalina de la ferrita  $\text{YFeO}_3$  los átomos de gadolinio sustituyendo alguna de sus posiciones atómicas.

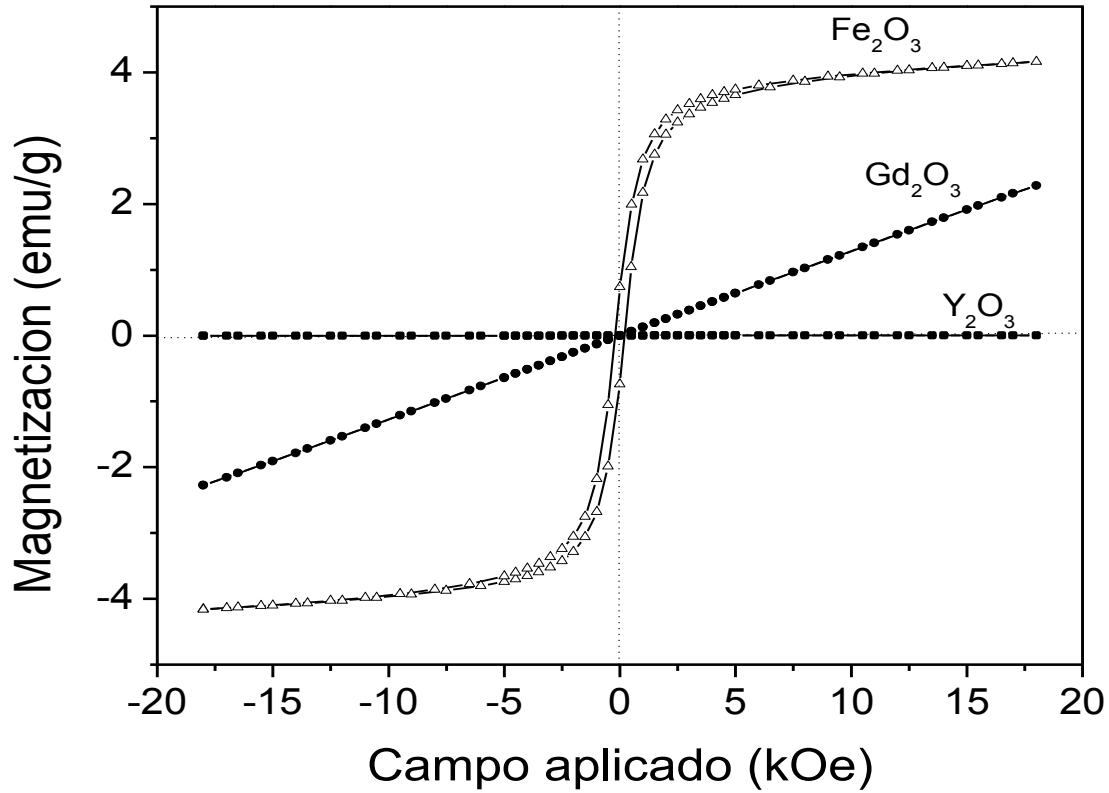


Figura 4.2- ciclos de histéresis de los polvos de partida.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se emplearon precursores con tamaños de partículas inferiores a 15 micrómetros, lo que garantiza una gran superficie específica para promover la mecano-síntesis de la ortoferrita. La estructura cristalina reportada por el proveedor fue de BCC en todos los casos.

## IV.II Mecanosíntesis de mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$ para obtener $\text{YFeO}_3$ .

Como se comentó en el Capítulo III de esta tesis, la síntesis de la ferrita  $\text{YFeO}_3$  se realizó empleando la técnica de mecano-síntesis, empleando un molino de alta energía y en las condiciones experimentales descritas. En la figura 4.3 se muestra una macrografía de las mezclas de polvo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ , MSF8) molidas a diferentes tiempos. Se puede apreciar la diferencia de color en función del tiempo de molienda, lo cual revela modificaciones en la estructura cristalina, cabe recordar que el color de cada material en estado de polvo está relacionado con aspectos como el tamaño de la partícula y la estructura cristalina del material que lo conforma. A pesar de lo anterior, el cambio de color no es garantía de éxito en el proceso de síntesis, para asegurar que se llevó a cabo exitosamente la síntesis, hay que caracterizar los materiales mediante difracción de RX, como se mostrará en el siguiente apartado.



**Figura 4.3.-** Aspecto de las mezclas de óxidos precursores sometidos a diferentes tiempos de molienda.

A continuación se muestran los resultados del efecto del método de síntesis empleado, la mecano-síntesis, y particularmente el efecto de alguna de sus variables, como el tiempo de molienda, sobre las propiedades de los polvos finales: estructura cristalina, morfología, distribución de tamaños de partícula y comportamiento magnético.

#### IV.II.1 Estructura cristalina de las mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$ sometidas a mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 4.4 se presentan los difractogramas de las mezclas de polvos precursores,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ , molidas durante tiempos desde 0 hasta 18 h. Tal como se puede observar a tiempo 0, que corresponde a mezclas sin molienda, se distinguen claramente los picos de reflexión correspondiente a los polvos de partida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ICDS #43465) y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ICDS #78581).

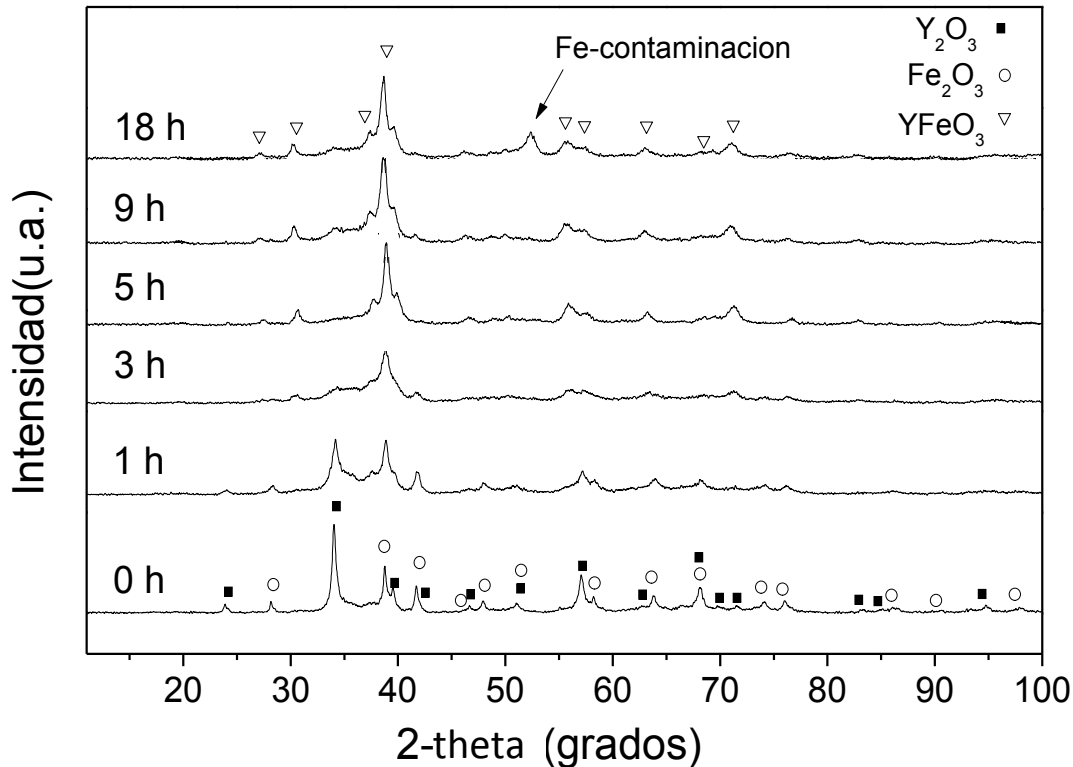
Paralelamente, es posible apreciar en la misma figura que después de 1 h de molienda, ya es apreciable la aparición de los picos de reflexión de la ortoferrita de itrio  $\text{YFeO}_3$  (ICDS #43260) la cual se caracteriza por un pico de mayor intensidad ubicado alrededor de  $2\theta=38.6^\circ$ . Simultáneamente, los picos correspondientes a los óxidos de partida o precursores han desaparecido, excepto el correspondiente al  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (alrededor de  $2\theta = 34^\circ$ ) que aún persiste aunque con una intensidad relativa baja.

La cantidad de ortoferrita incrementa con el tiempo de molienda, lo cual se aprecia con la disminución del resto de picos asociados a los óxidos de partida. El difractograma de la mezcla de polvos molido durante 3 h muestra que ya no hay picos de reflexión correspondiente a los polvos de partida, por lo tanto se ha completado la síntesis de acuerdo a la reacción:



Después de 3 h de molienda no hay modificación en los picos de reflexión, sólo se observa que después de 18 h de molienda aparecen los picos correspondiente al hierro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) con su pico principal ubicado alrededor de  $2\theta = 53^\circ$ , lo cual se asocia a un problema de contaminación por el medio de molienda (bolas y viales), al incrementar demasiado el tiempo de síntesis. Es esperable que los resultados de magnetización de vean muy afectados por la presencia de hierro metálico, particularmente deberán incrementar su valor, debido a que es una propiedad que cumple la teoría de mezclas y su valor depende de la cantidad de

componentes que lo constituye. Adicionalmente es posible esperar procesos reversibles de descomposición de la ortoferrita ocasionados por la energía mecánica del proceso y la interacción con el oxígeno de los viales. Es por lo anterior, que no es aconsejable emplear tiempos de molienda superiores a 5 h y así se evita el efecto del hierro como contaminante y se asegura que la magnetización es causada por el material puro.



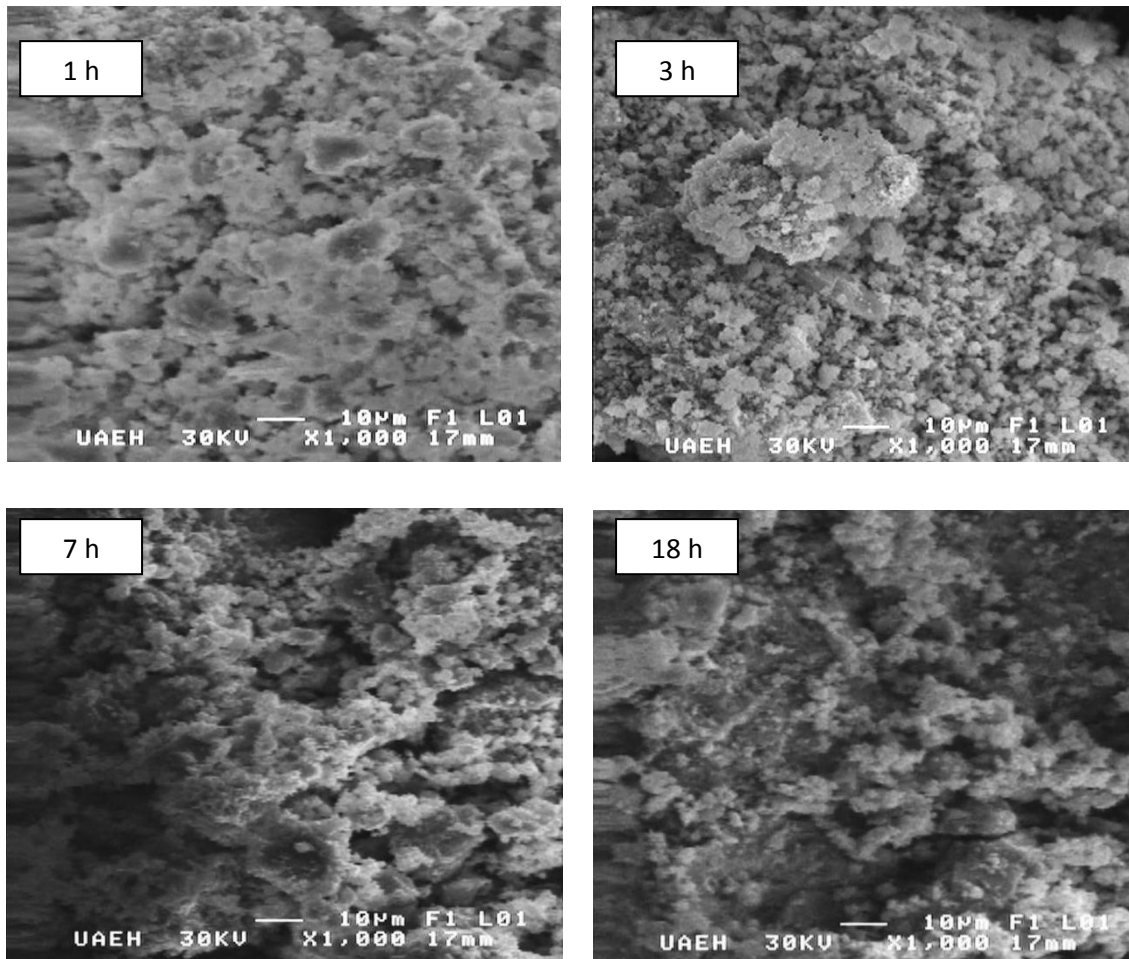
**Figura 4.4-** Diagrama de difracción de mezclas de óxidos precursores ( $Fe_2O_3 + Y_2O_3$ ) molidas durante tiempos desde 0 hasta

Los resultados permiten concluir que la mecosíntesis de la ortoferrita de itrio inicia a la hora de empezar la molienda y se completa después de 5 h. Como es de esperar en este tipo de procesos, se aprecia un ensanchamiento de los picos, debido a una reducción del tamaño de cristal y partícula, así como una deformación de la celda unitaria, ocasionado por la gran aportación de energía mecánica durante el proceso [14]. Un elevado tiempo de molienda, provoca una disminución del cristal con posibles efectos sobre las propiedades mecánicas pero produce contaminación del cerámico (ortoferrita) por hierro, lo cual afectará a las

propiedades magnéticas del material, enmascarando el verdadero efecto de la sustitución por gadolinio.

IV.II.2 Morfología de mezclas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sometidas a mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda para obtener la  $\text{YFeO}_3$ .

En la Figura 4.5 se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de mezclas de polvos precursores,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , molidos por diferentes tiempos, desde 1 hasta 18 h.



**Figura 4.5.-** Micrografías de mezclas de polvos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  para obtener  $\text{YFeO}_3$  sometidos a molienda de alta energía durante diferentes tiempos.

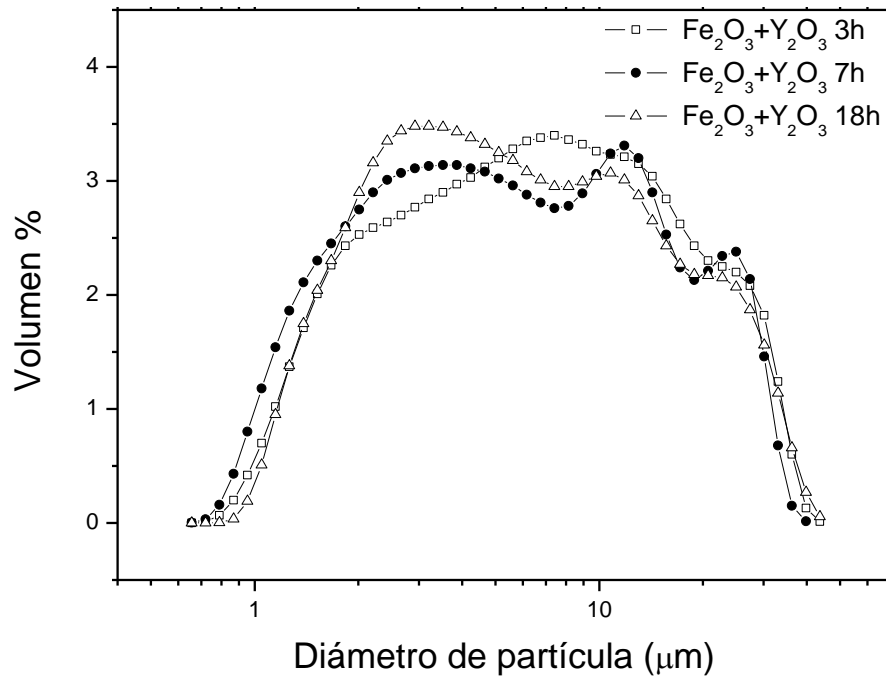
Tal como se aprecia en la Figura 4.5, todas las mezclas molidas presentan morfologías irregulares, típicas de procesos de mecano-síntesis, en forma de aglomeraciones de partículas de tamaños menores a 10 micrómetros. El tiempo de molienda afecta en el tamaño de partícula, disminuyéndolo ligeramente; esta ligera disminución no es notable como en otros sistemas [15] posiblemente debido a que los óxidos precursores son relativamente blandos, lo cual favorece la deformación plástica pero no la rotura frágil, por lo tanto se aglomeran las partículas disminuyendo ligeramente el tamaño de partícula

#### IV.II.3 Distribución de tamaños de partículas de mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$ sometidas a mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda para obtener la $\text{YFeO}_3$ .

En este apartado se conocerán los resultados obtenidos al caracterizar las ferritas por difracción de luz láser, la cual nos da por resultados el tamaño y distribución de las partículas del polvo sintetizado. En la Figura 4.6 se presentan las distribuciones de tamaño de partículas de las mezclas de óxidos precursores sometidos a diferentes tiempos de molienda de alta energía.

En la distribución de tamaños de partículas de la mezcla molida durante 3 horas se puede apreciar que las partículas presentan tamaños desde 0.5 a 45  $\mu\text{m}$  al igual que se puede apreciar que el mayor porcentaje de las partículas presentan tamaños alrededor de 7  $\mu\text{m}$ . Cuando se incrementa el tiempo de molienda hasta 7 horas, se aprecia un incremento en relación con el tamaño de sus partículas con mayor frecuencia, ya que presentan dimensiones alrededor de 10.5  $\mu\text{m}$ , lo que se puede deber a causa de aglomeraciones de partículas por las fuerzas electroestáticas debido a la energía cinética durante la mecano-síntesis. Este mismo efecto se observa en la distribución correspondiente a la mezcla molida durante 18 h, en la cual el tamaño promedio de las partículas es de 3  $\mu\text{m}$ , ligeramente superior a las anteriores, debido a las aglomeraciones de las partículas.





**Figura 4.6.-** Distribución de tamaño de las partículas para mezclas de óxidos precursores ( $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ ) molidos durante 3, 7 y 18 h.

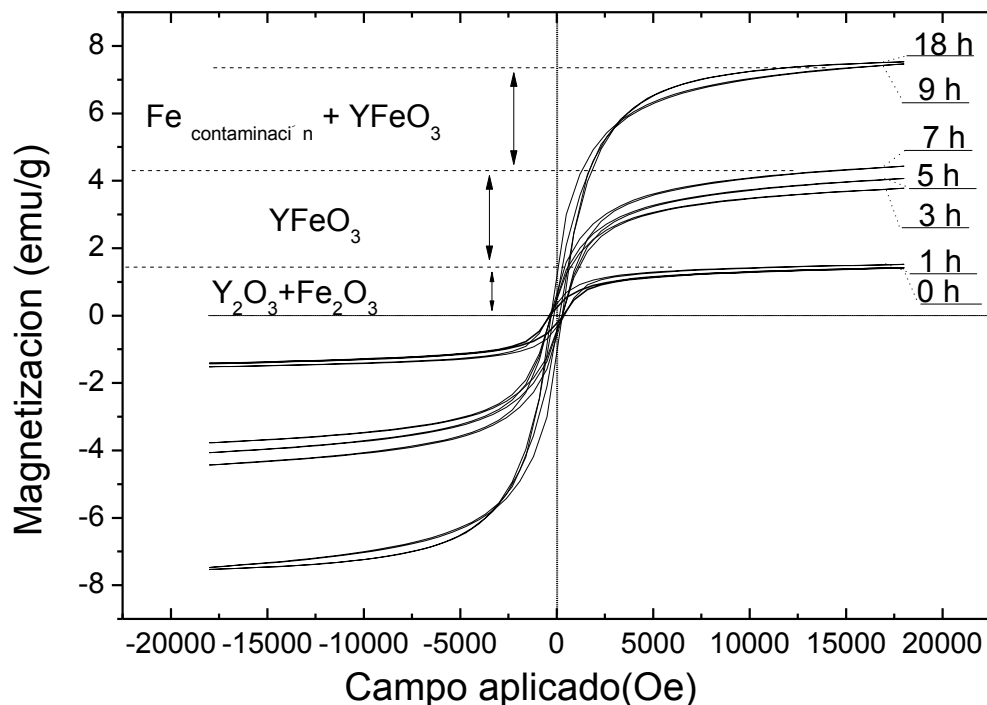
#### IV.II.4 Comportamiento magnético (ciclos de histéresis) de mezclas $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Y}_2\text{O}_3$ sometidas a mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda para obtener la $\text{YFeO}_3$ .

En la Figura 4.7 se presenta el ciclo de histéresis magnético de mezclas de polvos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  para obtener  $\text{YFeO}_3$  sometidos a molienda de alta energía durante diferentes tiempos, desde 0 hasta 18 h. En todos los casos los materiales analizados presentan un comportamiento típico de materiales magnéticos débiles, con coercitividads muy bajas, del orden de 1 KOe. De la observación de las curvas, se pueden extraer tres tipos de comportamientos en base a la magnetización:

- Mezclas molidas durante tiempos menores de 3 horas: en este caso, las magnetizaciones son inferiores a 1.5 emu/g y corresponden a las

magnetizaciones de las mezclas, sin que exista interacción importante entre ellas para formar un nuevo compuesto.

- Mezclas molidas entre 3 y 7 h: En este caso, la magnetización es mayor, alrededor de 4 emu/g, que son las que típicamente presentan las ortoferritas de itrio [16-25]
- Mezclas molidas por tiempos mayores de 7 horas: En este caso la magnetización incrementa el doble del valor que presenta la ortoferrita, alcanzando valores hasta de 7.7 emu/g. Lo anterior se asocia a la presencia de hierro metálico, éste material posee una magnetización de 210 emu/g, el cual incrementaría el valor de la magnetización del material. Estos resultados están en concordancia con los que se mostraban en la Figura 4.4, donde se constata, mediante difracción de RX, la presencia de picos de hierro metálico en las muestras molidas durante 18h.



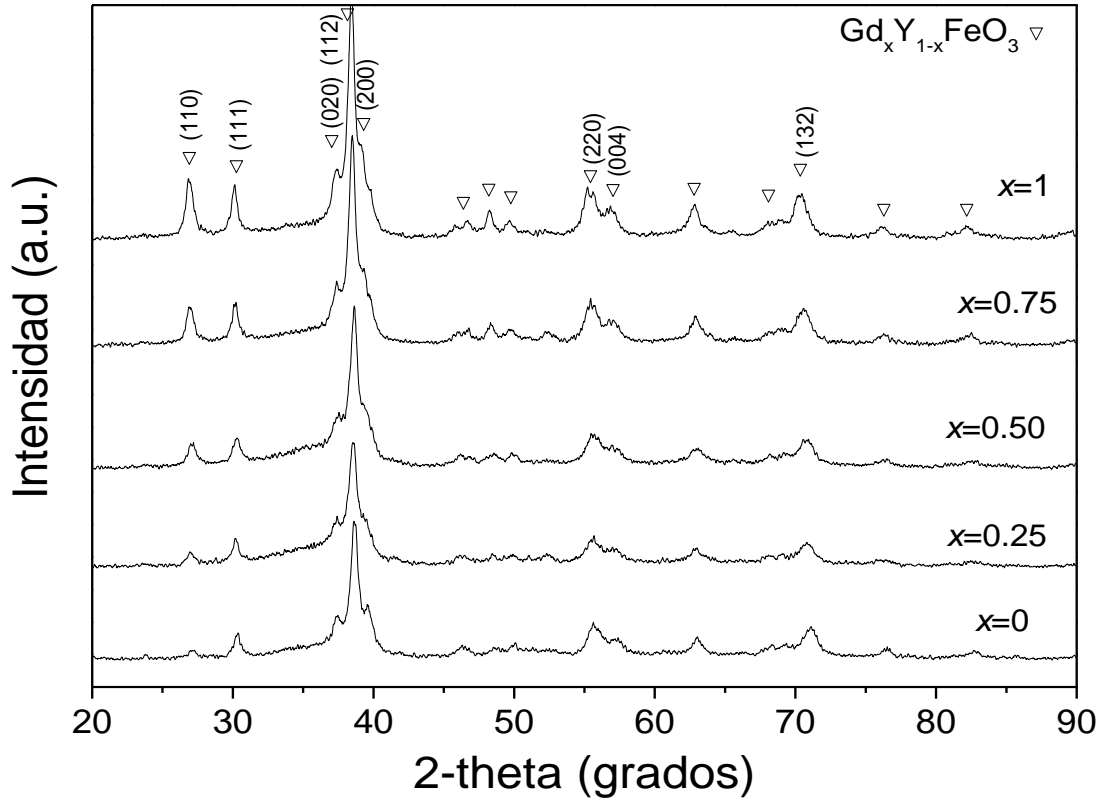
**Figura 4.7-** Ciclo de histéresis magnético de mezclas de polvos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  para obtener  $\text{YFeO}_3$  sometidos a molienda de alta energía durante diferentes tiempo, desde 0 hasta 18 h.

#### IV.III Estudio del efecto del dopaje de $\text{YFeO}_3$ con $\text{Gd}^{3+}$ para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ sobre las propiedades de la ortoferrita.

Como se mencionó en la introducción de esta tesis, este trabajo está enfocado en el estudio de la sustitución de cationes de  $\text{Y}^{3+}$  por  $\text{Gd}^{3+}$  en la estructura de  $\text{YFeO}_3$ , lo cual debe ocasionar cambios estructurales e incluso de interacciones magnéticas entre cationes y, por lo tanto, cambios en las propiedades magnéticas del material. Se muestran a continuación los resultados obtenidos en referencia a la estructura cristalina, la morfología, la distribución de tamaños de partícula y sus propiedades magnéticas.

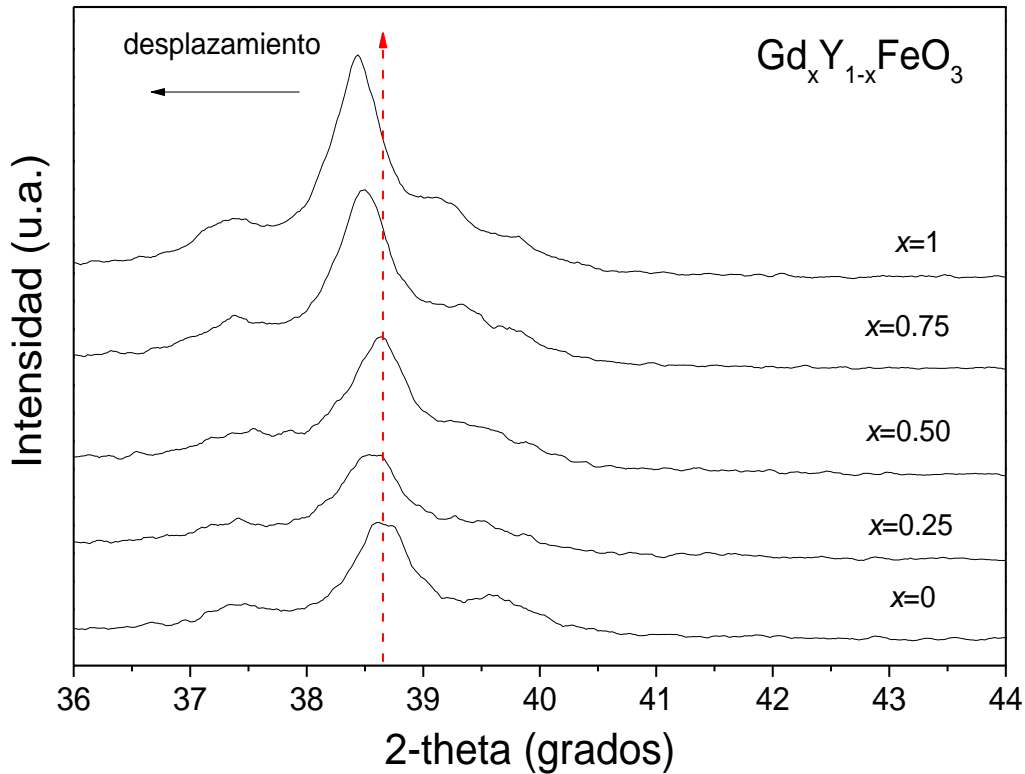
##### IV.III.1 Estructura cristalina de mezclas de óxidos precursores para obtener $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$ .

En la Figura 4.8 se presentan los difractogramas de mezclas estequiométricas de polvos precursores,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ , para obtener  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $0 < x < 1$ ) molidas durante 5 h, ya que de acuerdo al capítulo anterior, con este tiempo de molienda se sintetiza la ortoferrita. Tal como se puede observar en todos los casos, las condiciones de molienda fueron las adecuadas para sintetizar la ortoferrita, para todos los niveles de sustitución de gadolinio, ya que en todos los difractogramas sólo es posible distinguir los picos de reflexión correspondientes a la ortoferrita, no se detecta la presencia de óxidos precursores.



**Figura 4.8-** Difractogramas de mezclas estequiométricas de polvos precursores  $Fe_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3$ , para obtener  $Gd_xY_{1-x}FeO_3$  ( $0 < x < 1$ ) molidas durante 5h.

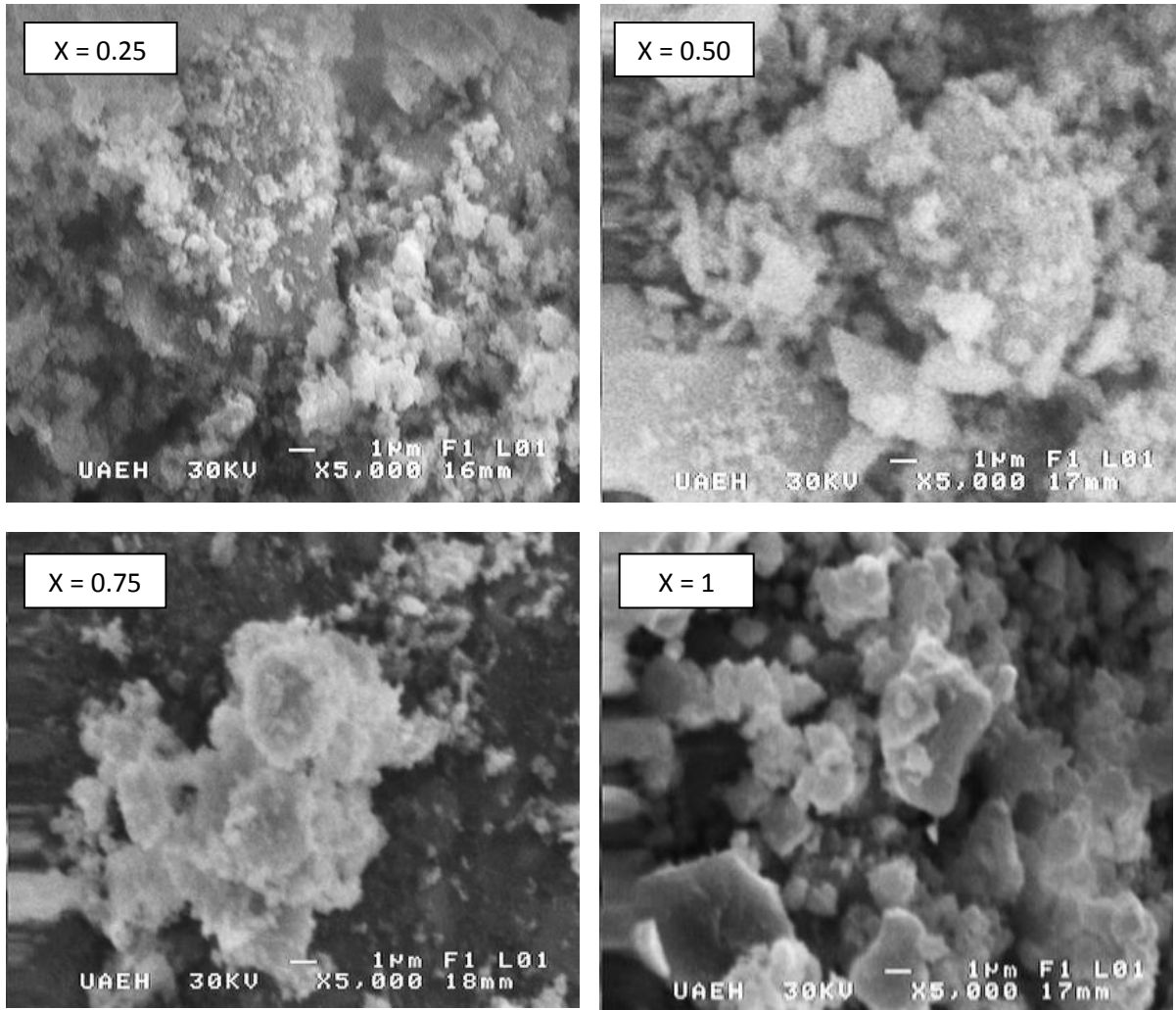
Se muestra en la Figura 4.9 una ampliación de los difractogramas mostrados en la Figura 4.8 y que corresponden a los mismos materiales. Tal como se puede apreciar, en el rango donde se encuentra el pico principal de la ortoferrita,  $2\theta \sim 39^\circ$ , se observa un ligero desplazamiento del pico hacia los valores más pequeños de ángulo de difracción, lo cual puede indicar una distorsión de la celda unitaria al incorporar cationes de gadolinio. Esta distorsión de la estructura cristalina se justifica por la sustitución de posiciones del  $Y^{3+}$  (radio iónico de 0.90 Å) por cationes de  $Gd^{3+}$  (radio iónico de 0.938 Å) [17].



**Figura 4.9** Ampliación de los difractogramas mostrados en la Figura 4.8 y que corresponden a mezclas estequiométricas de polvos precursores,  $Fe_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3$ , para obtener  $Gd_xY_{1-x}FeO_3$  ( $0 < x < 1$ ) molidas durante 5h.

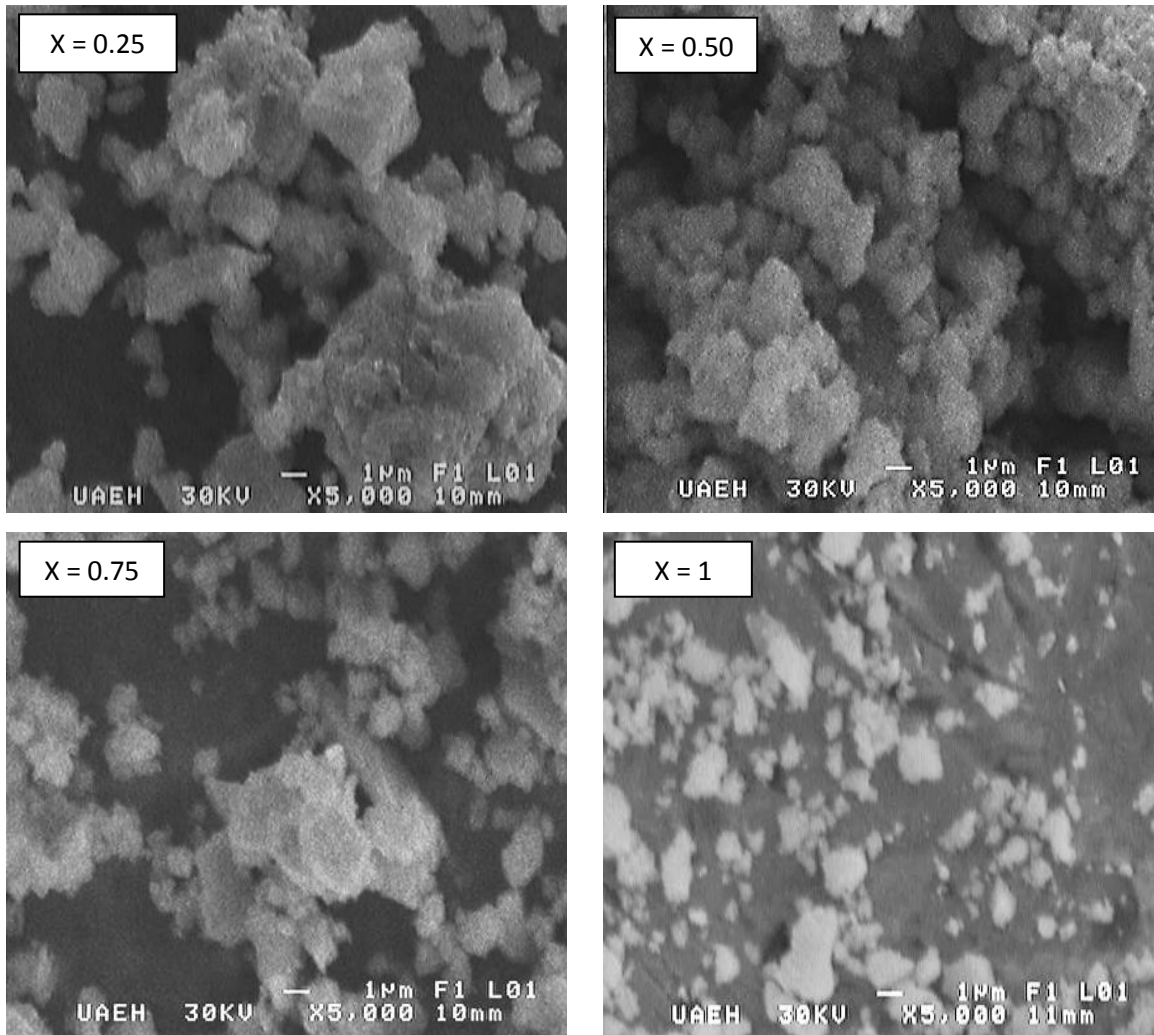
#### IV.III.2 Morfología y tamaño de partícula

Al caracterizar las ferritas dopadas con gadolinio por microscopía electrónica de barrido se obtuvieron las micrografías mostradas en las Figura 4.10 y 4.11, donde es posible observar la morfología de las mezclas con y sin molienda respectivamente, para diferentes porcentajes de dopaje con gadolinio.



**Figura 4.10.-** Micrografías de mezclas de óxidos precursores para obtener  $Gd_xY_{1-x}FeO_3$  ( $0 < x < 1$ ) mezclados durante 1 minuto.

En la figura 4.10 se consiguen apreciar partículas completamente irregulares tanto de tamaño como de forma, ya que son muestras que no se han sometido a una molienda extensa. Con tiempo de molienda de solo un minuto, los óxidos de partida aún poseen las características de cada uno de ellos ya que aún no existe interacción y, por lo tanto, sus partículas siguen intactas.

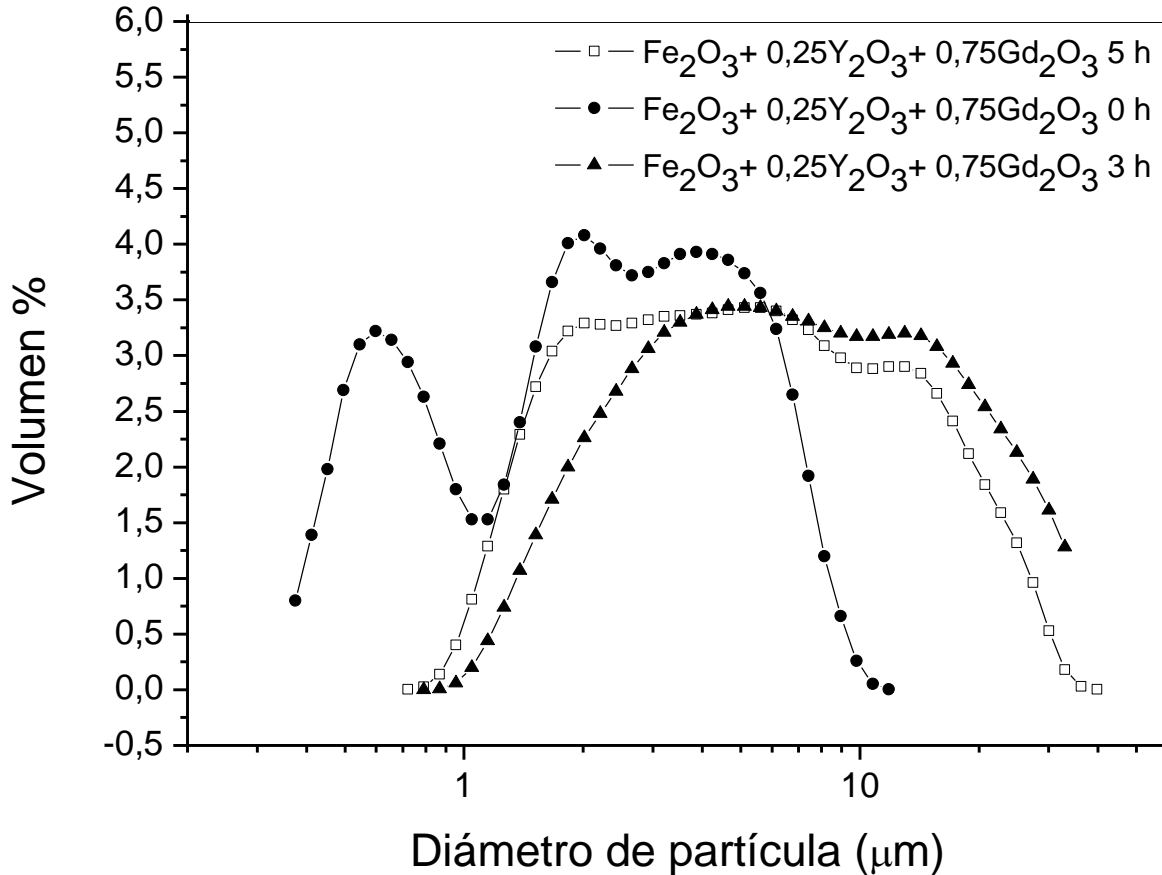


**Figura 4.11.-** Micrografías de mezclas de óxidos precursores para obtener  $Gd_xY_{1-x}FeO_3$  ( $0 < x < 1$ ) sometidos a molienda durante 5 h.

Para las mezclas molidas durante 5 horas se observa una gran diferencia con respecto a las anteriores, esto se puede observar fácilmente en la figura 4.11 ya que las micrografías presentan partículas más homogéneas tanto de tamaño como de morfología, esto es debido a que con este tiempo de molienda, las colisiones entre bolas, paredes del vial y polvos durante la molienda deshacen las partículas más grandes y heterogéneas transformándolas en partículas más pequeñas, de semejante morfología y homogéneas.

### IV.III.3 Distribución de tamaño de partícula

En la Figura 4.12 se presentan las distribuciones de tamaño de partículas de las mezclas de óxidos precursores sometidos a molienda de alta energía durante 5 h para obtener la ortoferrita con diferentes niveles de  $Gd^{3+}$ .



**Figura 4.12.-** Distribución de tamaño de las partículas para mezclas de óxidos precursores ( $Fe_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3$ ) molida durante 5 h, para diferentes niveles de dopaje,

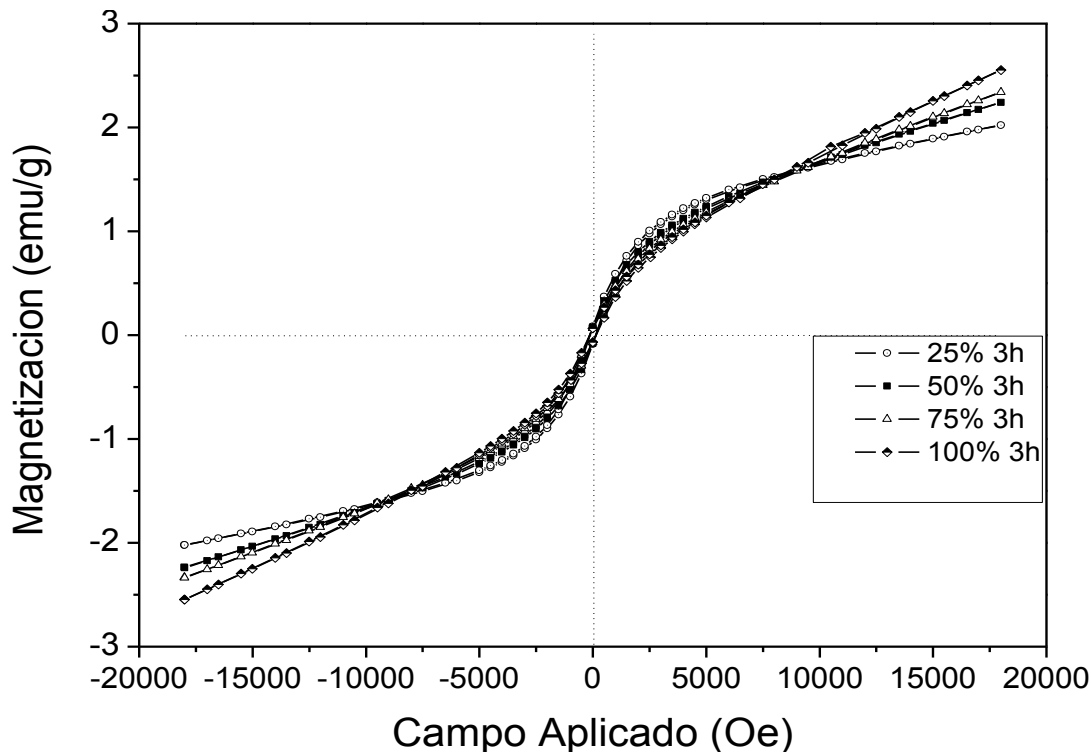
Para la ferrita mezclada durante 1 minuto con 75% de dopante se pueden observar dos picos importantes donde se evidencia la heterogeneidad entre el tamaño de las partículas debido al escaso tiempo de molienda ya que no es el suficiente para hacer homogénea la mezcla entre los óxidos de partida. Para las ferritas con mayor tiempo de molienda (3 y 5 horas) se aprecia el efecto de las colisiones dentro del vial ya que la homogeneidad aumenta, debido a la unión



entre partículas muy pequeñas y la fragmentación de las partículas más grandes creando partículas con diámetros entre 0.5 y 60  $\mu\text{m}$ , siendo para la ferrita molida durante 3 y 5 horas, diámetros cuya moda es 5 y 10.5  $\mu\text{m}$  respectivamente.

#### IV.III.4 Comportamiento magnético: ciclos de histéresis magnética.

Los resultados de los ciclos de histéresis, obtenidos mediante magnetometría de muestra vibrante, de las muestras de óxidos molidas durante 3 h para obtener la ortoferrita dopada  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $0 < x < 1$ ) se muestran en la Figura 4.13,



**Figura 4.13.-** Ciclo de histéresis de las mezclas estequiométricas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  para obtener  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $0 < x < 1$ ) molidas durante 3 h.

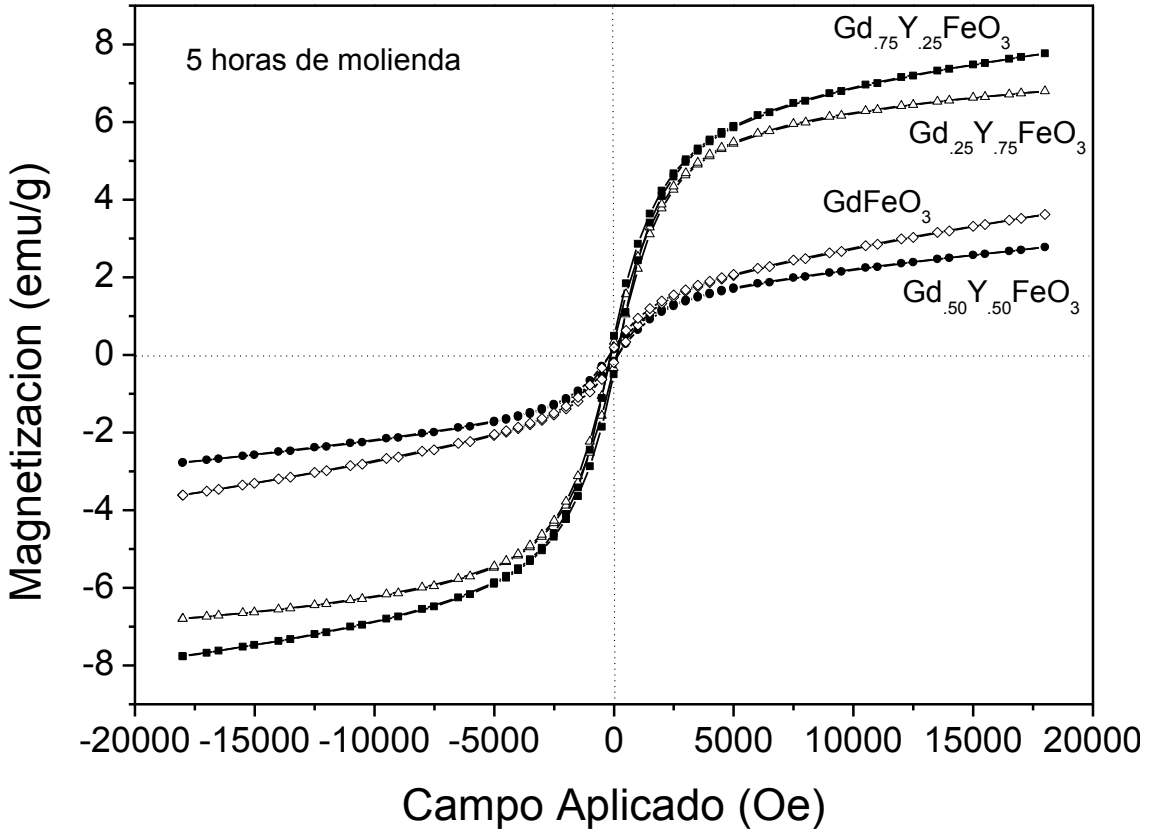
En la Figura 4.13 se puede observar que el comportamiento es sumamente similar entre todas las mezclas, no afectando el nivel de dopaje, alcanzando valores de magnetización inferiores a 2.5 emu/g. Lo anterior se puede justificar si se acepta que en las condiciones de molienda estudiadas, 3 horas en un molino de alta energía, no son suficientes para completar la síntesis de la ortoferrita y por lo tanto

el comportamiento magnético observado es el de una mezcla de óxidos de partida y ortoferrita.

Sin embargo, al observar los ciclos de histéresis de las ferritas molidas sólo 2 horas más, 5 horas, mostrados en la Figura 4.14, se pueden distinguir fácilmente cambios considerables en los valores de magnetización, alcanzando valores de 7.5 emu/g para la ortoferrita dopada con 75% de gadolinio,  $Gd_{0.75}Y_{0.25}FeO_3$  lo cual se asocia a la formación de la ferrita, en concordancia con los resultados mostrados en apartados anteriores de difracción de RX, y a los valores del dopaje en los cuales se puede apreciar un aumento significativo en las dopadas al 25 y 75% ya que son las que causan mayores defectos microestructurales por el desorden al incluir los átomos de gadolinio en la estructura de la ferrita  $YFeO_3$ .

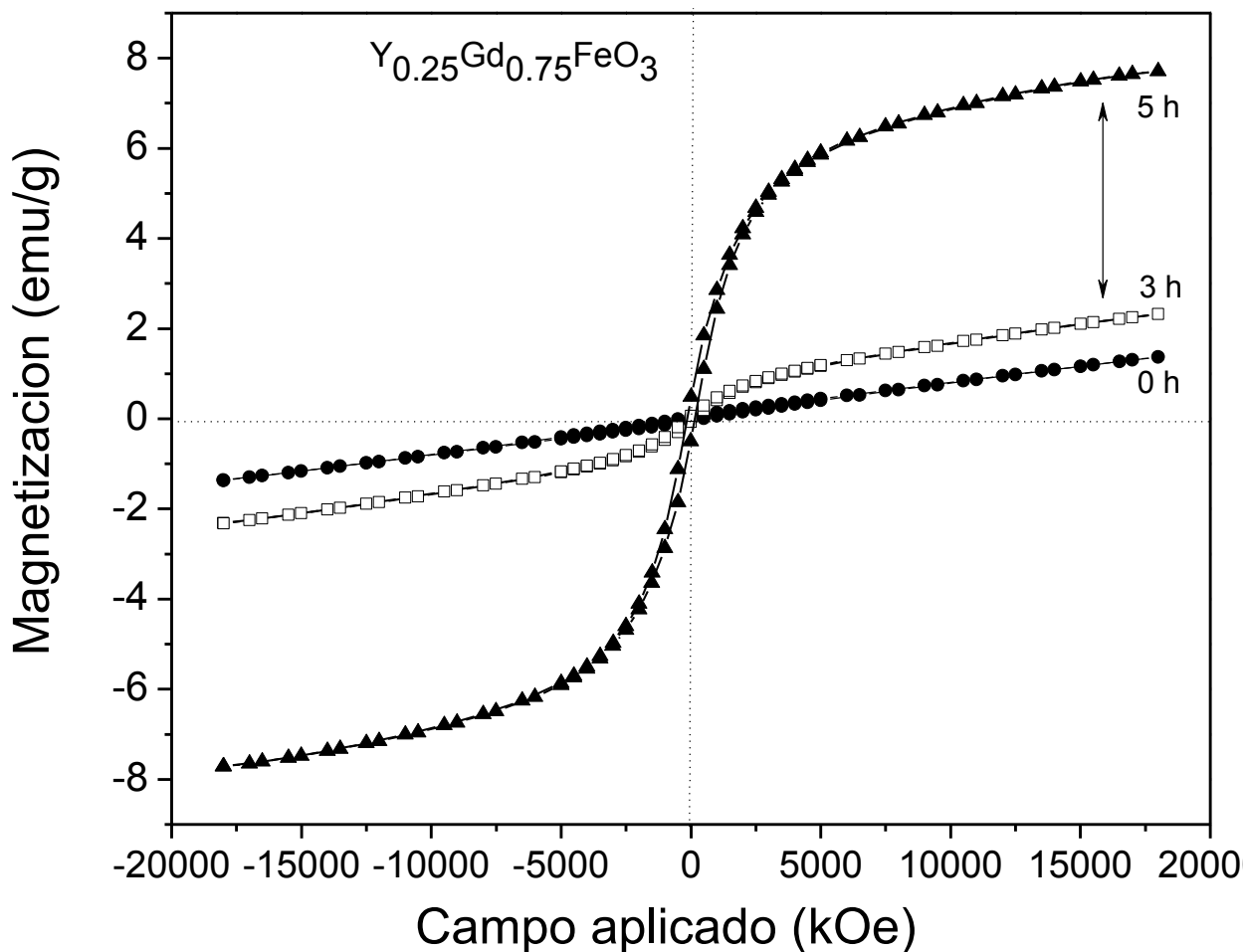
Resultados similares fueron obtenidos recientemente por Yuan y Yue [10], los cuales sintetizaron por la ruta convencional o reacción en estado sólido a alta temperatura, confirmando que la presencia de nuevas interacciones magnéticas Gd-Fe y Gd-Gd en las ferritas dopadas, impactan en un notable incremento en la magnetización del material.

Aunque puede pensarse que la ferrita dopada al 50% causaría mayores defectos que la de 25%, esto no es así debido a que en la primera se podría generar una simetría estructural a causa de la presencia de la misma cantidad de cationes  $Gd^{3+}$  e  $Y^{3+}$  que afectaría en una disminución en la magnetización del material.



**Figura 4.14.-** Ciclo de histéresis de las mezclas estequiométricas de  $Fe_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  para obtener  $Gd_xY_{1-x}FeO_3$  ( $0 < x < 1$ ) molidas durante 5 h.

Sobre la base de los buenos resultados extraídos con la ortoferrita sustituida con 75% de gadolinio,  $Gd_{0.75}Y_{0.25}FeO_3$ , esta última parte del trabajo de tesis se enfoca en el estudio del comportamiento de esta ortoferrita. En la Figura 4.15 se presenta el ciclo de histéresis magnético de mezclas de óxidos precursores para obtener la ortoferrita del tipo  $Gd_{0.75}Y_{0.25}FeO_3$ , sin molienda y molidas a tiempos de 3 y 5 horas. En dicha figura se observa un incremento de 6 emu/g entre la mezcla de 0 horas y la molienda de 5 horas, lo cual indica que es a partir de 5 horas que la ortoferrita ha sido sintetizada completamente, a tiempos inferiores, los resultados de magnetización corresponden a una mezcla de las magnetizaciones de los óxidos de partida y de la ortoferrita que se va sintetizando.



**Figura 4.15.-** Ciclo de histéresis de las mezclas estequiométricas de  $Fe_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  y  $Gd_2O_3$  para obtener  $Gd_{0.75}Y_{0.25}FeO_3$  ( $0 < x < 1$ ) molidas durante diferentes tiempos.

## Conclusiones

Se obtuvo exitosamente la ferrita de itrio con estructura tipo perovskita dopada con gadolinio, de acuerdo a la fórmula  $Gd_xY_{1-x}FeO_3$  por el método de mecano-síntesis, empleando una relación en peso bolas: polvo de 10:1, atmósfera oxidante (aire) y molienda durante 5 h.

Todos los polvos sintetizados presentan un comportamiento ferromagnético débil. La incorporación de gadolinio promueve un aumento de la magnetización máxima para todas las composiciones, como consecuencia de la modificación de la simetría de la estructura y por la generación de nuevas interacciones magnéticas del tipo Gd-O-Gd y Gd-Fe-Gd.

La síntesis de las ortoferritas se completó para todos los casos después de 5 h de molienda.

En la difracción de rayos X se aprecia la estructura perovskita para todas las ferritas de itrio con los diferentes porcentajes de gadolinio.

Se observaron cambios significativos en la magnetización de los compuestos dopados con gadolinio con incrementos de casi 5 emu/g para la ortoferrita dopada al 75%, sin embargo el incremento no se mostró tan grande en las dopadas al 50 y 100%.

A mayor tiempo de molienda es evidente el cambio en la morfología del polvo ya que las partículas presentan formas más regulares a tiempos más prolongados de molienda. Sin embargo para la distribución de tamaño de partículas el cambio no es tan notable debido a la formación de aglomeraciones entre polvos.

## Bibliografía

1. Le Brun, P., Froyen, L., and Delaey, L. *Materials Science and Engineering A* 161 (1993) 75-82.
2. Gibson, I. R., Hing, K. A., Revell, P. A., Santos, J. D., Best, S. M., and Bonfield, W. *Bioceramics* 14 (2002) 203-206.
3. Hui Shen, Jiayue Xu, AnhuaWua, *Materials Science and Engineering B*, (2009) 77-80.
4. C. Barry Carter, M. Grant Norton *Ceramic Materias Science and Ingenering*, (2007)
5. Donald R. Azkeland, Pradeep P . Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, (2004)130-131.
6. *Ceramic Fabrication Processes*, M.N. Rahaman, Merced Dekker Inc. (2007)
- 7 Cheng, Z, Li, A, Wang, P, Dou, S, Ozawa, K, Kimura, H, Zhang, S & Shrout, T Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite, In 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (2008).
- 8 A. Rosales Rivera, J. A. Restrepo, Desarrollo de un magnetómetro de muestra vibrante, *revista colombiana de física*, 38 (2006) 1-5.
- 9 A.A. Cristóbal, P.M. Botta, E. F. Aglietti, S. Conconi, P.G. Bercoff, J.M. Porto López. Synthesis, structure and magnetic properties of distorted  $Y_xLa_{1-x}FeO_3$ : effects of mechanochemical activation and composition, *Mat. Chem. Phys.* 130 (2011) 1275- 1279.
10. Xueping Yuan, Yue Sun, Mingxiang Xu, Effect of Gd substitution on the structure and magnetic properties of  $YFeO_3$  ceramics, *J. Solid State Chem.* 196 (2012) 362-366.

11. J.B. Smith, T. Norby, Cation self-diffusion in LaFeO<sub>3</sub> measured by the solid state reaction method, *Solid State Ionics* 177 (7–8) (2006) 639-646.
- 12 M. Popa, J.M. Calderón Moreno, Lanthanum ferrite ferromagnetic nanocrystalline by a polymeric precursor route, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) 4108-4116.
13. A.M. Bolarín-Miró, P. Vera-Serna, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, A Martínez-Luévanos, Mechano-synthesis and magnetic characterization of nanocrystalline manganese ferrites, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 22 (2011) 1046–1052.
14. M. Algueró, J. Ricote, T. Hungría, A. Castro, High-sensitivity piezoelectric, low-tolerance-factor perovskites by mechano-synthesis, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4982-4990.
- 15 V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, A. Girella, A. Marini, Synthesis of YFeO<sub>3</sub> by thermal decomposition of mechanically activated mixtures Y(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>•4H<sub>2</sub>O–FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O, *Thermochimica Acta* 521 (1–2) 10 (2011) 218-223.
16. A.A. Cristóbal, P.M. Botta, P.G. Bercoff, J.M. Porto López, Mechano-synthesis and magnetic properties of nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub> using different iron oxides, *Mat. Research Bull.* 44 (2009) 1036- 1040.
17. G. Pecchi, P. Reyes, R. Zamora, C. Campos, L.E. Cadus, B.P. Barbero, Effect of the preparation method on the catalytic activity of La<sub>1-x</sub>CaxFeO<sub>3</sub> perovskite-type oxides, *Catal. Today*, 133 (2008) 420-427.
18. Yu-Jie Wu, Xiao-Kun Chen, Jing Zhang, Xiao-Jia Chen, Structural transition and enhanced magnetization in Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1348-1352.
- 19 Peire Demie, Ginebra Molins y María Pau, preparación y caracterización e hidroxapatitas con silicio obtenidas por mecanosíntesis, (2005) .

20. F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar, A.M. Bolarín-Miró, Synthesis of  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) assisted by high-energy ball milling, *Ceramics International*, 38 (2012) 5257–5263.
21. C.A. Cortés-Escobedo, F. Sánchez De Jesús, J. Muñoz-Saldaña, G. Torres-Villaseñor, A. M. Bolarín-Miró, Characterization of Ceramic Materials synthesized by Mechano-synthesis for Energy Applications en: V. Kazmiruk (Ed.), *The Scanning Electron Microscope*, Intech Publishing, Croacia, 2012, pp. 695-716.
22. D.M. Gil, M.C. Navarro, M.C. Lagarrigue, J.Guimpel, R. E. Carbonio, M. I. Gómez, Synthesis and structural characterization of perovskite  $YFeO_3$  by termal decomposition of a cyano complex precursor,  $Y[Fe(CN)_6]4H_2O$ , *J Therm. Anal. Calorim.* 103 (2011) 889-896.
23. A. Moure, A. Castro, J. Tartaj, C. Moure, “Mechano-synthesis of perovskite  $LaGaO_3$  and its effect on the sintering of ceramics”, *Ceram. Int.* 35-7 (2009) 2659-2665.
24. R. Medek, P. Fulmek, J. Nicolics and G.A. Reider, Demagnetizing experiments of yttrium orthoferrites for large aperture magneto-optical switch, 31st International Spring Seminar on Electronics Technology, published by IEEE, 1 (2008) 249-254.
25. P. Sharma, R.A. Rocha, S.N. Medeiros, A. Paesano Jr, Structural and magnetic studies on barium hexaferrite prepared by mechanical alloying an conventional route, *J. Alloys Compd.* 443 (2007) 37-42.
26. M. Rajendran, A.K. Bhattacharya, Nanocrystalline orthoferrite powders: Synthesis and magnetic properties, *J. Eur. Cer. Soc.* 26 (2006) 3675–3679.
27. A. Bhalla, R. S. Guo, R. Roy, The perovskite structure: a review of its role in ceramic science and technology, *Mater. Res. Innovations* 4 (2000) 3–26.
28. A. R. Akbashev, A. S. Semisalova, N. S. Perov, A. R. Kaul, Weak ferromagnetism in hexagonal orthoferrites  $RFeO_3$  ( $R = Lu, Er-Tb$ ), *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 122502-122504.



29. Y. Zhang, J. Yang, J. Xu, Q. Gao, Z. Hong, Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic  $\text{YFeO}_3$  and their visible-light photocatalytic activities, *Materials Letters* 81-15 (2012) 1-4.
30. M.A. Gilleo, Magnetic Properties of a gadolinium orthoferrite  $\text{GdFeO}_3$  Crystal, *J. Chemical Phys.* 24 (1956) 1239-1243.
31. S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, A. Kjekshus, H. Fjellvag, C.F. Goya, Low-temperature combustion synthesis of nanocrystalline  $\text{HoFeO}_3$  powders via a sol-gel method using glycine, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1405-1409.
32. A.A. Cristóbal, P.M. Botta, P.G. Bercoff, E.F. Anglietti, H.B. Bertorello, J.M. Porto-López, Mechanochemically assisted synthesis of yttrium-lanthanum orthoferrite: Structural and magnetic characterization, *J. Alloys Comp.* 495 (2010) 516-519.
33. H. Shen, J. Xu, A. Wu, J. Zhao, M. Shi, Magnetic and thermal properties of perovskite  $\text{YFeO}_3$  single crystals, *Mat. Sci. Eng. B* 157 (2009) 77-80.
34. A. Wu, H. Shen, J. Xu, L. Jiang, L. Jiang, L. Luo, S. Cao, H. Zhang, Preparation and magnetic properties of  $\text{RFeO}_3$  nanocrystalline powders, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 59-1 (2011) 158-163.
35. C. Matei, D. Berger, S. Stoleriu, F. Papa, V. Fruth, Synthesis of lanthanum ferrite nanopowder by combustion method, *J. Optoelectronics Adv. Mater.* 9 (6) (2007) 1793-1796.
36. L.J. Berchmans, M. Myndyk, K.L. Da Silva, A. Feldhoff, J. Šubrt, P. Heitjans, K.D. Becker, V. Šepelák, A rapid one-step mechanosynthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  with orthorhombic structure, *J. Alloys Comp.* 500- 1 (2010) 68-73.
37. <http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema%2002.pdf>
38. Paul E. Tippens, *Física conceptos y aplicaciones* (2007), 606-607.

39. James P. Schaffer, Ashok Saxena, Ciencia y diseño de materiales para ingeniería (2004), 30-37.
40. Theodore L. Bronw, H. Eugene LeMay, Química la ciencia central (1998), 411-414.
41. James F. Shackelford, Ciencia de materiales para ingenieros (1995),
42. <http://www.splung.com/content/sid/3/page/magnetism>

## Glosario

**Catalizadores.**- Es una sustancia que está presente en una reacción química en contacto físico con los reactivos, y acelera, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma.

**Celdas de combustible.**- Dispositivo electroquímico cuyo concepto es similar al de una batería. Consiste en la producción de electricidad mediante el uso de químicos, que usualmente son hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno es obtenido directamente del aire.

**Electrones de valencia.**- Electrones ubicados en la capa más alejada del núcleo atómico.

**Dominios magnéticos.**- Regiones microscópicas de un cristal ferrimagnético en las que todos los dipolos magnéticos internos están alineados entre sí.

**Dopaje.**- Proceso intencional de agregar impurezas de manera controlada en la microestructura de un material puro con el fin de cambiar sus propiedades.

**Factor de empaquetamiento atómico.**- La fracción del espacio ocupado por átomos esféricos.

**Ferrita.**- Las ferritas son materiales cerámicos ferromagnéticos, compuestos por hierro. Las ferritas tienen una alta permeabilidad magnética, lo cual les permite almacenar campos magnéticos. Las ferritas se producen a menudo en forma de polvo, con el cual se pueden producir piezas de gran resistencia y dureza, previamente moldeadas por presión y luego calentadas, sin llegar a la temperatura de fusión, dentro de un proceso conocido como sinterización.

**Ley de inducción de Lenz.**- Afirma que las tensiones o voltajes inducidos sobre un conductor y los campos eléctricos asociados son de un sentido tal que se oponen a la variación del flujo magnético que las induce.

**Mecanosíntesis.**- Es una técnica usada para la preparación de aleaciones metálicas, compuestos intermetálicos, partículas compuestas, materiales cerámicos, materiales nanoestructurados y amorfos basada en la aportación de energía a través de molienda.

**Monocristal.**- Es un material en el que la red cristalina es continua y no está interrumpida por bordes de grano hasta los bordes de la muestra. Como los bordes pueden tener efectos importantes en las propiedades físicas de un material, los monocristales tienen interés para la industria y para la investigación académica.

**Número de coordinación.**- El número de coordinación (NC) es el número de vecinos que están en contacto directo con un átomo o ion en particular en una red o estructura cristalina.

**Nucleación.**- La nucleación es el comienzo de un cambio de estado en una región pequeña pero estable.

**Perovskita.**- Las perovskitas son materiales cerámicos, formados por elementos metálicos y no metálicos constituidos principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes; en general, son frágiles con baja ductilidad. Se comportan usualmente como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores a temperatura ambiente, poseen altas temperaturas de fusión y, así mismo, una estabilidad relativamente alta en la mayoría de los medios agresivos, por causa de la estabilidad de sus enlaces fuertes.

**Superaleaciones.**- Aleaciones de estructura CCC que contiene níquel, cobalto, hierro y cromo, fortalecida con una dispersión fina de precipitados de  $Ni_3(Al, Ti)$ .

**Vacancia.**- Defecto volumétrico en el que no hay materia.