



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE  
PELICULAS DELGADAS DE YIG**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A N :

**TORRIJOS COLIN IGNACIO**

**VILLAGRANA CAMPOS FREDY**

ASESORA: DRA. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas YIG.

que presenta él pasante: Ignacio Torrijos Colín  
con número de cuenta: 09505673-7 para obtener el título de :  
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 12 de MAYO de 2004.

PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	<u>Ana Leticia Fdez O.</u>
VOCAL	<u>Dr. Adolfo Obeya Valdivia</u>	<u>Adolfo Obeya Valdivia</u>
SECRETARIO	<u>IC. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	<u>Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>C. Sonia Rincón Arce</u>	<u>Sonia Rincón Arce</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>C. Alejandro Solano Peralta</u>	<u>Alejandro Solano Peralta</u>



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN**  
**UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR**  
**DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

**DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO**  
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
 PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
 Jefe del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

síntesis y caracterización de películas delgadas de YIG.

que presenta el pasante: Fredy Villagrana Campos  
 con número de cuenta: 9950711-4 para obtener el título de :  
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**A T E N T A M E N T E**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 12 de Mayo de 2004

PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
VOCAL	<u>Dr. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
SECRETARIO	<u>IQ. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Sonia Rincón Arce</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Alejandro Solano Peralta</u>	

## *AGRADECIMIENTOS*

*AL departamento de Fisicoquímica del Instituto de Física de la UNAM, por brindarnos apoyo para realizar las mediciones magnéticas.*

*Al laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, por brindarnos apoyo para realizar la depositación de la película.*

## *A DIOS*

*Por la vida que me ha prestado.*

*Y por permitirme alcanzar mis objetivos.*

*Por ser mi camino, mi verdad y mi vida.*

## *A MIS PADRES*

*Por su incansable labor como padres.*

*Por mi educación y formación como persona.*

*Por el esfuerzo que realizan para sacarme adelante.*

*Por brindarme su confianza y apoyo en todo momento.*

*Por el buen ejemplo que me han dado siempre.*

*Por enseñarme a ser humilde.*

*Este logro es suyo, sin ustedes hubiese sido muy difícil alcanzarlo.*

## *A TI MAMA*

*La persona más importante en mi vida.*

*Gracias por ser paciente conmigo.*

*Por no dudar en ningún momento que lograríamos este objetivo.*

*A MI PAPA*

*Por el ejemplo como hombre que para mi eres.*

*Por guiarme por el camino correcto.*

*MUCHÍSIMAS GRACIAS.*

*No encuentro la manera, ni las palabras para agradecerles todo lo que hacen por mí.*

*A MIS HERMANOS*

*Especialmente:*

*ABEL*

*Por el apoyo que me brindas.*

*Por escucharme en todo momento.*

*Por ser mi hermano y en ocasiones un poco mi padre.*

*SILVERIO, VÍCTOR, LUPE Y MI SOBRINA CITLALI*

*Por ocupar parte de su tiempo para ayudar a mis padres.*

*De alguna manera ustedes también son parte de mi formación.*

*A NUESTRA ASESORA LA DOCTORA ANA LETICIA  
FERNÁNDEZ OSORIO*

*Por guiarnos, ayudarnos y darnos todas las facilidades para realizar este  
trabajo.*

*Por su paciencia y tiempo para ocuparse de nosotros.*

*MUCHAS GRACIAS.*

*A TODOS MIS CUATRES DE LA CARRERA*

*Por hacer amena y divertida mi estancia en la escuela.*

*Ignacio Torrijos Cólín*

*EN PRIMER LUGAR A MIS PADRES*

*Por haberme dado la vida e inculcado valores que hicieron de mí una persona responsable y honesta. Por apoyarme en los momentos difíciles y siempre dar el consejo exacto para cada situación. Por ser el soporte de mis estudios a pesar de los malos momentos. Por enseñarme a superar los obstáculos que nos presenta la vida. Pero sobre todo por brindarme amor y cariño.*

*A TI MADRE*

*Que me diste la vida y me guiaste por el buen camino con tus consejos y algunas veces con tus regaños.*

*A TI PADRE*

*Que siempre has sido un ejemplo para mí, y que me alentaste a seguir estudiando a pesar de lo difícil que parezca seguir adelante.*

*No me cansare de agradecer todo lo que me han dado, ya que sin ustedes no hubiera llegado a donde estoy.*

*A MIS HERMANAS ROCÍO Y MARIELA*

*Con las cuales he compartido momentos de mucha felicidad, han sido mis compañeras y me han brindado su apoyo en todo momento.*

*A MI ABUELO DANIEL*

*Que siempre estuvo orgulloso de mí y espero que desde donde este comparta este logro conmigo.*

*A MIS ABUELAS FRANCISCA Y MARIANA*

*Por darme amor, cariño y comprensión.*

*A NORMA MI ESPOSA Y MI HIJA ALEJANDRA MONTSERRAT*

*Por su amor, paciencia y ser un aficiente mas para superarme.*

*A TODA MI FAMILIA*

*Que ha sido el principal apoyo durante mi vida académica y el refugio durante los momentos difíciles.*

*GRACIAS ESPECIALMENTE A MI ASESORA LA DOCTORA ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORJO*

*Quien me guió y me dio todas las facilidades en la realización de este trabajo. Brindándome su tiempo, paciencia y conocimientos.*

*A MIS PROFESORES*

*Que fueron una parte importante en mi formación al brindarme sus conocimientos y experiencias dentro y fuera del salón de clases.*

*A MIS COMPAÑEROS*

*Por darme su apoyo, amistad y momentos muy agradables durante mi estancia en la FES.*

*A TODOS MIS AMIGOS*

*Ya que han sido parte importante en mi vida y siempre me han brindado consejos en los momentos difíciles.*

*Fredy Villagrana Campos*

# *SECCIÓN I*

## *ÍNDICE*

SECCIÓN I

ÍNDICE ..... i

SECCIÓN II

INTRODUCCIÓN ..... iv

SECCIÓN III

OBJETIVOS ..... v

SECCIÓN IV

ANTECEDENTES ..... vi

SECCIÓN V GENERALIDADES

CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO ..... 1

1.1 CRISTAL ..... 1

1.2 CELDA UNITARIA ..... 1

1.3 ESTRUCTURA TIPO GRANATE ..... 3

1.4 ESTRUCTURA TIPO ESPINELA ..... 5

1.5 DEFECTOS CRISTALINOS ..... 7

1.5.1 TIPOS DE DEFECTOS ..... 7

1.5.2 DEFECTOS SCHOTTKY ..... 8

1.5.3 DEFECTOS FRENKEL ..... 8

1.6 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS MATERIALES ..... 9

1.6.1 MAGNETISMO Y LA TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA ..... 9

1.6.2 CLASIFICACIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICOS ..... 10

1.6.3 ORDEN FERROMAGNÉTICO ..... 17

1.6.4 GRANATES DE HIERRO ..... 18

1.6.5 ORDEN ANTIFERROMAGNÉTICO ..... 19

1.6.6 DOMINIOS MAGNÉTICOS ..... 20

1.6.7 DOMINIOS FERROMAGNÉTICOS ..... 21

1.6.8 REGIÓN DE TRANSICIÓN ENTRE DOMINIOS ..... 22

1.7 HISTÉRESIS .....	22
1.8 COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DE SISTEMAS MAGNÉTICOS .....	25
1.8.1 ESTADO CRÍTICO .....	26
1.8.2 EXPONENTE DEL PUNTO CRITICO DE UN SISTEMA MAGNÉTICO .....	28
CAPÍTULO II MÉTODOS Y TÉCNICAS UTILIZADOS .....	32
2.1 MÉTODO DEL SOL-GEL .....	32
2.2 RECUBRIMIENTO GIRATORIO (SPIN COATING) .....	34
2.3 MÉTODO DEL PRECURSOR .....	35
2.4 ANÁLISIS TÉRMICO .....	36
2.4 .1 TERMOGRAVIMETRÍA .....	37
2.4.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL .....	38
2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	40
2.5.1 GENERACIÓN DE LOS RAYOS X .....	40
2.5.2 LEY DE BRAGG .....	41
CAPÍTULO III APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS .....	44
3.1 APLICACIONES ÓPTICAS .....	44
3.2 APLICACIONES ELECTRÓNICAS .....	45
3.2.1 DISPOSITIVOS DE MEMORIA DE ORDENADORES: BURBUJAS MAGNÉTICAS .....	45
CAPÍTULO IV TRABAJO EXPERIMENTAL .....	47
4.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPO UTILIZADO .....	47
4.1.1 REACTIVOS .....	47
4.1.2 EQUIPO .....	47

4.1.3 MATERIALES .....	48
4.2 PROCEDIMIENTO .....	48
4.3 DIAGRAMA DE BLOQUES .....	50
4.4 REACCIONES QUÍMICAS .....	51
CAPÍTULO V RESULTADOS .....	53
CAPÍTULO VI ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	61
6.1 ANÁLISIS TÉRMICOS .....	61
6.2 ANÁLISIS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS (DIFRACCIÓN DE RAYOS X) .....	62
6.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE LA PELÍCULA .....	65
6.4 ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA .....	65
SECCIÓN VI	
CONCLUSIONES .....	68
SECCIÓN VII	
REFERENCIAS .....	70

*SECCIÓN II*  
*INTRODUCCIÓN*

# INTRODUCCIÓN

Los óxidos cerámicos que presentan comportamiento magnético desempeñan un papel importante en la industria electrónica debido a que dichos materiales exhiben magnetización espontánea en ausencia de campo magnético externo y muestran un comportamiento de histéresis característico. Sus aplicaciones incluyen tecnologías de altas frecuencias de grabación, fuentes de poder, telecomunicaciones, TV y electrónica de entretenimiento.

Dentro de estos óxidos se encuentran los que muestran estructuras cristalinas de granate y espinela. De entre ellos los más conocidos son las ferritas (espinelas). Los granates ferromagnéticos resultan ser más adecuados por presentar una distribución catiónica bien definida a diferencia de las ferritas que presentan parámetros de inversión.

Uno de estos materiales es  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG), el cual desde 1970 fue extensamente estudiado, se utilizó como prototipo de estudios ferromagnéticos debido a la dependencia de la magnetización inicial a la curva de histéresis sobre el tamaño de partícula. Películas delgadas de este material se usan como sensores de corrientes eléctricas, como dispositivos para memorias no volátiles de computadoras, y recientemente en forma de burbujas magnéticas, se descubrió que monocristales de YIG dispersos en una matriz vítrea presentan alta densidad magnética que se traduce en almacenamiento de información magneto-óptica.

En este trabajo se sintetizó una película delgada de  $Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$  sobre sustratos de Si, en base a estudios preliminares sobre películas delgadas de  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG).

Se utilizó la técnica de sol-gel, usando como precursores nitrato de Ytrio, nitrato de bismuto y nitrato de hierro, la técnica de depositación fue la de spin coating. Las técnicas de caracterización para la película fueron análisis térmicos, difracción de rayos X, microscopía óptica y el método de Gouy para propiedades magnéticas.

*SECCIÓN III*  
*OBJETIVOS*

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL.

Realizar la depositación de una película delgada de YIG (Yttrium Iron Garnet,  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), sobre un sustrato de silicio por el método Sol – Gel, y caracterizar su estructura cristalina por el método de difracción de rayos X, así como su comportamiento ferromagnético por el método de Gouy.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Depositar una película de  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  con  $0 \leq X \leq 3$  sobre un sustrato de silicio, por el método de sol-gel.
- Caracterizar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X.
- Caracterizar su comportamiento ferromagnético por el método de Gouy.

*SECCIÓN IV*  
*ANTECEDENTES*

# ANTECEDENTES

La investigación de las propiedades físicas de la materia ha tenido un gran avance durante los últimos 100 años. Ahora dichas investigaciones se han clasificado en varios grupos. Uno de estos grupos es el de las propiedades de las películas delgadas, sistemas que tienen sólo una propiedad en común, poseer dimensiones muy pequeñas, aunque todas las otras propiedades físicas de dicho sistema sean diferentes así como los métodos para investigarlos

Generalmente se investigan las características físicas de los cuerpos en tres dimensiones. Sus propiedades distintivas están a menudo relacionadas con una unidad de volumen, suponiendo que este volumen es independiente. Esta suposición es válida cuando las dimensiones se encuentran dentro de los límites macroscópicos. Una película delgada se puede considerar como de una sola dimensión cuando la relación entre espesor de película y superficie es muy pequeña, sin embargo si hay incremento en la superficie esta suposición ya no es válida.

En el seno del volumen de un cuerpo, se tienen fuerzas actuando sobre las partículas. En materiales cristalinos estas fuerzas son de naturaleza periódica; en los materiales amorfos en los cuales sólo hay un orden en intervalos cortos no contamos con esa periodicidad; pero en ambos casos las partículas se encuentran bajo la influencia de fuerzas en todas direcciones. Estas fuerzas actúan sobre la superficie de las partículas en forma diferente a las que se dan en el bulto, debido a su asimetría. Los estados de energía de las superficies son notablemente diferentes a la energía interior, y se puede hablar de la existencia de estados de energía en la superficie.

No es posible contestar específicamente la pregunta. ¿Cual es el límite dentro del cual una película puede considerarse delgada? Es posible decir en forma general que este límite es determinado por el espesor bajo el cual aparecen anomalías. En la práctica, las películas delgadas se caracterizan por tener un espesor comprendido entre 2 – 300 nm. [1].

Si consideramos una película muy delgada de una sustancia, tenemos una situación en la cual una superficie encierra a la otra, teniendo influencia decisiva en las propiedades físicas y procesos de la sustancia, la cual difiere, por lo tanto de una manera más profunda en un material del seno.

Debido a las propiedades eléctricas que presentan las películas delgadas, han sido estudiadas especialmente para el caso de conductores y superconductores. Estas aplicaciones han tenido un avance extraordinario en los últimos años.

Los descubrimientos en electrónica durante la segunda guerra mundial generaron la disminución en las dimensiones de los equipos electrónicos. Esto fue estimulado también por la investigación espacial que demandaba equipos radioelectrónicos más sofisticados y compactos, así como la necesidad de instrumentos electrónicos más eficientes y de menor tamaño que pudieran ser colocados en las superficies de los cuerpos del hombre y animales para la medición , estimulación y control de varios procesos vitales [2].

Un estímulo más amplio para el desarrollo de la miniaturización de los componentes electrónicos fue el desarrollo de las computadoras que mientras mas rápidas y eficientes son, las dimensiones de los componentes electrónicos deben ser más pequeñas.

La miniaturización se logró con el reemplazo de los elementos electrónicos clásicos (bulbos, resistores, capacitores) y por el uso de elementos semiconductores (como son los diodos, transistores etc.) en circuitos electrónicos integrados.

Un paso más hacia la microminiaturización fue la introducción de micromódulos, pequeños platos cerámicos en los cuales el elemento pasivo era prefabricado, principalmente en forma de películas delgadas, lo cual permitió la construcción de unidades funcionales de tamaño realmente compacto.

El rápido desarrollo de tecnología de películas delgadas, especialmente por depositación en vacío y evaporación de cátodo chispeante, así como la exigente necesidad de los requerimientos de las aplicaciones electrónicas, han estimulado el desarrollo de la física de las películas delgadas. Esto se ha realizado por la demanda de la industria para la producción de elementos más eficientes y de menor tamaño para la fabricación de componentes electrónicos [1,2].

*SECCIÓN V*  
*GENERALIDADES*

# CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

## 1.1 CRISTAL

Un cristal se define como un arreglo periódico tridimensional de átomos o iones, puede estar formado por más de un elemento químico (NaCl) o por un solo tipo de átomos como en los metales.

Los sólidos cristalinos presentan enlaces:

-iónicos: formados por iones de elementos de electronegatividad muy distinta, enlaces fuertes no direccionales

-covalentes: En los cuales se comparten electrones, son enlaces direccionales débiles.

-metálicos

## 1.2 CELDA UNITARIA

Es la unidad más pequeña de cristal que se repite en todas direcciones. Los sistemas cristalinos se caracterizan por los parámetros de red, definidos por tres distancias  $a$ ,  $b$  y  $c$  y tres ángulos, alfa, beta y gamma ( $\alpha, \beta, \gamma$ ).

Se clasifican en siete sistemas cristalinos que son:

Tabla 1.1 Clasificación de los siete sistemas cristalinos

Sistema	Numero de redes en el sistema	Símbolos de la red	Restricciones en los ejes y ángulos de la redes convencionales
triclinico	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómico	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Y cuatro celdas unitarias: primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en las caras (F) y centrada en las bases (C).

Al combinar los cuatro tipos de celda con los siete sistemas cristalinos, se obtienen catorce celdas de Bravais. Al combinar los posibles elementos de simetría con estas redes, resultan 230 grupos espaciales tridimensional [3].

### 1.3. ESTRUCTURA TIPO GRANATE

Los granates son una gran familia de óxidos complejos, algunos de los cuales son importantes materiales ferromagnéticos<sup>1</sup>. Tienen la fórmula general  $A_3B_2X_5O_{12}$  donde A es un ion grande con un radio de aproximadamente 1 Å y con un número de coordinación de ocho en un arreglo cúbico, en tanto B y X son iones pequeños que ocupan sitios octaédricos y tetraédricos, (NC = 4 y 6) respectivamente.

Los granates con propiedades magnéticas interesantes tienen A = Y o elementos de tierras raras p.e. Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; B, X = Fe<sup>3+</sup>. Uno de los más importantes es el óxido de ytrio y hierro (YIG)<sup>2</sup>,  $Y_3Fe_5O_{12}$  (ver figura 1.1).

Los datos cristalográficos para YIG se muestran en la tabla 1.2.:

Grupo espacial: 1a3d, No 230, cúbico centrado en el cuerpo (bcc).

Tabla 1.2 Datos cristalográficos para YIG.

Átomo	Posición	Coordenadas fraccionales
Y	24c	1/8, 0, 1/4
Fe(1)	24d	3/8, 0, 1/4
Fe(2)	16 a	0, 0, 0
O	96h	u, v, w; u=-0.0275, v=0.0572, w=0.1495
Números de coordinación:		
Y	24c CN = 8	Arreglo cúbico
Fe(1)	24d CN = 4	Tetrahedro
Fe(2)	16 a CN = 6	Octahedro
O	96h CN = 4	Arreglo tetraédrico, 2Y <sup>3+</sup> , 1Fe <sup>3+(1)</sup> , 1Fe <sup>3+(2)</sup>

<sup>1</sup> Ver sección 1.7.

<sup>2</sup> Siglas para Ytrium Iron Garnet.

El ion más grande A ocupa ocho cavidades de la coordinada dentro de esta armazón.

La estructura de YIG es de tipo granate, esta estructura es de gran interés en la física de estado sólido. Muchos cientos de compuestos sintéticos y minerales tienen esta estructura. Los granates son estructuras ferromagnéticas que presentan como fórmula general  $M_3Fe_5O_{12}$  donde M es un ion de un metal trivalente y el Fe es el ion trivalente férrico [4,5].

El YIG y los granates de tierras raras son todos ferromagnéticos con un intervalo de temperaturas de Curie ( $T_c$ )<sup>3</sup> entre los 548 - 578 °K. Un ejemplo es el granate de Hierro e Ytrio el cual tiene como fórmula  $Y_3Fe_5O_{12}$  conocido más comúnmente como YIG , la celda unitaria se muestra en la figura 1.1 y la estructura representada en forma de poliedros de coordinación se muestra en la figura 1.2 .

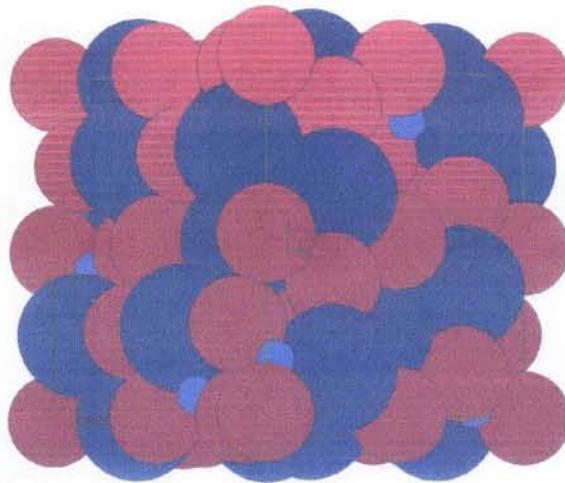


Figura 1.1 Estructura de  $Y_3Fe_5O_{12}$

<sup>3</sup> Es la temperatura por encima de la cual un material ferromagnético se comporta como diamagnético [10].

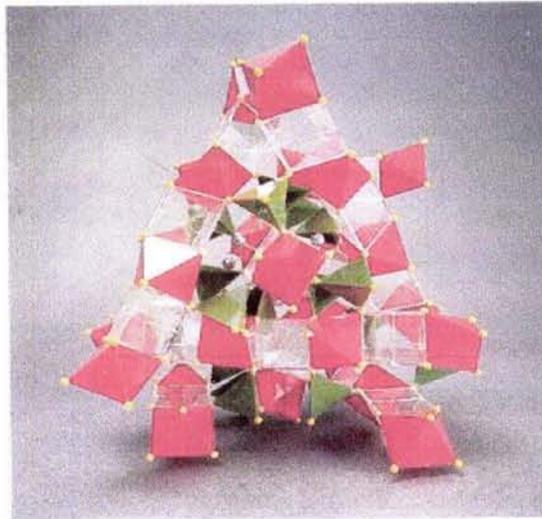


Figura 1.2 Representación en poliedros de  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG)

Los espectros de resonancia magnética para estos granates se caracterizan por presentar bandas muy estrechas. En los granates paramagnéticos los iones trivalentes suelen ser elementos de tierras raras [4].

#### 1.4. ESTRUCTURA TIPO ESPINELA

Es el material cerámico<sup>4</sup> con propiedades magnéticas más usado, la estructura de espinela utiliza como compuesto representativo el  $MgAl_2O_4$ , es una estructura cristalina cúbica centrada en caras. Cuando el Al se substituye por Fe y el ion divalente  $Mg^{2+}$  se reemplaza por  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , se genera una serie de compuestos llamados ferritas.

La celda unitaria de la estructura de la espinela consiste en ocho fórmulas unidad ( $8 MgAl_2O_4$ ) [6].

<sup>4</sup> Los materiales cerámicos son compuestos inorgánicos no metálicos, en su mayoría óxidos, aunque también se emplean carburos, nitruros, boruros y siliciuros[3]

Esta estructura exhibe dos posibles arreglos, el de espinela normal, cuando los iones divalentes presentan número de coordinación 4 y los trivalentes número de coordinación 6; y espinela inversa cuando los iones divalentes presentan número de coordinación 6 y los trivalentes números de coordinación 4.

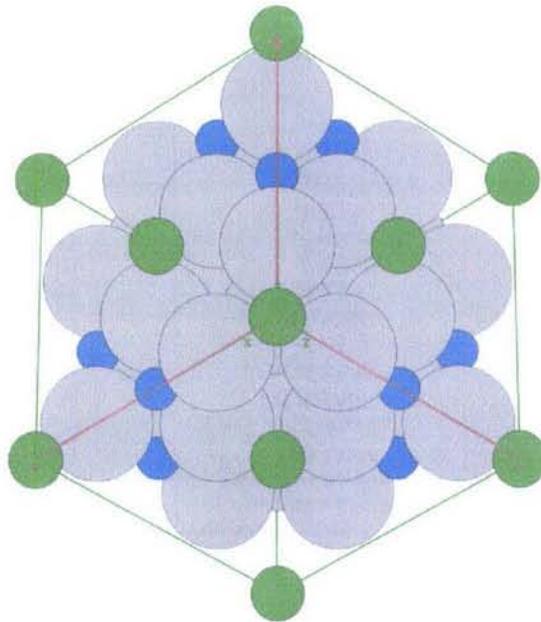


Figura 1.3 Celda unitaria de la estructura de tipo espinela

Los límites del radio del catión son aproximadamente 0.4-0.9 Å. Las espinelas más importantes desde el punto de vista magnético son las formadas por óxidos de metales de transición con cargas 2-3 [7].

## 1.5. DEFECTOS CRISTALINOS

Un cristal se define como un arreglo periódico tridimensional de átomos o iones. Los cristales perfectos sólo son posibles a temperaturas aproximadas al cero absoluto, a una temperatura real los cristales son imperfectos. Un cristal perfecto se construye mediante una repetición infinita regular de celdas unitarias idénticas en el espacio.

En algunos cristales, el número de defectos presentes pueden ser muy pequeños  $\ll 1\%$ , como, por ejemplo, en diamantes de alta pureza o cristales de cuarzo. En otros cristales, las concentraciones de defectos son mucho mayores, mas del uno por ciento. Los cristales son invariablemente imperfectos porque la presencia de defectos hasta una cierta concentración lleva a una reducción de la energía libre de red [8].

### 1.5.1. TIPO DE DEFECTOS

Varios esquemas se han propuesto para la clasificación de defectos, cada uno de los cuales es utilizado y ninguno es enteramente satisfactorio.

Los defectos pueden ser en general divididos en dos grupos: defectos estequiométricos en los cuales la composición del cristal es inalterada en la presencia de los defectos, y defectos no estequiométricos los cuales son una consecuencia de un cambio en la composición del cristal. Dos de los defectos mas importantes son; Schottky y Frenkel [8,9].

### 1.5.2. DEFECTOS SCHOTTKY

El defecto Schottky es un defecto estequiométrico en un cristal iónico. Es un par de sitios vacíos, un anion vacío y un cation vacío. Para compensar los sitios vacíos debe haber dos átomos extra en la superficie del cristal por cada defecto Schottky. Es decir un número igual de defectos aniónicos y cationicos para guardar la electroneutralidad.

Los sitios vacíos pueden ser distribuidos al azar en el cristal o pueden ser asociados en pares o conjuntos más grandes. La razón del porqué estas tienden a asociarse es por que los sitios vacíos llevan una carga efectiva y por lo tanto, son atraídos hacia los sitios vacíos con carga opuesta.

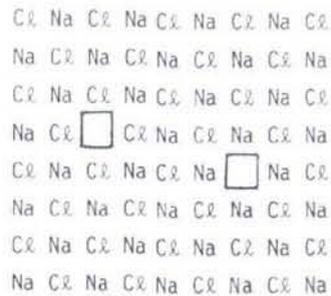


Figura 1.4 Representación del defecto de Schottky

### 1.5.3. DEFECTOS FRENKEL

Este es otro defecto estequiométrico que involucra el desplazamiento de un átomo en el sitio de intersección que esta normalmente vacío, el cloruro de plata el cual tiene la estructura de cloruro de sodio tiene predominantemente este defecto.

En este defecto se introduce un ion de la misma naturaleza, que ocupa un sitio con número de coordinación 8 [4,8,9].

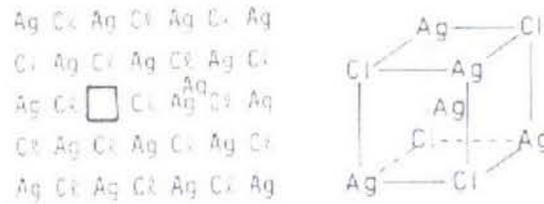


Figura 1.5 Representación del defecto Frenkel en AgCl

## 1.6. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS MATERIALES

Magnetismo es una de las fuerzas fundamentales de la naturaleza. Las fuerzas magnéticas son producidas por el movimiento de partículas cargadas, como por ejemplo electrones, lo que indica la estrecha relación entre la electricidad y el magnetismo. El marco teórico que une a ambas fuerzas se denomina teoría electromagnética. La manifestación más conocida del magnetismo es la fuerza de atracción o repulsión que actúa entre los materiales magnéticos como el hierro. Sin embargo, en toda la materia se pueden observar efectos más sutiles del magnetismo. Recientemente, estos efectos han proporcionado información importante para comprender la estructura atómica de la materia [10].

### 1.6.1. MAGNETISMO Y LA TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA

Estudios realizados actualmente se centran cada vez más en la comprensión del origen atómico y molecular de las propiedades magnéticas de la materia.

Se ha demostrado cuantitativamente por qué el magnetismo aparece en los elementos de transición, como el hierro, en los lantánidos o en compuestos que incluyen estos elementos. Se demostró que los electrones tienen espín y se comportan como pequeños imanes con un momento magnético definido.

Los campos magnéticos suelen representarse mediante líneas de campo magnético o líneas de fuerza. En cualquier punto, la dirección del campo magnético es igual a la dirección de la tangente a las líneas de fuerza, y la intensidad del campo es inversamente proporcional al espacio entre las líneas. En el caso de una barra imantada, las líneas de fuerza salen de un extremo y se curvan para llegar al otro extremo; estas líneas pueden considerarse como ciclos cerrados, con una parte del bucle dentro del imán y otra fuera.

En los extremos del imán, donde las líneas de fuerza están más próximas, el campo magnético es más intenso. Los campos magnéticos influyen sobre los materiales magnéticos y sobre las partículas cargadas en movimiento. En términos generales, cuando una partícula cargada se desplaza a través de un campo magnético, experimenta una fuerza que forma ángulos rectos con la velocidad de la partícula y con la dirección del campo. Como la fuerza siempre es perpendicular a la velocidad, las partículas cargadas se mueven en trayectorias curvas [10,11].

### 1.6.2. CLASIFICACIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICOS

Sí una sustancia se coloca dentro de un campo magnético externo  $H$ , el campo magnético que aparece en el material se conoce como inducción magnética  $B$  y está dada por  $H$  más la contribución de la propia muestra, es decir

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1.1)$$

Donde  $M$  es la magnetización del material y se define como el momento magnético por unidad de volumen de la sustancia y  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío .

Los momentos magnéticos están dados por las propiedades magnéticas de electrones no apareados; son debidas a dos causas: el espín del electrón y su movimiento orbital alrededor del núcleo. El primero es el mas importante. El resultado de su momento de espín,  $\mu_s$ , es 1.73 magnetones de Bohr (BM), donde el magnetón de Bohr se define como

$$1BM = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (1.2)$$

donde:

e = carga del electrón.

h = constante de Planck.

m = masa del electrón.

c = velocidad de la luz.

Para un solo electrón desapareado el momento de espín  $\mu_s = 1.73$  BM.

Para átomos o iones que tienen más de un electrón desapareado, el momento de espín global puede ser calculado de la siguiente manera:

$$\mu_s = g\sqrt{s(s+1)} \quad (1.3)$$

donde S es la suma del número cuántico de espín de cada electrón (para un solo electrón desapareado  $s=1/2$ ) y g es la proporción de giro magnético  $\sim 2.00$ . Por ejemplo, el  $\text{Fe}^{3+}$ , contiene cinco electrones desapareados 3d,  $S = 5/2$  y  $\mu_s = 5.92$  BM.

El movimiento de un electrón alrededor del núcleo puede, en unos materiales, dar lugar a un momento orbital que contribuye con al momento magnético global. En estos casos:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (1.4)$$

Donde L es el número cuántico del momento angular orbital para el ion. Las dos últimas ecuaciones son aplicables para átomos o iones libres, en la práctica, en materiales sólidos, la última ecuación no es aplicable porque el momento orbital angular esta parcial o totalmente nulo.

Para un ion que posee  $n$  electrones desapareados el momento magnético esta dado por  $n\mu_B$ . Este método es cuantificado por una ecuación simple.

$$\mu = gS \quad (1.5)$$

Donde  $g \approx 2.00$  y  $S$ , el estado de espín del ion es igual a  $n/2$ .

La susceptibilidad magnética está dada por:

$$\chi = M / H \quad (1.6)$$

Los comportamientos magnéticos se diferencian por los diferentes valores que presenta la susceptibilidad magnética.

El comportamiento de la susceptibilidad magnética de las diferentes clases de materiales magnéticos es función de la temperatura. Las sustancias paramagnéticas obedecen la ley simple de Curie especialmente a altas temperaturas, esta ley enuncia que la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura.

$$\chi = C / T \quad (1.7)$$

Los materiales diamagnéticos se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética negativa muy pequeña . Esto es así, porque al aplicar un campo magnético externo, los momentos magnéticos atómicos varían oponiéndose al campo magnético, es decir debilitando la acción del campo aplicado. En la actualidad se sabe que esta propiedad se debe a las corrientes eléctricas inducidas en los átomos y moléculas individuales. Muchos materiales son diamagnéticos; los que presentan un diamagnetismo más intenso son el bismuto metálico y las moléculas orgánicas que, como el benceno, tienen una estructura cíclica que permite que las corrientes eléctricas se establezcan con facilidad otro elemento que presenta esta propiedad es el ytrio .

Las sustancias paramagnéticas tienen una susceptibilidad positiva aunque pequeña lo cual se debe a la presencia de átomos (o iones) con momentos de dipolo magnético permanente. Estos dipolos interactúan solo débilmente entre si y se orientan al azar si no hay campo magnético externo[12].

El comportamiento paramagnético se produce cuando el campo magnético aplicado alinea todos los momentos magnéticos ya existentes en los átomos o moléculas individuales que componen el material. Esto produce un momento magnético global que se suma al campo magnético. Los materiales paramagnéticos suelen contener elementos de transición o lantánidos los cuales presentan electrones desapareados.

El paramagnetismo en sustancias no metálicas suele caracterizarse por una dependencia de la temperatura, la intensidad del momento magnético inducido varía inversamente con la temperatura. Esto se debe a que al ir aumentando la temperatura, cada vez resulta más difícil alinear los momentos magnéticos de los átomos individuales en la dirección del campo magnético[10].

Ciertas sustancias cristalinas, cuyos constituyentes atómicos tienen dipolos magnéticos permanentes muestran efectos magnéticos cooperativos que reciben el nombre de ferromagnetismo. Las sustancias ferromagnéticas son las que, como en el hierro, mantienen un momento magnético incluso cuando el campo magnético externo se hace nulo. Este efecto se debe a una fuerte interacción entre los momentos magnéticos de los átomos o electrones individuales de la sustancia magnética, que los hace alinearse de forma paralela entre sí, sin embargo este acoplamiento magnético no es infinito . En circunstancias normales, los materiales ferromagnéticos están divididos en regiones llamadas dominios; en cada dominio, los momentos magnéticos atómicos están alineados en paralelo, en este caso la susceptibilidad magnética es:

$$\chi = \frac{C_c}{T - T_c} \quad (1.8)$$

Los momentos de dominios diferentes no apuntan necesariamente en la misma dirección. Aunque un trozo de hierro normal puede no tener un momento magnético total, puede inducirse su magnetización colocándolo en un campo magnético, que alinea los momentos de todos los dominios. La energía empleada en la reorientación de los dominios desde el estado magnetizado hasta el estado desmagnetizado se manifiesta en un desfaseamiento de la respuesta al campo magnético aplicado, conocido como histéresis<sup>5</sup> [13,14].

---

<sup>5</sup> Ver sección 1.7

En los materiales antiferromagnéticos los espines se disponen antiparalelamente con un momento resultante cero por debajo de la temperatura de Neel<sup>6</sup>.

La susceptibilidad de un antiferromagnético es:

$$\chi = C / T + T_N \quad (1.9)$$

donde  $T_N$  es la temperatura de Neel.

En función de la susceptibilidad magnética los materiales se pueden definir como:

- El material se denomina paramagnético si  $\chi_m > 0$ .
  - El material se denomina diamagnético si  $\chi_m < 0$ .
  - Si  $\chi_m \gg 1$  el material es ferromagnético.
- Diamagnéticos reducen su campo de inducción
  - Paramagnéticos lo incrementan
  - Ferromagnéticos lo incrementan en gran escala

Paramagnéticos	Ley de Curie	$\chi = C / T$	(1.7)
Ferromagnéticos	Ley de Curie-Weiss	$\left\{ \begin{array}{l} \chi = C / T - T_C \\ \chi = C / T + T_N \end{array} \right.$	(1.8)
Antiferromagnético			(1.9)

Las variaciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se muestran en la figura 1.6, y las características de los diferentes tipos de magnetismo se muestran en la tabla 1.3.

<sup>6</sup> Temperatura de Neel. Es la temperatura por encima de la cual un material antiferromagnético se comporta como paramagnético [34].

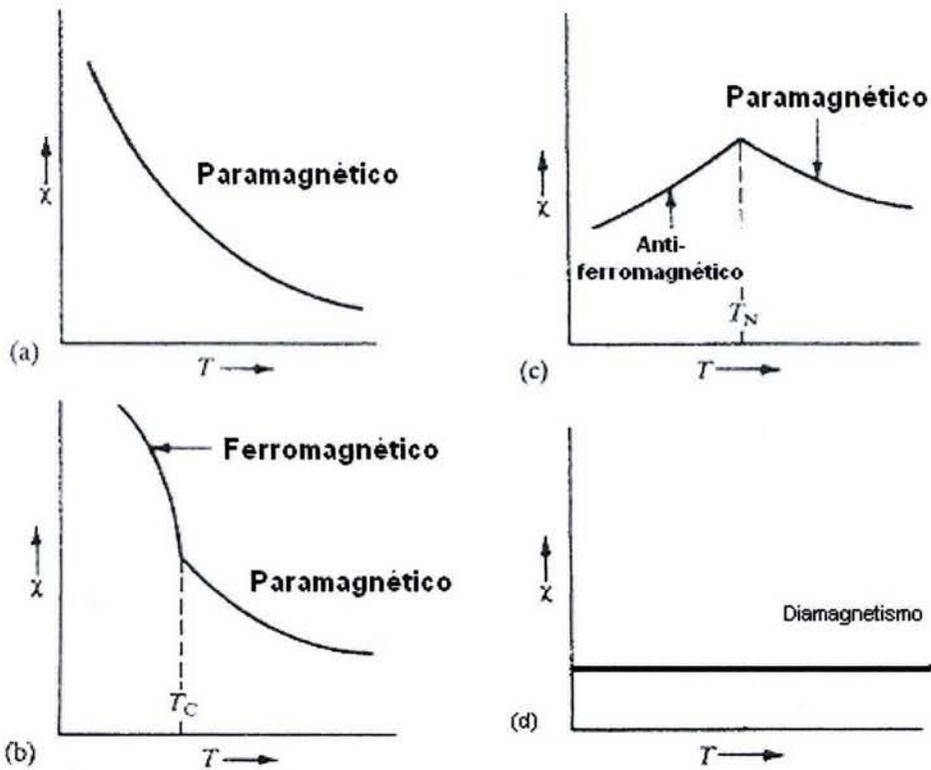


Figura 1.6 Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para (a) sustancias paramagnéticas, (b) ferromagnéticas, (c) antiferromagnéticas (d) diamagnéticas.

Tabla 1.3 Características de los tipos de magnetismo

Tipo	Signo de $\chi$	Valor típico de $\chi$ (SI)	Dependencia de $\chi$ en función de H	Cambio de $\chi$ en función de la temperatura
Diamagnetismo	-	$-(1-600) \times 10^{-5}$	Independiente	Ninguno
Paramagnetismo	+	0-0.1	Independiente	Decrece
Ferromagnetismo	+	$0.1-10^7$	Dependiente	Decrece
Antiferromagnetismo	+	0-0.1	Puede ser dependiente	Incrementa

Un cuerpo ferromagnético posee un momento ferromagnético espontáneo incluso en ausencia de campo magnético. El momento magnético espontáneo sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular. El orden no es necesariamente simple; todas las disposiciones que se muestran a continuación, excepto el antiferromagnetismo simple tienen un momento magnético espontáneo llamado generalmente de saturación [15].

#### 1.6.4. GRANATES DE HIERRO

Los granates de hierro tienen estructura cúbica, son ferromagnéticos, y su fórmula general es  $M_3Fe_5O_{12}$ , donde M es un ion de un metal trivalente y el Fe es el ion trivalente férrico. Un ejemplo es el granate de hierro e ytrio,  $Y_3Fe_5O_{12}$ , conocido como YIG.

La imanación resultante del YIG es debida a dos redes de iones de  $Fe^{3+}$  imanadas en sentido opuesto. En el cero absoluto, cada ion férrico contribuye con  $\pm 5\mu\beta$  a la imanación, pero en cada fórmula unidad de tres iones  $Fe^{3+}$  que ocupan los llamados sitios d, están imanados en un sentido y los dos iones  $Fe^{3+}$  en los sitios a, lo están en sentido contrario dando un resultado de  $5\mu\beta$  por fórmula unidad. La temperatura de Curie observada, es de 559 °K, del YIG.

Los únicos iones magnéticos de este granate (YIG) son los iones férricos cuya interacción con las deformaciones de la red es muy débil. En resonancia magnética nuclear estos granates están caracterizados por picos muy estrechos. En los granates de hierro de tierras raras, los iones  $M^{3+}$  son iones de tierras raras trivalentes paramagnéticos. Los iones de las tierras raras ocupan sitios caracterizados por c; la imanación  $M_s$  de los iones de la red c es opuesta a la imanación resultante de los iones férricos de los sitios a+d.

A bajas temperaturas el momento resultante de los tres iones de las tierras raras de la molécula puede dominar al de los iones hierro  $\text{Fe}^{3+}$ ; pero como los acoplamientos c-a y c-d son débiles, la red de iones de las tierras raras pierden imanación rápidamente cuando crece la temperatura. El momento total puede pasar por cero e incrementarse después de que el momento del  $\text{Fe}^{3+}$  comienza a dominar.

### 1.6.3. ORDEN FERROMAGNÉTICO

En muchos cristales ferromagnéticos la imanación de saturación a 0 °K no corresponde a la alineación paralela de los momentos magnéticos de los iones paramagnéticos que los constituyen, incluso en cristales en los que hay plena evidencia de que los iones paramagnéticos poseen individualmente momentos magnéticos normales. El ejemplo más familiar es la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

El orden de los espines en un cuerpo ferromagnético se muestra a continuación en la figura 1.7:

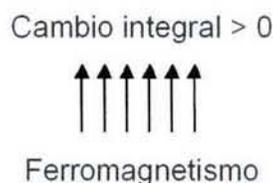


Figura 1.7 Orden de los espines en un cuerpo ferromagnético.

Los iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se encuentran en un estado de espín  $S = 5/2$  y un momento orbital nulo. Cada ion contribuye con  $5\mu\beta$  al momento de saturación. Los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) tienen un espín 2 y contribuyen con  $4\mu\beta$  aparte de toda contribución residual debida al momento orbital. Así el momento magnético efectivo en magnetones de Bohr por cada molécula  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  debería ser  $2 \times 5 + 4 = 14$  si todos los espines son paralelos.

El término ferromagnetismo se utilizó originalmente para describir el orden de los espines ferromagnéticos de las ferritas y por extensión a la mayoría de las sustancias en las que algunos iones tienen un momento antiparalelo al de otros iones.[16].

### 1.6.5. ORDEN ANTIFERROMAGNÉTICO

Se conocen casos en los que los momentos magnéticos interactúan de tal forma que les resulta energéticamente favorable alinearse entre sí en sentido antiparalelo; estos materiales se llaman antiferromagnéticos. Existe una temperatura análoga al punto de Curie, llamada temperatura de Néel, por encima de la cual desaparece el orden antiferromagnético.

En un antiferromagnético los espines se disponen antiparalelamente con un momento resultante cero por debajo de la temperatura de Neel. La susceptibilidad de un antiferromagnético no se hace infinita a  $T = T_N$ .

Un material antiferromagnético es un caso especial de un ferromagnético para el que las dos subredes A y B tienen la misma imanación de saturación.

La figura 1.8 muestra el orden de los espines en un cuerpo antiferromagnético.

Cambio integral  $< 0$



Antiferromagnetismo

Figura 1.8 Muestra el orden de los espines en un cuerpo antiferromagnético

### 1.6.6. DOMINIOS MAGNÉTICOS

Se ha confirmado experimentalmente, que en un material ferromagnético aparecen dominios pequeños, cuyas dimensiones lineales van de unas cuantas micras a aproximadamente 1 mm. Estos dominios, que contienen cerca de  $10^{15}$  átomos, están totalmente magnetizados, en el sentido de que contienen dipolos magnéticos alineados como resultado de los electrones giratorios, incluso en ausencia de campo magnético aplicado.

La teoría cuántica establece la existencia de poderosas fuerzas de acoplamiento entre los momentos bipolares magnéticos de los átomos de un dominio, manteniendo los momentos bipolares en paralelo. Entre dominios adyacentes hay una región de transición de unos 100 átomos de espesor, llamada pared de dominio. En un estado no magnetizado los momentos magnéticos de los dominios adyacentes de un material tienen direcciones diferentes, como se ilustra en la figura 1.9. Si se contempla como un todo, la naturaleza aleatoria de las orientaciones en los diversos dominios no produce una magnetización neta.

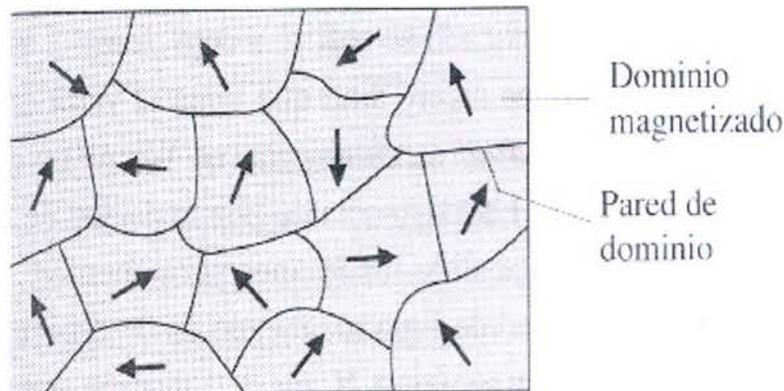


Figura 1.9 Momentos magnéticos de los dominios adyacentes de un material en estado no magnetizado

Cuando se aplica un campo magnético externo a un material ferromagnético las paredes de aquellos dominios que tienen momentos magnéticos alineados con el campo aplicado se mueven de manera tal que los volúmenes de estos dominios crecen a expensas de los otros dominios. Como resultado, aumenta la densidad de flujo magnético [12].

### **1.6.7. DOMINIOS FERROMAGNÉTICOS**

A temperaturas netamente inferiores al punto de Curie, los momentos magnéticos electrónicos de un cuerpo ferromagnético están todos, a escala atómica, prácticamente alineados. Sin embargo, a la escala de la muestra, el momento magnético puede ser inferior al momento de saturación y puede ser necesario aplicar un campo magnético exterior para saturar la muestra. Lo dicho es válido tanto para monocristales como para muestras policristalinas.

También se forman igualmente dominios en los materiales antiferromagnéticos, ferroeléctricos, antiferroeléctricos, ferroelásticos y superconductores.

El momento magnético de la muestra sometida a la acción de un campo magnético aplicado, tiene lugar por dos procesos diferentes: (1) en campos débiles aplicados, el volumen de los dominios, que están favorablemente orientados con respecto al campo, crece a expensas de los que lo están desfavorablemente orientados; (2) en campos intensos aplicados la imanación gira, tratando de ponerse en la dirección del campo. La estructura de los dominios afecta las propiedades de los materiales ferromagnéticos.

### 1.6.8. REGIÓN DE TRANSICIÓN ENTRE DOMINIOS

Una pared de BLOCH en un cristal es la capa de transición que separa dos regiones adyacentes (dominios), imanados en direcciones diferentes. La variación completa de la dirección del espín entre los dominios no ocurre por un salto discontinuo a través de un solo plano atómico, sino que tiene lugar en forma gradual sobre un gran número de planos atómicos. La energía de canje es menor cuando la variación se reparte sobre un gran número de espines [17].

### 1.7 HISTÉRESIS

Cuando sobre un material ferromagnético, por ejemplo hierro, sobre el cual ha estado actuando un campo magnético externo y, cesa la aplicación de éste, el material no anula completamente su magnetismo, sino que permanece un cierto magnetismo residual.

Para desimantarlo será precisa la aplicación de un campo contrario al inicial. Este fenómeno se llama histéresis magnética, que quiere decir, inercia o retardo. Los materiales tienen una cierta inercia a cambiar su campo magnético.

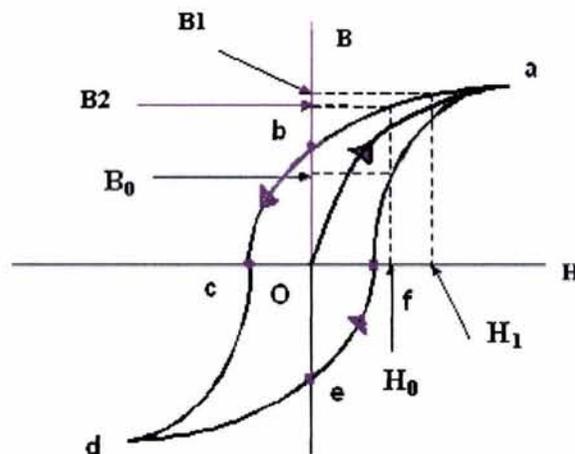


Figura 1.10 Ciclo de Histéresis

La figura 1.10 representa el llamado ciclo de histéresis (también lazo o ciclo de histéresis) de un determinado material magnético. Se supone que una bobina crea sobre dicho material magnético una intensidad de campo  $H$ , el cual induce en ese material magnético una inducción (valga la redundancia) de valor  $B$ . como se muestra en la curva desde el punto  $O$  al punto  $a$  en la figura 1.10. Así a una intensidad de campo  $H_0$  le corresponderá una inducción de valor  $B_0$ .

Si ahora aumenta  $H$  (aumentando la corriente que circula por la bobina) hasta un valor  $H_1$ ,  $B$  también aumentará hasta  $B_1$ . Los dominios se alinean más hasta que todos están casi alineados en el punto  $a$ . (Ver figura 1.10). En este caso el núcleo de hierro se acerca a la saturación, que es la condición en que todos los dominios en el hierro están alineados Pero si ahora restituimos  $H$  a su valor inicial  $H_0$ ,  $B$  no vuelve a  $B_0$ , sino que toma un valor diferente  $B_2$ . La curva  $B$  en función  $H$  sigue ahora la trayectoria  $a$ - $b$  indicada en la figura 1.10.

Si la corriente en la bobina se invierte de modo que la dirección del campo magnético externo se invierte, los dominios se reorientan hasta que la muestra está otra vez desmagnetizada en el punto  $c$ , donde  $B = 0$ . Un aumento en la corriente inversa provoca que el hierro se magnetice en la dirección opuesta, acercándose a la saturación en el punto  $d$  en la figura 1.10. Una secuencia similar de acontecimientos ocurre cuando la corriente se reduce a cero y luego se aumenta en la dirección (positiva) original. En esta caso la curva sigue la trayectoria  $d$ - $e$ - $f$ . Si la corriente se incrementa lo suficiente, la curva de magnetización regresa al punto  $a$ , donde la muestra tiene otra vez su magnetización máxima.

Los puntos a y d representa la saturación del núcleo magnético. Una vez saturado el núcleo,  $B$  no puede aumentar por mucho que lo haga  $H$ .

Cada material tiene su propia curva de histéresis característica. Hay veces en que interesa acentuar la histéresis, como ocurre en los núcleos de las memorias magnéticas, por lo que las ferritas presentan un ciclo de histéresis como se muestra en la figura 1.11.

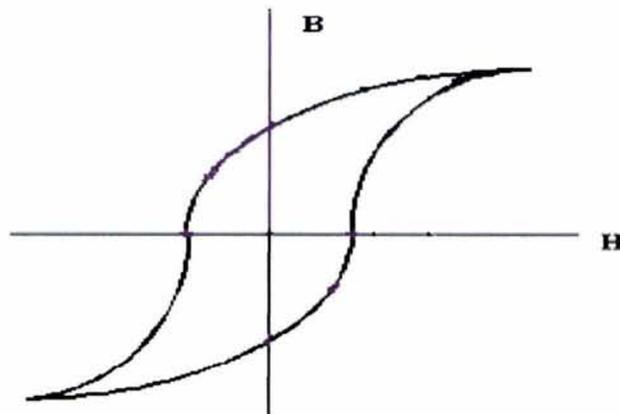


Figura 1.11 Ciclo de histéresis de las ferritas.

Otras veces por el contrario, como ocurre en la mayoría de las máquinas eléctricas (transformadores, motores, generadores), se requiere un núcleo cuyo ciclo de histéresis sea lo más estrecho posible ( el camino "de ida" coincida con el camino "de vuelta") y lo más alargado posible (difícilmente saturable), como el de la figura 1.12

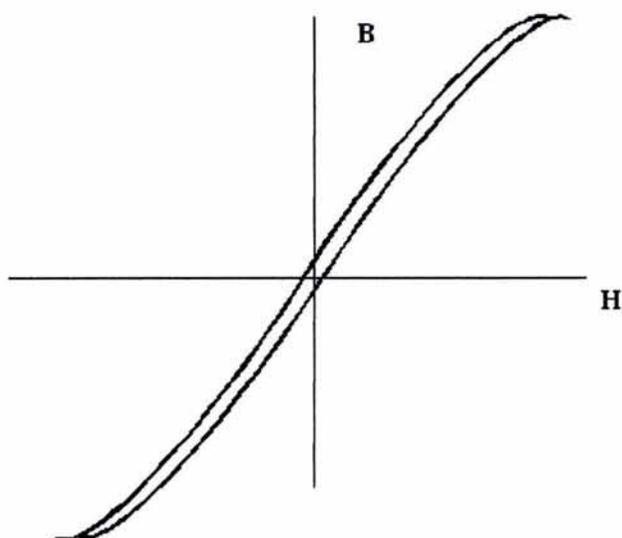


Figura 1.12 Ciclo de histéresis para la mayoría de las maquinas eléctricas.

En efecto se invierte una potencia exclusivamente en magnetizar el núcleo, esta potencia no tiene ninguna otra aplicación práctica, por lo que se puede hablar de potencia perdida en imantación del núcleo y, efectivamente, se consideran las llamadas pérdidas por histéresis. Las cuales resultan ser directamente proporcionales al área del lazo de histéresis, se requiere pues que esta área sea lo menor posible [12,13].

### 1.8 COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DE SISTEMAS MAGNÉTICOS

La descripción termodinámica de los sistemas magnéticos queda fuera de los alcances de este trabajo, sin embargo consideramos conveniente describir el comportamiento termodinámico de un sistema ferromagnético por ser este comportamiento el que presenta el compuesto cerámico sintetizado en este trabajo de tesis.

### 1.8.1 ESTADO CRÍTICO

Las fases líquido vapor de una sustancia pueden coexistir en equilibrio a temperatura y presión constantes dentro de un amplio intervalo de volúmenes desde  $v''$ , en el que todo es prácticamente líquido hasta  $v'''$ , en donde todo prácticamente es vapor. En el punto crítico, los dos volúmenes y por lo tanto las dos densidades coinciden. El punto crítico es la posición límite a que tienden dos puntos situados sobre la horizontal y que se aproximan uno al otro. Por consiguiente, en el punto crítico, la isoterma crítica tienen una tangente horizontal, o sea,  $(\partial P / \partial v)_{T_c} = 0$  como se observa en la figura 1.13. Resulta evidente que la isoterma crítica debe tener un punto de inflexión en el punto crítico y, en consecuencia  $(\partial^2 P / \partial v^2)_{T_c} = 0$ .

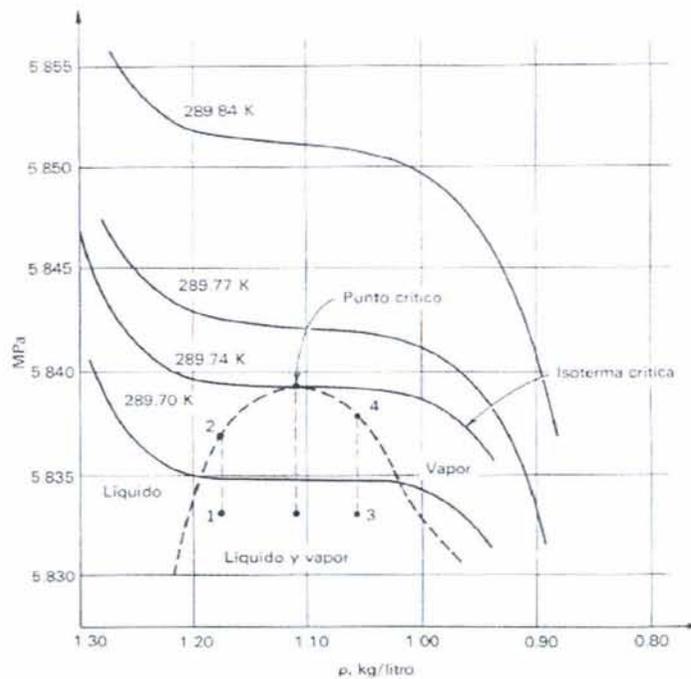


Figura 1.13 Isotermas en las proximidades del punto crítico

En todos los puntos situados dentro de la región de coexistencia de las fases líquido y vapor, incluido el punto crítico, las tres propiedades físicas  $C_p = T(\partial S/\partial T)_P$ ,  $\beta = (1/v)(\partial v/\partial T)_P$ , y  $k = -(1/v)(\partial v/\partial P)_T$  son infinitas. Por el contrario  $C_v$  es finito, de modo que  $\gamma = C_p/C_v$  es también infinito.

Existe un detallado formalismo matemático acerca de las funciones precisas que rigen el comportamiento de varios sistemas en las proximidades del punto crítico. Por esto se definen seis exponentes del punto crítico, designados por las letras del alfabeto griego  $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta$ , que constituyen la notación normalizada utilizada en la descripción asintótica de funciones singulares alrededor del punto crítico.

El coeficiente  $\alpha$  caracteriza el comportamiento del calor específico a volumen constante calculado a lo largo de la isocora crítica:

$$C_v = v_c \sim \varepsilon^{-\alpha}, \quad \varepsilon \rightarrow 0+, \quad (1.10)$$

Simbolizando por la magnitud  $\varepsilon \rightarrow 0+$  el hecho que la temperatura  $T$  se aproxima a la temperatura crítica  $T_c$  desde arriba. Igualmente se puede introducir un coeficiente análogo  $\alpha'$  que caracteriza el calor específico a volumen constante a temperaturas por debajo del punto crítico. Así,

$$C_v = v_c \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}, \quad \varepsilon \rightarrow 0-, \quad (1.11)$$

El exponente del punto crítico  $\beta$  caracteriza el comportamiento del parámetro de ordenación y es el exponente de la siguiente función asintótica:

$$\rho'' - \rho''' \sim (-\varepsilon)^{-\beta}, \quad \varepsilon \rightarrow 0-, \quad (1.12)$$

Desde luego, solo tiene significado por debajo del punto crítico, en la región donde  $\rho'' - \rho'''$  no es cero.

Los coeficientes  $\gamma$  y  $\gamma'$  caracterizan el comportamiento de la compresibilidad isotérmica. Igual que en el caso de calor específico a volumen constante, existe una diferencia en las funciones que describen  $k$  según que la temperatura crítica se alcance por arriba o por debajo.

En el primer caso,

$$K \sim \varepsilon^{-\gamma}, \quad \varepsilon \rightarrow 0+, \quad (1.13)$$

Y en el segundo caso,

$$K \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}, \quad \varepsilon \rightarrow 0-, \quad (1.14)$$

El último exponente  $\delta$  describe la propia isoterma crítica:

$$P - P_c \sim (\rho - \rho_c)^\delta, \quad \rho \rightarrow \rho_c, \quad (1.15)$$

En donde el parámetro  $\varepsilon = 0$  siempre. El exponente crítico  $\delta$  es una medida de la horizontalidad isoterma crítica en el punto crítico[18,19].

### 1.8.2 EXPONENTE DEL PUNTO CRÍTICO DE UN SISTEMA MAGNÉTICO

Otro sistema que puede ser analizado en términos de exponentes de punto crítico es un material ferromagnético. Una sustancia ferromagnética está caracterizada por una imanación permanente  $M$ , que no desaparece cuando la intensidad magnética  $H$  es nula. Cuando la temperatura se eleva hasta el punto de Curie  $T_c$ , la imanación es directamente proporcional a la intensidad magnética; esto es, la sustancia deja de ser ferromagnética y pasa a ser paramagnética. En la región por encima del punto de Curie, la dependencia de la razón  $M/H$  con la temperatura viene descrita por la ley de Curie-Weiss, que es una modificación de la ley de Curie.

$$\frac{M}{H} = \frac{C_c}{T - T_c}, \quad T > T_c, \quad (1.16)$$

Siendo  $C_c$  la constante de Curie que depende de las propiedades atómicas de la sustancia y, por tanto difiere para cada material.

En el punto  $T_c$  existe un valor de magnetización ( $M$ ) incluso en ausencia de campo magnético aplicado ( $H$ ), esta  $M$  es debida a la orientación de los dominios magnéticos del material, por lo que  $M/H$  es infinito. El punto de Curie señala el límite entre el comportamiento paramagnético a  $T_c > T$  y el comportamiento ferromagnético a  $T < T_c$ . La figura 1.14 muestra una superficie HMT, a temperaturas elevadas en comparación a  $T_c$  se cumple la ley de Curie y la isoterma viene dada por :

$$\frac{M}{H} = \frac{C_c}{T} \quad (1.17)$$

Al disminuir la temperatura hasta cerca de  $T_c$  el comportamiento de las isothermas queda descrito por la ley de Curie-Weiss. En la figura 1.14 se dibujan las proyecciones de la superficie HMT sobre los planos HM, HT y MT.

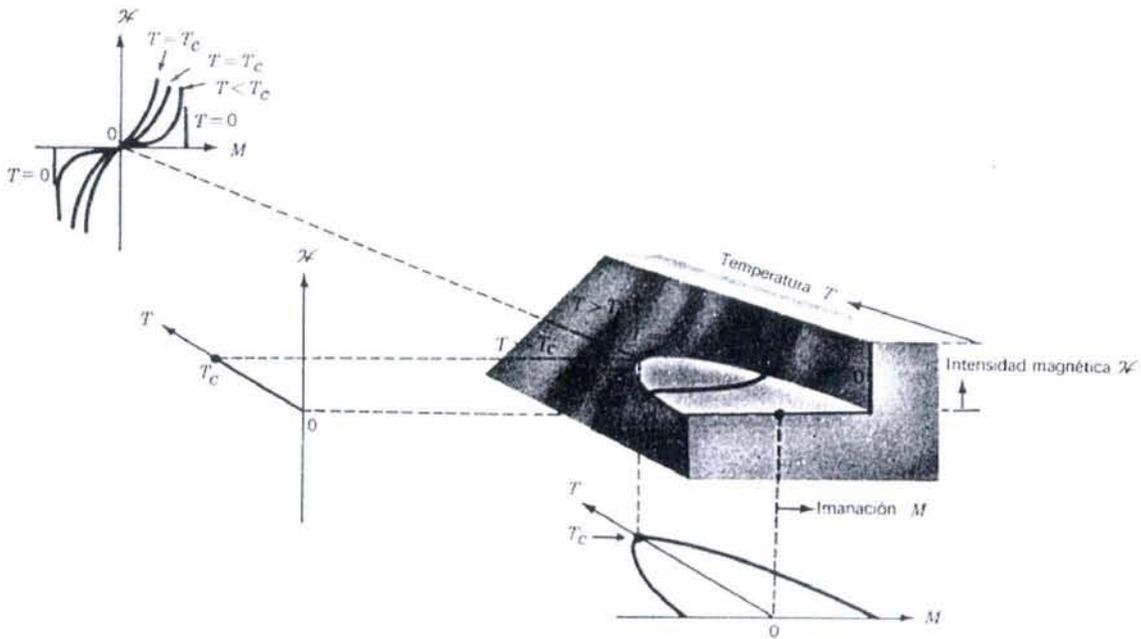


Figura 1.14 Proyección de HM, H.T y MT

Para un sistema magnético el parámetro de ordenación es la magnetización  $M$  a intensidad magnética nula  $H$ , y se puede definir la susceptibilidad diferencial isotérmica  $\chi'$  que es:

$$\chi' = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (1.18)$$

Finalmente, el calor específico a volumen a constante de un sistema fluido se sustituye por el calor específico a intensidad magnética constante.

Las tres funciones magnéticas calor específico, parámetro de ordenación y susceptibilidad diferencial, exhiben un comportamiento singular en la temperatura de Curie  $T_c$ , en consecuencia se definen seis exponentes del punto crítico, que son  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\delta$ , la tabla 1.4 resume los exponentes del punto crítico de un sistema magnético para ciertas sustancias magnéticas.[18,19,20]

Tabla 1.4 Resumen de exponentes del punto crítico para sistemas magnéticos

Exponente	Función	$\varepsilon$	H	M	Fe	Ni
$\alpha'$	$C_H = 0 \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$	<0	0	0	-0.10	-0.10
$\alpha$	$C_H = 0 \sim \varepsilon^{-\alpha}$	>0	0	0	-0.12	-0.10
$\beta$	$M \sim (-\varepsilon)^{\beta}$	<0	0	$\neq 0$	0.34	0.33
$\gamma'$	$\chi' \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$	<0	0	$\neq 0$	1.33	1.32
$\gamma$	$\chi' \sim \varepsilon^{-\gamma}$	>0	0	0	1.33	1.32
$\delta$	$H \sim  M ^{\delta}$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	-	4.2

# CAPÍTULO II MÉTODOS Y TÉCNICAS UTILIZADOS

## 2.1 MÉTODO DEL SOL-GEL

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un gel es un sol en el que las partículas suspendidas están sueltas, organizadas en una disposición dispersa, pero definida tridimensionalmente, dando cierta rigidez y elasticidad a la mezcla, como en la gelatina.

El proceso del sol-gel es un proceso versátil en solución para sintetizar materiales cerámicos cristalinos. En general, el proceso del sol-gel implica la transición de un sistema de un líquido "sol" (de una suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño suficientemente pequeño para permanecer en suspensión gracias al movimiento Browniano) en una fase sólida del gel.

Los materiales usados en la preparación del sol son generalmente sales inorgánicas de metal o compuestos orgánicos de metal tales como los alcóxidos. En un proceso típico de sol-gel, el precursor se sujeta a una serie de reacciones de la hidrólisis y polimerización para formar una suspensión coloidal, o a un sol; generalmente con el ácido o la base como catalizadores, forman partículas o racimos sólidos pequeños en un líquido (solvente orgánico o acuoso).

Las partículas o los racimos sólidos son tan pequeños (1~1,000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones son dominadas por van las fuerzas de Van der Waals y coulombica . La transformación posterior de estas fuerzas permite hacer los materiales de cerámica en diversas formas. Las películas finas se pueden producir en un pedazo del sustrato. Cuando el "sol" se coloca en un molde y se somete a tratamiento térmico, el "gel" se convierte en artículos de cerámica o de cristal densos. [21,22].

Ventajas:

- Control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores, y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas).
- La posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas.
- Otra importante innovación que aporta el procedimiento sol-gel es la de poder preparar a temperaturas bajas, materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

Aplicaciones

Los usos para los productos de Sol-Gel son numerosos. Una de las áreas de aplicación más grandes está para las capas y las películas finas usadas en componentes y dispositivos electrónicos, ópticos, y electroópticos, tales como sustratos, condensadores, dispositivos de memoria, detectores (IR) infrarrojos, y guías de onda. Las capas de antirreflejos también se utilizan para los usos automotores y arquitectónicos [23].

## 2.2 RECUBRIMIENTO GIRATORIO (SPIN COATING)

Las películas pueden ser depositadas por una gran variedad de técnicas que pueden clasificarse de acuerdo a la fase desde la cual son depositadas (fase sólida, fase líquida y la fase gaseosa).

La ruta en fase líquida generalmente involucra la disolución de un precursor soluble para la película deseada en un solvente conveniente y deposición sobre la superficie de un sustrato por "spin coating" para obtener una película uniforme seguido de un tratamiento térmico. Las rutas de la fase líquida tienen un número de ventajas sobre otras rutas de deposición. Una gran variedad de precursores son convenientes comparados con los de deposición química de vapor desde su solubilidad en un solvente particular es el principal requerimiento. Estructuras complejas de partículas pueden ser creadas en solución y entregadas a una superficie de control de micro estructuras de películas (como en la ruta sol-gel).

El aparato requerido para la deposición de películas es simple en relación con los requeridos para otros procesos como los de deposición química de vapor

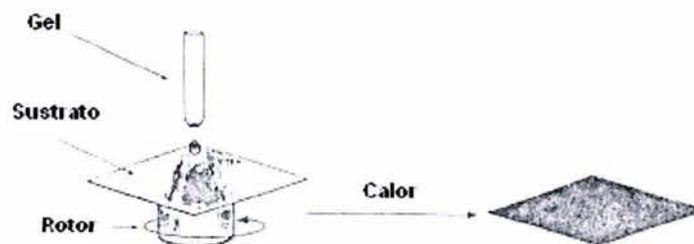


Figura 2.1 Esquema representativo de la deposición en fase líquida por recubrimiento giratorio.

El sustrato es colocado sobre el dispositivo de recubrimiento giratorio que lo hace girar entre 2000 y 5000 rpm, la sustancia a depositar se agrega a la superficie del sustrato por medio de una pipeta y se crea una película uniforme mediante las fuerzas centrífugas generadas por el giro del sustrato. Posteriormente la película se le da un tratamiento térmico obteniéndose así la fase cristalina [24,25].

### 2.3 MÉTODO DEL PRECURSOR

Se intenta mezclar los componentes a nivel atómico formando un sólido-precursor en el que los metales se encuentran ya en la estequiometría del sólido que pretendemos obtener. Se puede recurrir al método de disolución sólida precursora: partir de compuestos isoestructurales con un anión común, de modo que formen una serie continua de disoluciones sólidas.

Ventajas:

- Se evitan problemas de difusión y falta de homogeneidad del producto.
- El producto se obtiene a menor temperatura que por el método cerámico.  
Ejemplo: Titanato de Bario  $\text{BaTiO}_3$  [26,27]

## 2.4 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico puede ser definido como una medida física y química de las propiedades de los materiales en función de la temperatura. En la práctica el análisis térmico se utiliza para especificar ciertas propiedades únicamente.

Estas propiedades son Entalpía, Capacidad Calorífica, Coeficiente másico y el coeficiente térmico de expansión. Una medida del coeficiente térmico de expansión de una barra de metal es simplemente un ejemplo del análisis térmico, otro ejemplo es la medida del cambio de peso de los oxalatos o hidratos al ser descompuestos por el calor.

Los usos del análisis térmico en la ciencia del estado sólido son muchos y variados, estos incluyen el estudio de reacciones en estado sólido, descomposición térmica, transición de fase y la determinación de diagramas de fase.

Las dos principales técnicas de análisis térmico son la termogravimetría (TG), la cual registra los cambios de peso en función de la temperatura o el tiempo y el análisis térmico diferencial (DTA), el cual mide la diferencia de temperaturas  $\Delta T$ , entre una muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura; DTA por consiguiente detecta si hay absorción o desprendimiento de calor.



## 2.4.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Es una técnica en la cual la temperatura de una muestra es comparada con la de un material inerte de referencia durante un cambio de temperatura programado. La temperatura de la muestra y la de referencia puede ser la misma hasta un evento térmico.

En la figura 2.3 se muestra el ejemplo de un análisis térmico diferencial. La temperatura de la muestra y el material de referencia es monitoreado, el gráfico se mantiene lineal mientras no ocurra un evento térmico. Un incremento o decrecimiento rápido de la diferencia de temperatura muestra un cambio de fase o cambio en la estructura de la muestra.

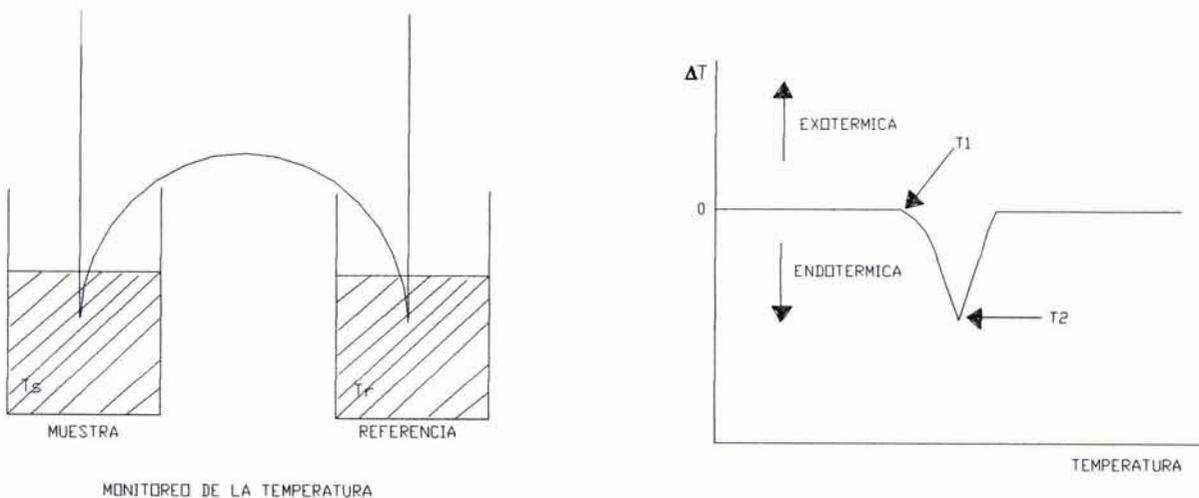


Figura 2.3 Esquema representativo de un análisis térmico diferencial.

En la figura 2.4. Se muestran algunos cambios reversibles e irreversibles que se pueden observar en un análisis térmico diferencial [4,28,29].

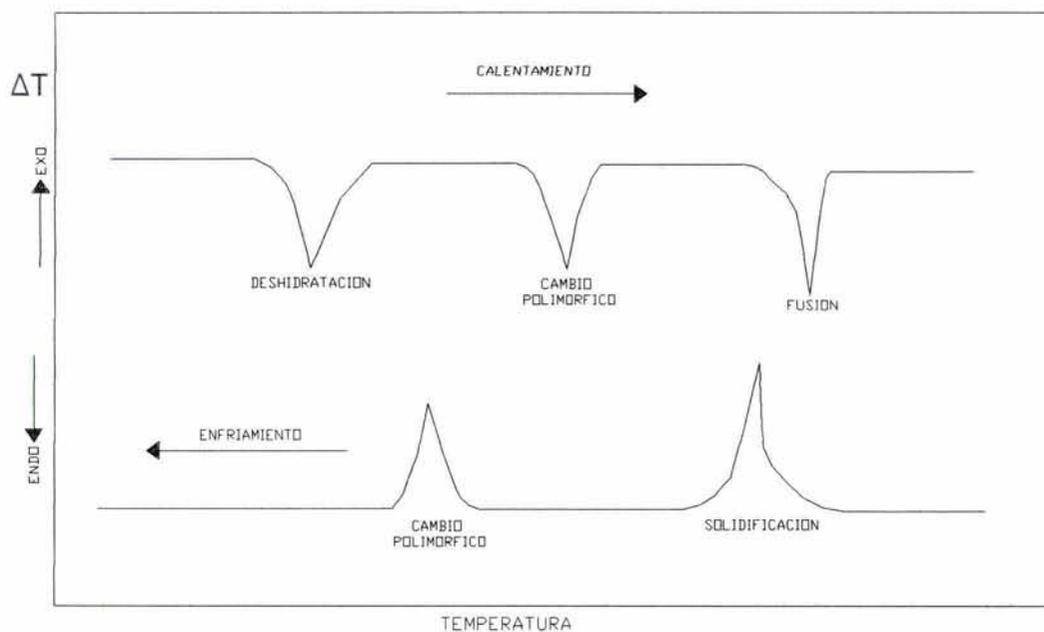


Figura 2.4. Esquema representativo de los cambios observados en un análisis térmico diferencial.

## 2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

### 2.5.1 GENERACIÓN DE LOS RAYOS X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda próxima a 1 Å. Se producen cuando partículas cargadas de alta energía (electrones acelerados a 30 kV) colisionan con la materia. Los espectros de RX que se producen tienen dos componentes, una absorción amplia de longitudes de onda, llamada "radiación blanca", y un determinado número de longitudes de onda monocromáticas.

Para la difracción se utilizan rayos X monocromáticos. Un filamento de W calentado se constituye como cátodo, con una diferencia de potencial de 30 kV respecto al ánodo, hecho de Cu, con lo que se emiten los rayos X. El tubo de rayos X está al alto vacío, para evitar la oxidación del cátodo.

Los rayos X "salen" por "ventanas" de Berilio. Debido a que los elementos de mayor peso atómico absorben los RX (como el Pb, que se utiliza como pantalla protectora), mientras que el Be los deja pasar sin dificultad.

El dispositivo experimental consta de:

- La fuente de radiación monocromática de RX
- La muestra (monocristal, polvo o sólido en general)
- El detector, contador de radiaciones o película fotográfica

Considerando la difracción de la luz por una rejilla, las líneas actúan como fuentes lineales de la luz y la re-radian en todas direcciones. Entre las ondas originadas por cada línea se producirán interferencias. Si las ondas están en fase la interferencia será constructiva, si están desplazadas la mitad de su longitud de onda la interferencia será destructiva. La condición de interferencia constructiva depende de la longitud de onda de la radiación y de la separación entre las líneas [30,31].

### 2.5.2 LEY DE BRAGG

La aproximación de Bragg a la difracción considera los cristales como una serie de capas o planos superpuestos, de modo que cada uno de ellos actúa como un espejo semi transparente, de modo que parte de los RX se reflejan y otros se transmiten y son reflejados por los planos siguientes. La interferencia constructiva requiere que el doble del producto de la distancia entre planos ( $d$ ) multiplicado por el seno del ángulo de incidencia ( $\theta$ ) sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ).

$$\text{Interferencia constructiva} = n \lambda = d \text{ sen } \theta \quad (2.1)$$

El barrido de un cristal se describe en términos de reflexión de malla donde la desviación de rayo es igual a  $2\theta$  y la ruta de diferencia es  $2N = 2d \text{ sen } \theta$

Para la difracción la relación de espaciamiento de malla y los índices de Miller<sup>7</sup> esta dada por:

---

<sup>7</sup> Índices de Miller

Se utilizan para definir un plano de un cristal. Están definidos por los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes x,y,z de los tres lados no paralelos del cubo unidad. Se representan según (hkl).

La distancia interplanar entre dos planos paralelos con los mismos índices de Miller se designa como  $d(hkl)[10]$ .

$$\frac{1}{d} = \frac{(2h + 2k + 2l)}{(a/2)} \quad (2.2)$$

Así la ecuación de Bragg queda

$$\text{sen}G = \frac{2\lambda}{4a * 2(2h + 2k + 2l)} \quad (2.3)$$

Una muestra en polvo puede tener una infinidad de orientaciones cristalinas dadas al azar. Para cada uno de los planos de la malla (h,k,l) los barridos se relajan apropiadamente con un ángulo de  $2\theta$  de acuerdo a la ley de Bragg y así podemos conocer todas las posibles orientaciones cristalinas presentes y de esta manera poder evaluar por medio de un cono de barrido como se muestra en la figura 2.5:

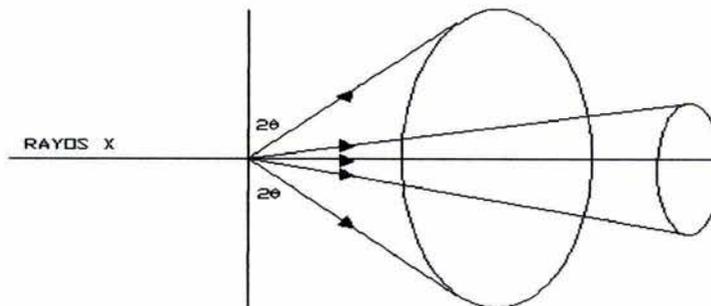


Figura 2.5. Cono de barrido.

Se pueden interceptar los conos a diferentes valores de  $2\theta$  sobre la película de R-X, este método se le conoce como Debye-Scherrer, donde la muestra se monta en un portaobjetos y se hace rotar durante la exposición de R-X.

El proceso para el análisis de los datos obtenidos es el siguiente:

1. Se obtiene los valores de  $2\theta$  de la película, a un cierto intervalo de diámetro dependiendo de la estructura.
2. Se calculan los valores de  $\sin 2\theta$
3. Se asignan valores  $(h,k,l)$   $\sin 2\theta = C(h^2 + k^2 + l^2)$ , donde  $C = \lambda^2$
4. Se encuentran el valor de  $a$  [32].

A partir de la anchura de las líneas de difracción es posible deducir el tamaño de los cristales de acuerdo a la ecuación de Scherrer.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.4)$$

Donde  $\beta = B - b$ , siendo  $k$  y  $b$  constantes del equipo y  $B$  la diferencia de la anchura de la mitad del pico de mayor intensidad y la anchura mínima que puede detectar el equipo, siendo  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  el ángulo donde se produce la mayor intensidad [33].

# CAPÍTULO III APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

## 3.1 APLICACIONES ÓPTICAS

Las aplicaciones ópticas de las películas delgadas fueron las primeras usadas dentro de la industria. Los espejos fue lo primero hecho por medio de las evaporación de metales, desde entonces las películas delgadas han sido utilizadas en aparatos ópticos como son reflectores astronómicos. Para la fabricación de espejos se han utilizado aluminio, rodio y algunas veces plata. El rodio refleja un 80% de la región visible y una gran resistencia química y mecánica, el aluminio posee un 90 % de reflexión pero no es estable químicamente, la plata es suave y puede ser modificada en presencia de compuestos de azufre.

Las películas delgadas de oro son usadas a causa de su transmitancia relativa y por reflejar la radiación del sol.

Se puede diversificar el uso óptico de las películas delgadas de materiales no absorbentes a la interferencia de fenómenos. Estos incluyen filtros los cuales solo transmiten una estrecha región del espectro electromagnético como por ejemplo infrarrojo.

Otro grupo de filtros consiste en la selección de colores (espejos dicromáticos). Los espejos reflejan algunos de los componentes del espectro mientras que los otros componentes son absorbidos [34].

### 3.2 APLICACIONES ELECTRÓNICAS

Las aplicaciones electrónicas de las películas delgadas han tenido un gran auge durante los últimos 10 años. La construcción de computadoras digitales y de otros intrincados sistemas electrónicos para el control requiere de la duplicación idéntica de elementos funcionales.

Individuamente los componentes electrónicos se ha dividido en dos grupos: los pasivos los cuales solo transmiten energía consumiendo parte de ella. Y los activos como por ejemplo los transistores. La fabricación de los elementos pasivos sobre base de películas delgadas es muy común en la industria actualmente

La microminiaturización de circuitos electrónicos requieren de la fabricación y conexión de componentes individuales. Estos pueden ser moldeados con gran facilidad por métodos fotolitográficos o por cortes por medio de láser. Estas técnicas permiten la fabricación de componentes electrónicos como son los microprocesadores de tamaño cada vez mas pequeño los cuales son hechos a base de películas delgadas de compuestos semiconductores como son el germanio y el silicio[35,36].

### 3.2.1. DISPOSITIVOS DE MEMORIA DE ORDENADORES: BURBUJAS MAGNÉTICAS

Las burbujas magnéticas consisten en películas delgadas de material magnético anisotrópico<sup>8</sup>. Los materiales usualmente utilizados están basados en compuestos de tipo granate.

En ausencia de un campo magnético aplicado sobre la película, los dominios magnéticos se magnetizan hacia arriba y hacia abajo respecto a un eje en ángulo recto a la película. Al aplicar un campo magnético (por ejemplo, con dirección hacia abajo) los dominios con la misma magnetización crecen y los de magnetización opuesta se contraen, hasta que se hacen cilíndricos y de un tamaño de pocas micras.

Estos dominios cilíndricos son conocidos como burbujas magnéticas por que su comportamiento se puede describir con una ecuación similar a la utilizada para describir burbujas de jabón.

Las burbujas se mueven a través de las regiones de la película hacia un campo magnético aplicado. Este efecto es utilizado para la transmisión de la información. Una burbuja magnética es leída como uno y en ausencia de esta como cero, dando códigos binarios como en otros dispositivos de almacenamiento similares. Las burbujas magnéticas pueden almacenar mas información por unidad de área que otros dispositivos.

La anisotropía del magnetismo y el tamaño de las burbujas pueden ser controladas por la sustitución de diferentes iones, por ejemplo, un granate de la siguiente composición  $\text{Sm}_{0.4}\text{Y}_{2.6}\text{Ga}_{1.2}\text{Fe}_{3.8}\text{O}_{12}$  es utilizado para desarrollar burbujas magnéticas de  $8\mu\text{m}$  de diámetro[35,36].

<sup>8</sup> Un material isotrópico es el que sus propiedades son igual en cualquier plano, un material anisotrópico es aquel en el que sus propiedades son diferentes en todos los planos [35]

Isotrópico	$\mu_x = \mu_y = \mu_z$
Anisotrópico	$\mu_x \neq \mu_y \neq \mu_z$

# CAPÍTULO IV TRABAJO EXPERIMENTAL

## 4.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPO UTILIZADO

### 4.1.1 REACTIVOS

Tabla 4.1 Reactivos Utilizados en la síntesis

Nombre	Formula	P.M ( g/mol )	Pureza ( % )
Nitrato de Ytrio	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383.01	99.9 %
Nitrato de Hierro (III)	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404	98%
Nitrato de Bismuto	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485.07	98%
Hidróxido de Amonio	$NH_4OH$	35	19 ( % )

### 4.1.2 EQUIPO:

Agitador Magnético.

Balanza Analítica.

Mufla.

Difractómetro de Rayos X. Modelo D500 marca SIEMENS.

Equipo para análisis térmico.

Equipo de spin coating.

Microscopio electrónico.

Equipo criogénico. Marca Janis.

Parrilla Eléctrica

**4.1.3 MATERIALES:**

Vasos de precipitados de 50 ml.

Pipeta graduada de 10 ml.

Embudo.

Piseta.

Probeta 50 ml.

Papel filtro.

**4.2 PROCEDIMIENTO**

La síntesis se realizó en tres pasos. El primero fue la obtención de los precursores en forma de gel. Para esto se pesaron los precursores de acuerdo a la cantidad estequiometría necesaria y se mezclaron en un vaso de precipitados con 20 ml de agua destilada, los gramos utilizados de cada compuesto se observan en la siguiente tabla.

Tabla 4.2 Gramos de reactivos utilizados en cada estequiometría

Compuesto	Estequiometría	Peso ( gr. )
Y(NO) <sub>3</sub>	X = 0	3.38
	X = 1	2.2317
	X = 2	0.0975
	X = 3	0.0
Fe (NO) <sub>3</sub>	X = 0	6.8
	X = 1	5.98
	X = 2	5.163
	X = 3	4.597
Bi (NO) <sub>3</sub>	X = 0	0.0
	X = 1	1.413
	X = 2	2.478
	X = 3	3.31

Se agregó hidróxido de amonio hasta alcanzar un pH mayor o igual a 12 para asegurar la precipitación de todos los metales en forma de hidroxocomplejos [37]. Para esto se utilizó papel pH. Los precipitados se lavaron tres veces con agua destilada con el fin de eliminar el exceso de amoníaco y se filtró por medio de papel para eliminar el exceso de agua.

Se tomaron muestras de cada compuesto y se eliminó completamente el agua para por medio de una parrilla eléctrica procurando que la temperatura no pasara de 100 ° C.

Se les realizó un análisis térmico para conocer la temperatura a la cual se formaba la fase cristalina de granate. Para esto se utilizó un equipo para análisis térmico. Después de esto se tomó una pequeña cantidad de los precipitados para realizarles un tratamiento térmico y obtener los compuestos de manera policristalina. La identificación de la fase cristalina fue por medio de difracción de rayos X.

Para la síntesis de la película delgada se decidió trabajar el compuesto  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Se agregó una gota del gel sobre el sustrato de silicio y este se colocó en el equipo de recubrimiento giratorio. Para formar la película por medio de fuerzas centrífugas, este paso se realizó mediante prueba y error por que dependiendo de las revoluciones es la uniformidad y grosor de la película.

A la película se le tomó una fotomicrografía en un microscopio óptico para observar la superficie antes de realizarle el tratamiento térmico. Una vez hecho el tratamiento térmico se tomó una segunda fotomicrografía para comparar el cambio en la superficie de la película.

Para caracterizar el comportamiento ferromagnético de la película se hizo la medición de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura e inducción magnética en función de campo magnético aplicado, con la finalidad de obtener la temperatura de Curie y la curva de histéresis respectivamente.

### 4.3 DIAGRAMA DE BLOQUES

A continuación se resume todos los pasos efectuados para la síntesis y caracterización de la película de  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

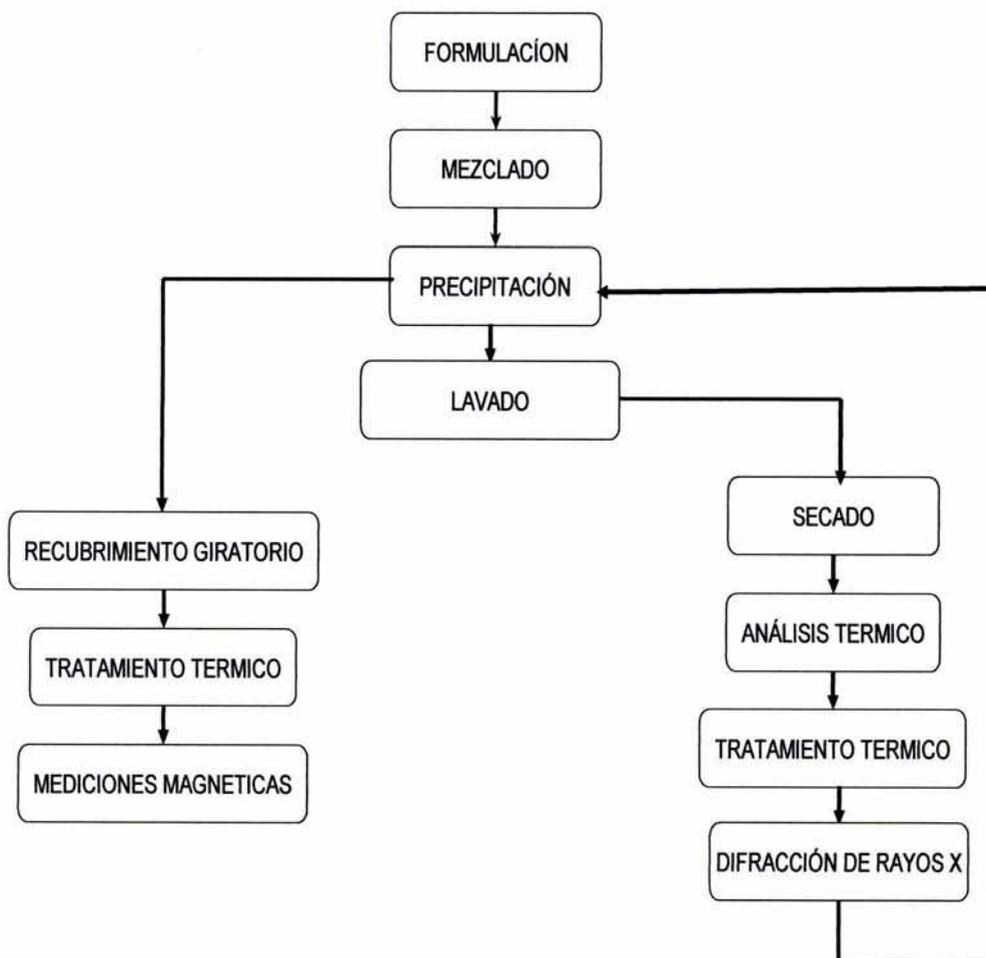
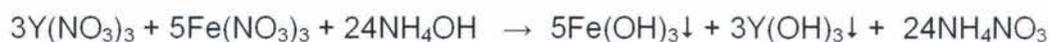


Figura 4.1 Diagrama de bloques para la síntesis de la película

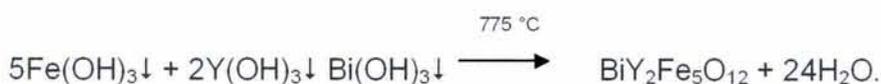
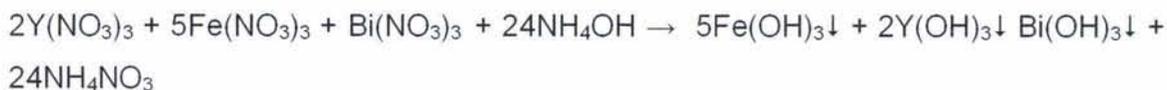
#### 4.4 REACCIONES QUÍMICAS

Las reacciones para cada estequiometría se muestran a continuación:

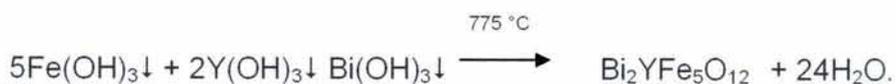
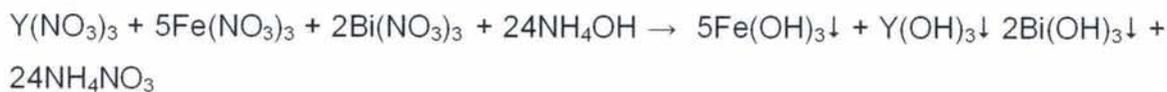
Para  $x = 0$ , fórmula  $Y_3Fe_5O_{12}$ , las reacciones son las siguientes:



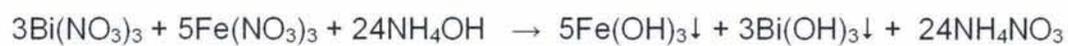
Para  $x = 1$ , fórmula  $BiY_2Fe_5O_{12}$  las reacciones son las siguientes:



Para  $x = 2$ , fórmula  $Bi_2YFe_5O_{12}$  las reacciones son las siguientes:



Para  $x = 3$ , fórmula  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , las reacciones son las siguientes:



# CAPÍTULO V RESULTADOS

La figura 5.1 muestra el análisis térmico realizado a la muestra de gel de estequiometría  $x = 1$  ( $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) para obtener la temperatura a la cual se forma la fase cristalina.

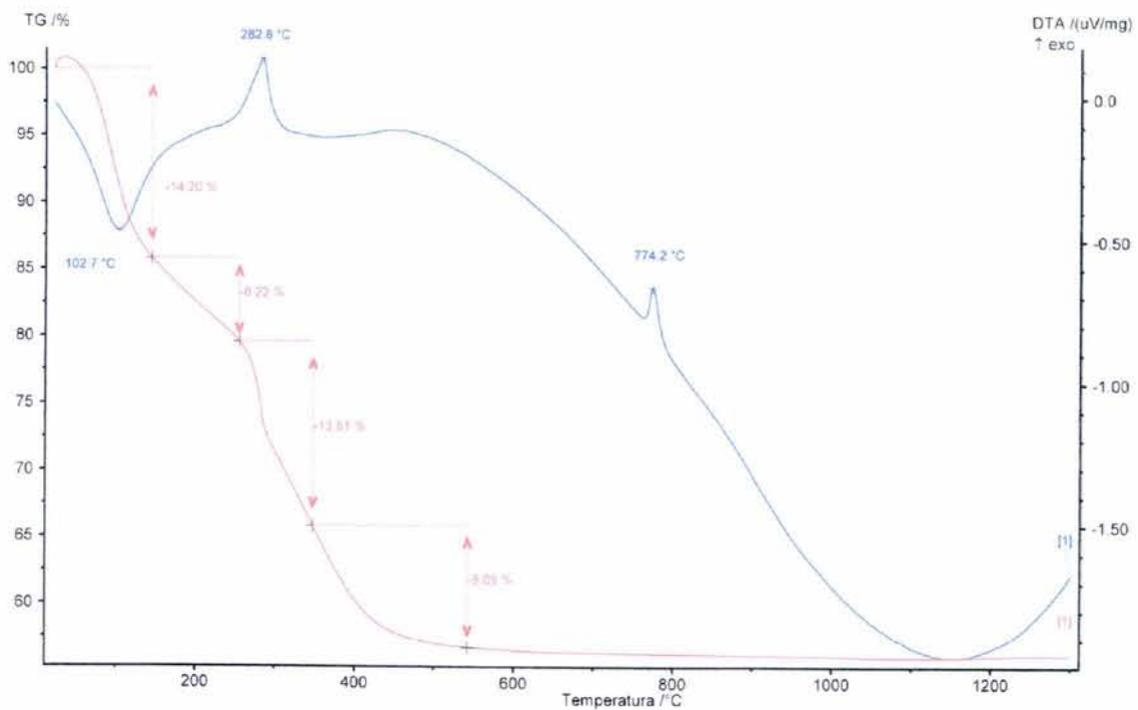


Figura 5.1 Análisis térmico del compuesto  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

La identificación de los compuestos se realizó por medio de difracción de rayos X. Las siguientes figuras muestran los difractogramas para cada compuesto y las tarjetas de identificación.

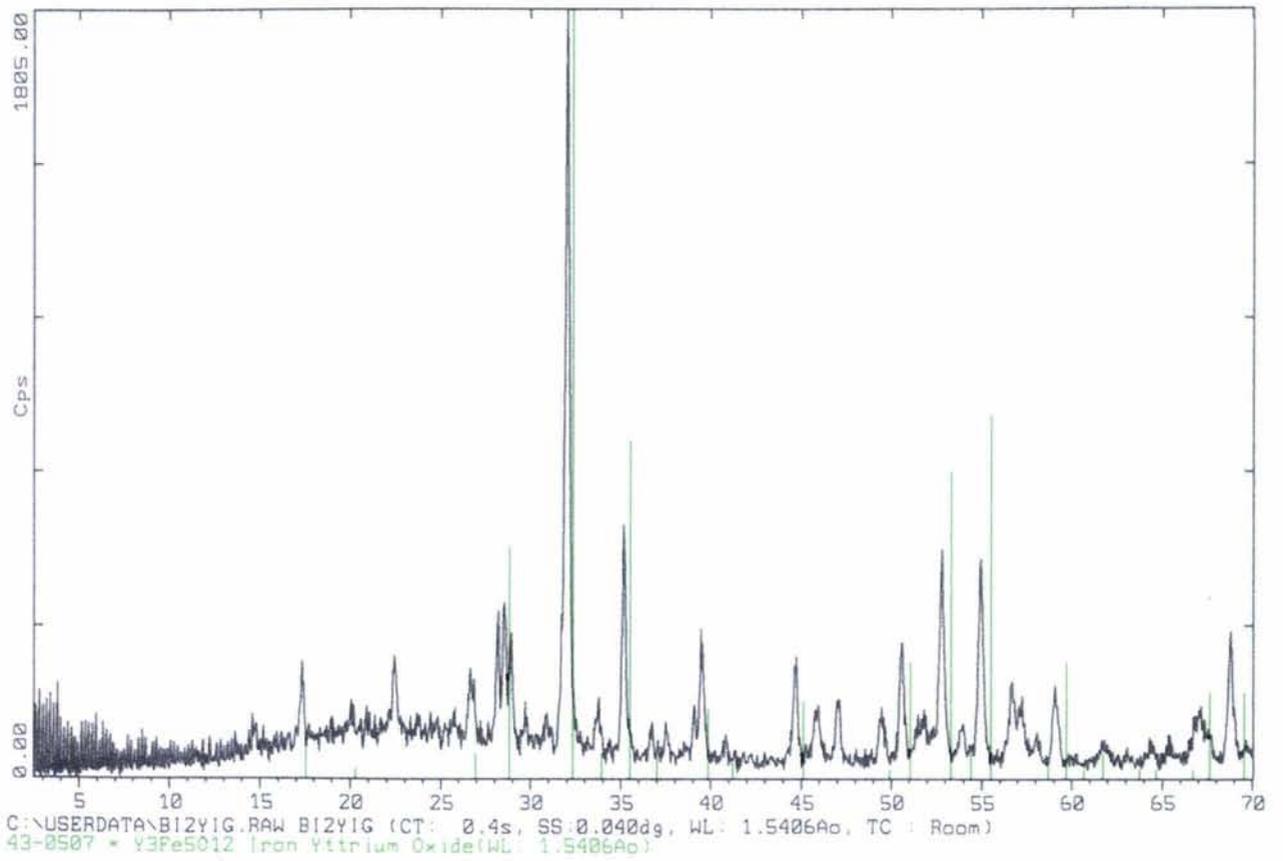
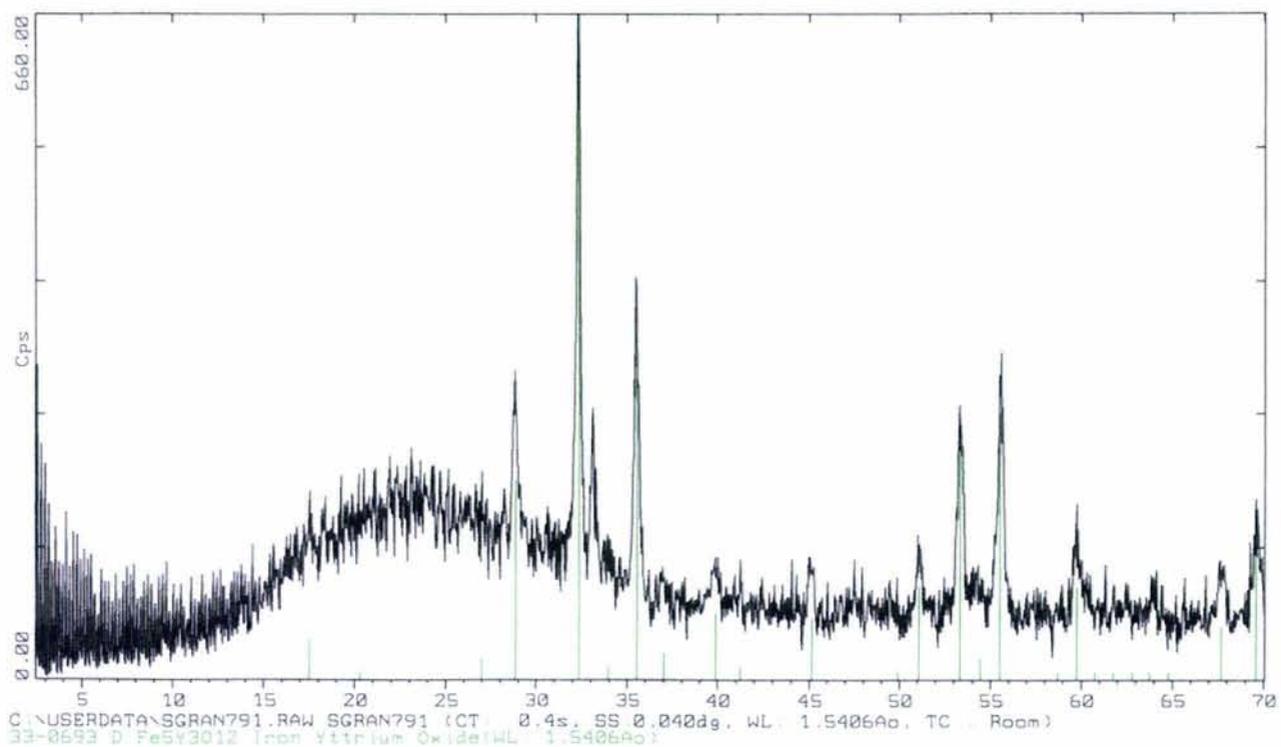
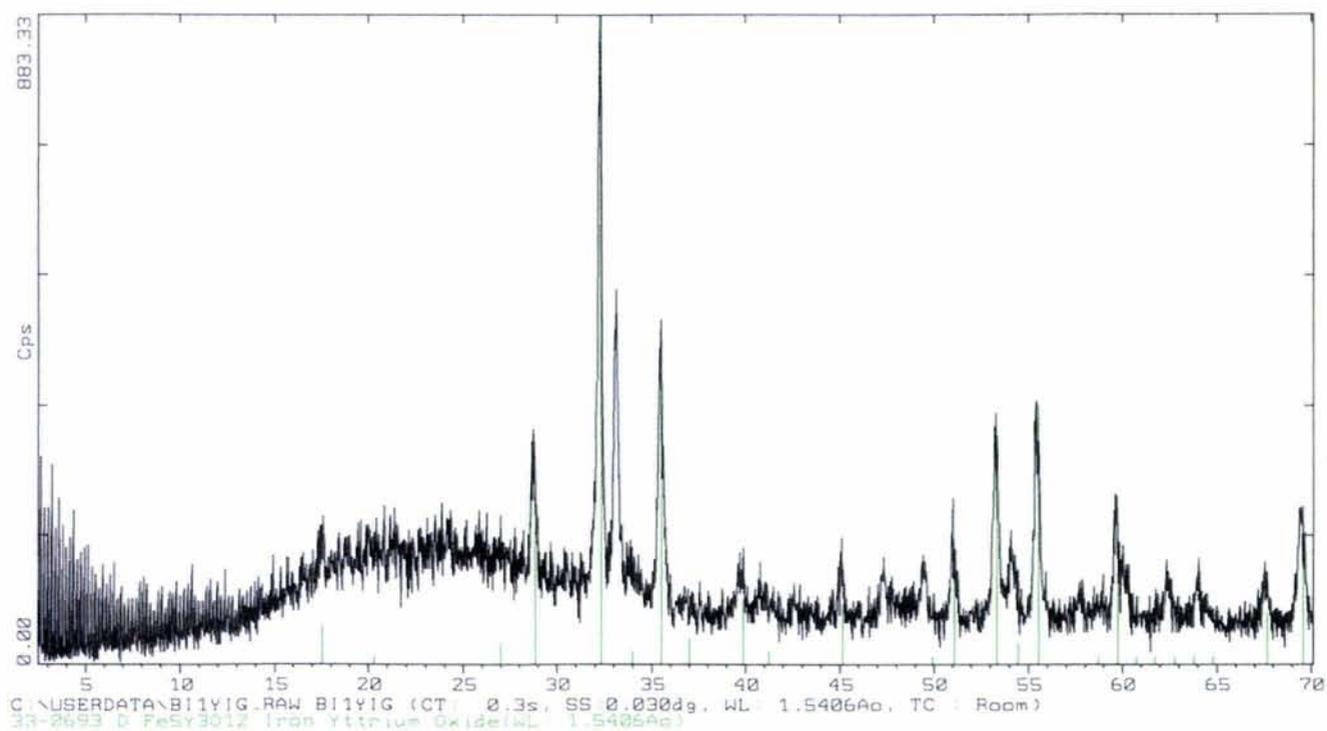


Figura 5.2 Difractograma del compuesto  $Y_3Fe_5O_{12}$

43-0587 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: \*

		d Å	Int.	h	k	l
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 5 3 12						
Iron Yttrium Oxide						
		5.06	6	2	1	1
		4.377	1	2	2	0
		3.307	3	3	2	1
		3.093	30	4	0	0
		2.768	100	4	2	0
-----						
Rad: CuKα1	Lambda: 1.540598	Filter: Mono.	d-sp: Diff.			
Cutoff:	Int: Diffractometer	l/Incr: 4.12				
Ref: Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 38 (1981)						
		2.639	2	3	3	2
		2.527	45	4	2	2
		2.428	4	4	3	1
		2.259	10	5	2	1
		2.188	2	4	4	0
-----						
Sys: Cubic	S.G.: Ia3d (230)					
a: 12.3774(2)	b:	c:	λ:	z:	8	C:
A:	B:	C:	mp:			
Ref: Ibid.						
Dx: 5.170	Dm:	SS/POM: F30=80(.011,35)				
		1.7171	35	6	4	0
		1.6840	3	7	2	1
-----						
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
		1.6544	40	6	4	2
		1.5718	1	7	3	2
		1.5469	14	8	0	0
		1.5236	<1	7	4	1
		1.5013	<1	8	2	0
-----						
Color: Medium olive						
Pattern at 25 C. The sample was obtained from Trans-Tech, Inc., Gaithersburg, Maryland, USA. CAS no.: 12063-56-8. sigma(obs)=+/-2. Silver used as internal standard. PSC: c1160. To replace 27-977. Mwt: 737.95. Volume[CD]: 1896.22.						
		1.4791	<1	6	5	3
		1.4589	<1	8	2	2
		1.4382	<1	8	3	1
		1.3840	8	8	4	0
		1.3506	20	8	4	2

Figura 5.3 Tarjeta de identificación para Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Figura 5.4 Difractograma del compuesto  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Figura 5.5 Difractograma del compuesto  $\text{Bi}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$

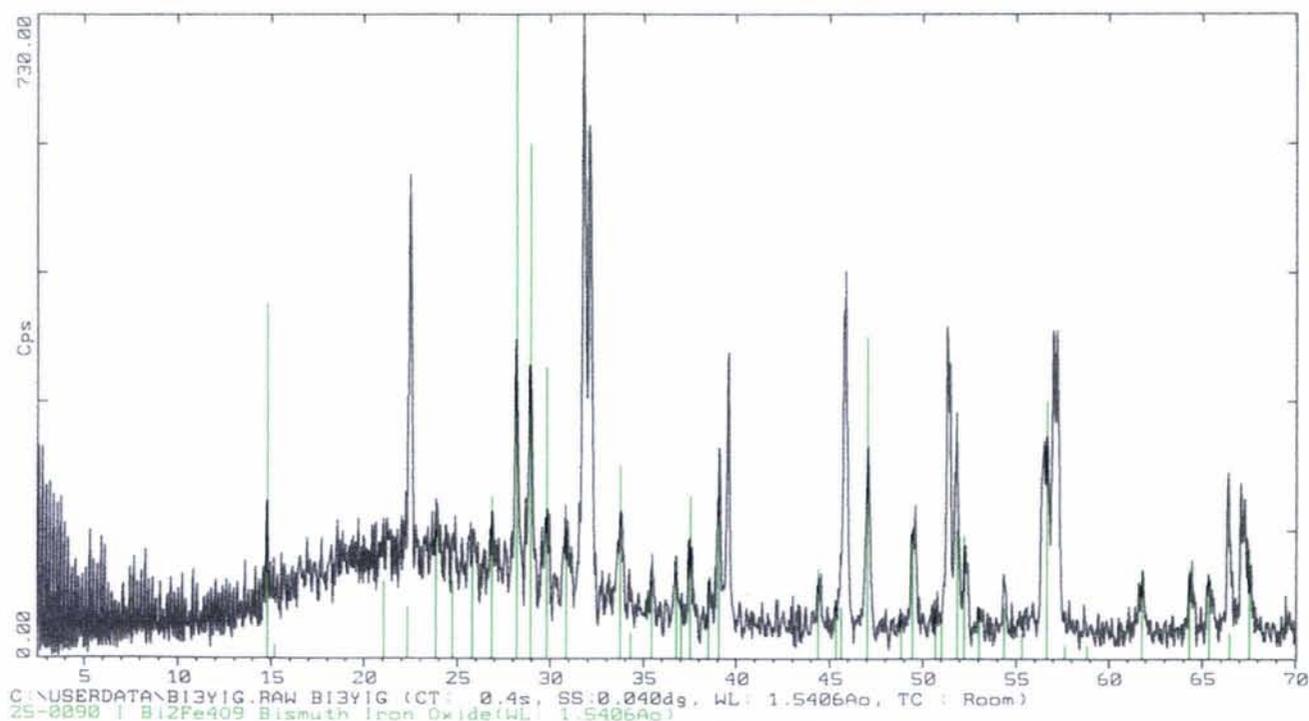


Figura 5.6 Difractograma del compuesto  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

25-90 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: 1

Bi Fe O 1 4 9 Bismuth Iron Oxide		d Å	Int.	h k l
Rad: CuKα1	λ: 1.5406	Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int. diffractometer	UICor:		
Ref: Kostiner, Cornell University, Ithaca, New York, USA, Private Communication, (1971)				
Sys: Orthorhombic	S.G.: Pbam (55)			
a: 7.965	b: 6.440	c: 5.994	A: 0.9437	C: 0.7102
Ref: Kostiner, Shoemaker, J. Solid State Chem., 3 166 (1971)				
mp:				
Dx: 6.473	Dm:	SS/POM: 930=24 (025,50)		
ea:	mVB:	ey:	Sign:	UV:
Ref:				
Samples prepared by grinding flux-grown single-crystals. See also Nuzeki, Wachi, Z. Kristallogr., 127 173 (1968). PSC: oP30. Mwt: 765.34. Volume[CD]: 492.94.				

Figura 5.7 Tarjeta de identificación para  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Para observar los cambios en la superficie después del tratamiento térmico se tomaron dos fotomicrografías las cuales se muestran a continuación.



Figura 5.8 Fotomicrografía de la película antes del tratamiento térmico

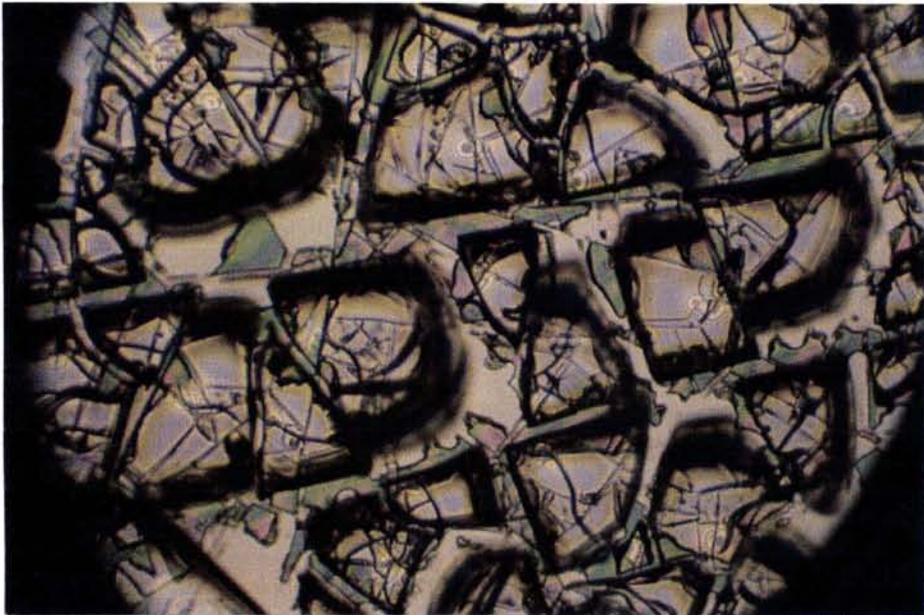


Figura 5.9 Fotomicrografía de la película de  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

La caracterización ferromagnética de la película se realizó con la elaboración de las gráficas de susceptibilidad en función de temperatura y magnetización en función de inducción estos gráficos se muestran a continuación.

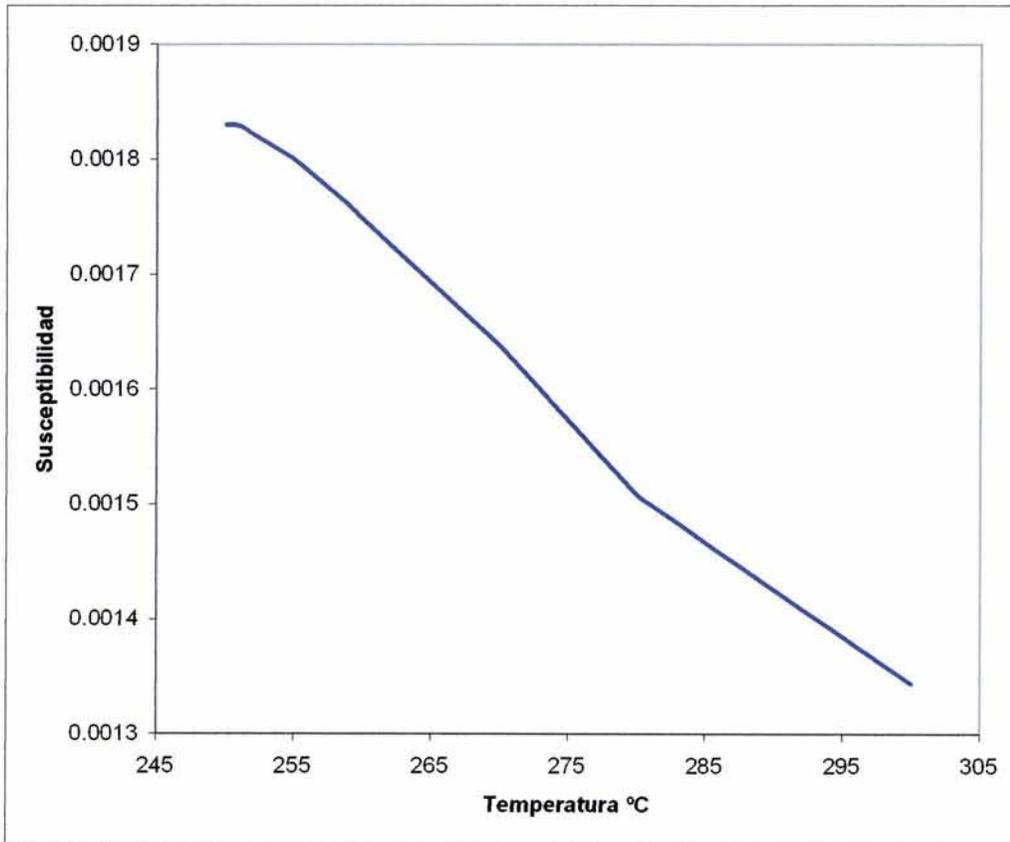


Figura 5.10 Grafica de la Susceptibilidad en Función de la Temperatura para la película de  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

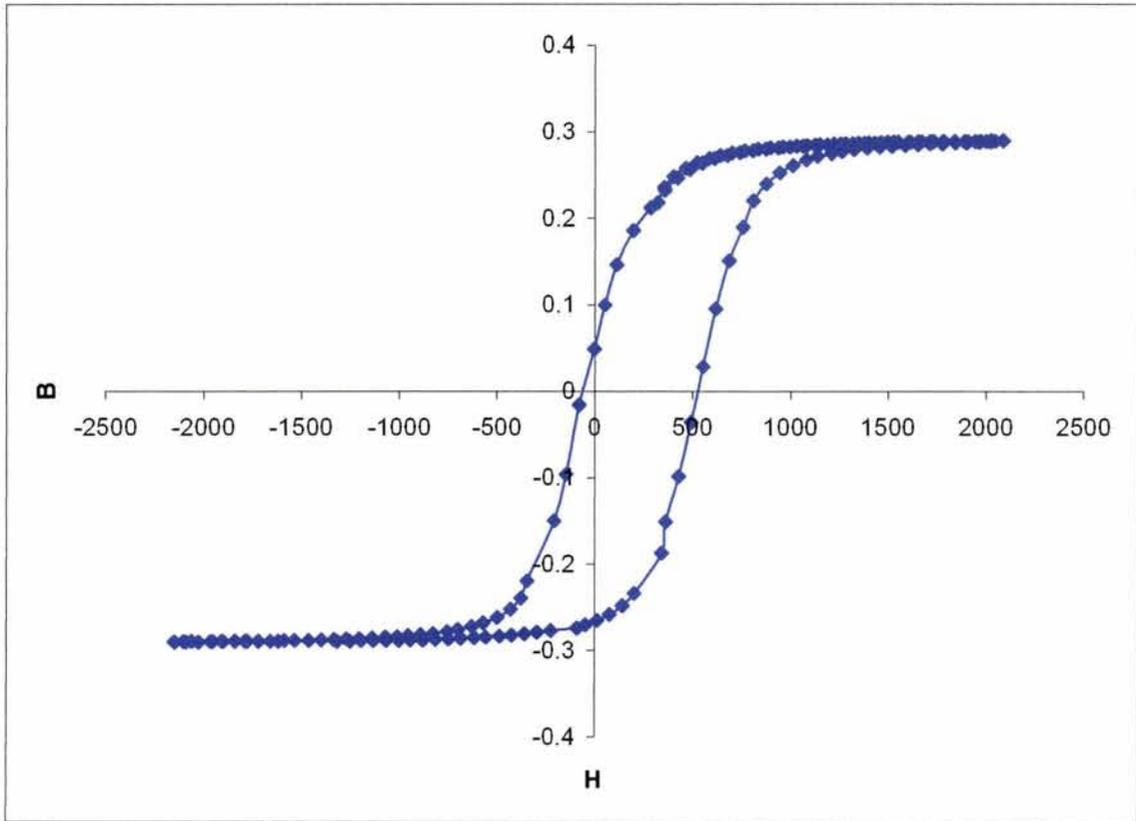


Figura 5.11 Curva de Histéresis de la película de  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

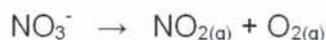
# CAPÍTULO VI ANÁLISIS DE RESULTADOS

## 6.1 ANÁLISIS TÉRMICOS

El análisis termogravimétrico (línea de color rojo), muestra que en el intervalo de 5 a 550 °C existe una pérdida de masa del 45 %, la cual se debe a la evaporación de agua y la descomposición del precursor en este caso nitrato ( $\text{NO}_3$ ).

Después de 774.2 °C el peso de la muestra se mantiene constante lo que indica la formación de la fase granate.

El análisis térmico diferencial (línea de color azul) muestra que a 102.7 °C existe una reacción endotérmica que corresponde a evaporación de agua. A partir de 282.8 °C se observa un pico exotérmico que corresponde a una posible descomposición de nitratos, por medio de la siguiente reacción.



Y finalmente se presenta otro pico exotérmico a 774.2 que corresponde a la formación de la fase granate de  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Debido a que los cuatro compuestos sintetizados presentan diferencias muy ligeras en cuanto a estequiometría, no fue necesario obtener análisis térmicos para cada uno de ellos.

## 6.2 ANÁLISIS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS (DIFRACCIÓN DE RAYOS X)

En la figura 5.2 y 5.3 se muestra el difractograma y la tarjeta de identificación para el compuesto  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

Para identificar el sistema cristalino se utiliza la posición de los picos de difracción en términos de  $2\theta$  y sus intensidades relativas.

El barrido se realizó en un intervalo  $2\theta$  entre 2.5 – 70, esta región es donde la mayoría de los compuestos cristalinos presentan reflexión.

Las difracciones de la figura 1 es la difracción característica para el compuesto  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG), este se puede identificar por las líneas de color verde, se observa que es una fase única es decir solo existe el  $Y_3Fe_5O_{12}$  como compuesto cristalino dentro de nuestro sistema. En figura 5.3 se muestra la tarjeta con los datos cristalográficos del compuesto, es un sistema cúbico, con grupo espacial  $Ia3d$ , y parámetros de red  $a=b=c=12.3774$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

En la figura 5.4 se identifica el compuesto  $BiY_2Fe_5O_{12}$ . En este sistema el Bismuto sustituye algunos átomos de ytrio en las celdas unitarias, por lo tanto, el arreglo sigue siendo el mismo. El patrón de difracción es el mismo solo que como se puede ver en el difractograma, en  $2\theta = 33.2$  aparece un pequeño pico de reflexión debida a la presencia de bismuto, como se puede observar las líneas verdes identifican los picos restantes son característicos del sistema  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

En la figura 5.5 se identifica el compuesto  $\text{Bi}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$ . En este sistema el bismuto se encuentra en mayor concentración. Se puede ver que el pico ubicado en  $2\theta = 33.2$  aumentó de intensidad. Este sistema sigue siendo un sistema cúbico, con grupo espacial  $Ia3d$ .

Las constantes de celda a, b, c para los sistemas  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$ , son las mismas que las del primer sistema ya que el bismuto solo sustituye los lugares ocupados por el ytrio por lo tanto la estructura cristalina no cambia.

La figura 5.6 y 5.7 se muestra el difractograma y la tarjeta de identificación para el sistema  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . En este compuesto el bismuto ha sustituido completamente los átomos de ytrio, como se puede ver en la figura 5.6 el patrón de difracción ha cambiado.

La estructura cúbica de granate se deforma a un sistema ortorrómbico cuyo grupo espacial es  $Pbam$  y parámetros de red  $a = 7.965$ ,  $b = 8.44$  y  $c = 5.994$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

El cambio en la estructura cristalina se debe a la sustitución total de Ytrio por Bismuto y a la diferencia en radios iónicos de estos iones, ya que el radio del Ytrio es de  $0.89 \text{ \AA}$  y el del Bismuto  $0.96 \text{ \AA}$ .

Se calculó el tamaño de la partícula del compuesto  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  en su forma policristalina que fue con el que se realizó la película delgada. Los datos se obtuvieron del equipo de difracción de rayos X.

```

UNAM CAMPO 1.
EVA Version 3.30
Data file: C:\USERDATA\SGRAN791.RAW SGRAN791
Measured range: 2.500 to 70.020 Step: 0.040 Time: 0.400

```

```

Auto Background
2-theta : 31.740 - 32.700 Peak: 32.319
Background: 148.7 - 130.0 Peak: 657.4
Raw Area : 280.60 - 133.80 Net : 146.80
FWHM : 0.2268 Integral Width : 0.2824
Chord : 32.306 Gravity center : 32.290

```

Figura 6.1 Datos para el cálculo del tamaño de partícula

El tamaño de partícula se puede determinar por medio de la difracción de rayos X, por medio de la Ecuación de Scherrer.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.4)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo en que se produce la mayor intensidad y B es el ancho del pico de mayor intensidad K y b son constantes que quedan determinadas por el arreglo óptico del difractómetro.

$$B = 32.7 - 31.740 = 0.96$$

$$\beta = B - b = 0.96 - 0.16 = 0.8^\circ = 0.0139 \text{ rad.}$$

$$\theta = \frac{32.31}{2} = 16.155$$

$$t = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.0139)(\cos 16.155)} = 103.85 \text{ \AA} = 10.3 \text{ nm.}$$

### 6.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE LA PELÍCULA

En cuanto a la comparación de la superficie de la película por medio de las fotomicrografía de las figuras 5.8 y 5.9, en donde puede observar que existe un ensanchamiento de las fronteras de grano al formarse la fase cristalina, y que la película cubre en su totalidad el sustrato. Los granos tiene un tamaño de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

### 6.4 ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.

El cálculo de la temperatura y constante de Curie se realiza graficando la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura como se muestra a continuación

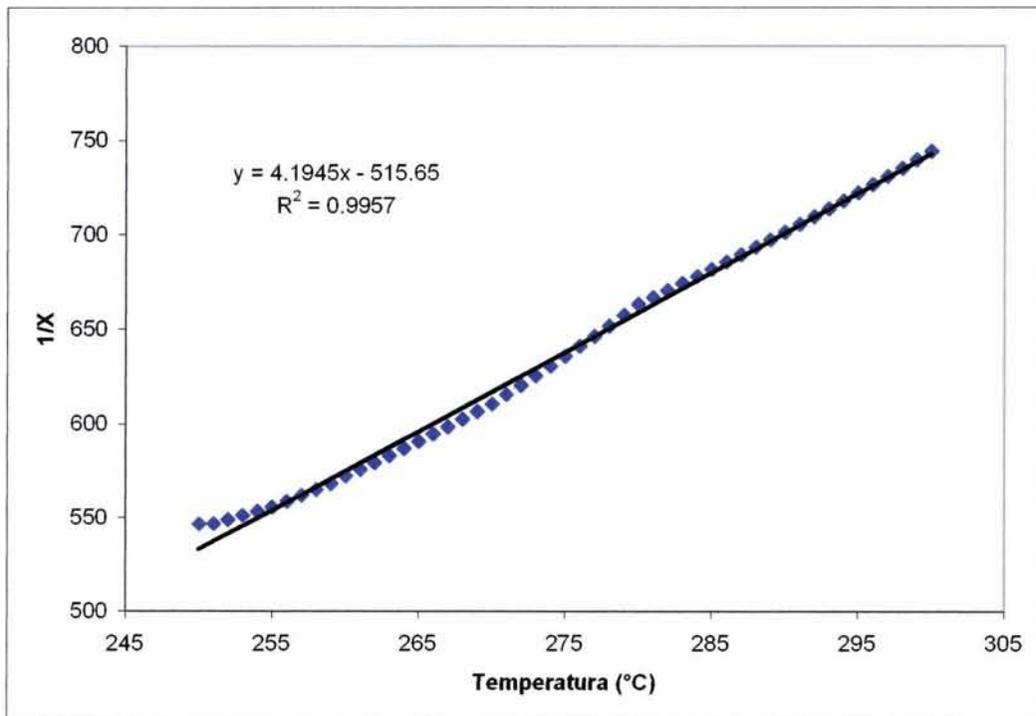


Figura 6.2 Grafica del recíproco de la susceptibilidad en función de la temperatura

El valor de  $R^2$  obtenida del gráfico del recíproco de la susceptibilidad en función de la temperatura es de 0.9957 y se puede considerar una línea recta. Para obtener la temperatura de Curie se iguala a cero la ecuación obtenida del gráfico y se despeja el valor de  $x$ .

$$0 = 4.1945x - 515.65$$

$$x = \frac{515.65}{4.1945} = 123.066^\circ\text{C} = 396.21^\circ\text{K}$$

La temperatura de Curie para el compuesto  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  reportada en la literatura esta entre un rango de 548 - 578 °K. Existe una diferencia notoria con el dato obtenido en nuestro compuesto pero se deben de considerar varios puntos

Uno es el hecho de que la temperatura de Curie reportada en la literatura es para el compuesto en su forma policristalina. Además de esto nuestro compuesto presenta un dopaje con Bismuto el cual cambia las propiedades del granate, estos cambios de propiedades se pueden observar de manera mas evidente en la estequiometria  $X = 3$  ( $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) donde el Ytrio ha sido sustituido por completo por Bismuto y el arreglo de los átomos se modifica cambiando de una estructura de tipo cúbica a ortorrómbica como se muestra en la figura 5.7.

La constante de Curie se calcula de la pendiente de la ecuación de la recta de la siguiente forma.

$$m = \frac{1}{C_c} = \frac{1}{4.1945} \quad \therefore \quad C_c = \frac{1}{4.1945} = 0.02384$$

El ciclo de histéresis de la película se observa que presenta el comportamiento característico de un material ferromagnético, con una magnetización de saturación de 2086.72 T, el área del ciclo es amplia lo cual es una característica importante en los dispositivos de almacenamiento. Esto que implica la factibilidad de utilizar esta película para la elaboración de dispositivos de memorias o dispositivos de almacenamiento electrónico.

*SECCIÓN VI*  
*CONCLUSIONES*

## CONCLUSIONES

El método del sol-gel es un método excelente para la síntesis de películas delgadas ya que en comparación con otros no se necesita trabajar en condiciones específicas como son presiones bajas o temperaturas elevadas. Además este método es el único en el que se puede controlar la estequiometría del compuesto al momento de hacer las soluciones, lo cual fue importante en nuestro caso ya que se realizó la síntesis de cuatro compuestos de diferentes estequiometrías.

El depósito hecho por recubrimiento giratorio del gel da origen a películas uniformes, como se observa en las fotomicrografías, en las que se puede ver que no existen huecos en la superficie del sustrato, es de naturaleza policristalina y forman un arreglo compacto, lo que indica una adecuada interacción entre el sustrato y la película.

Otra ventaja de método del recubrimiento giratorio es que no es necesario el control de variables como son temperatura y presión, ya que solo depende de la consistencia del gel y las revoluciones a la que se opera el aparato para obtener una película uniforme.

El tratamiento térmico parece no originar encogimiento significativo de los granos de la película. El único cambio al comparar las imágenes es un aparente y ligero ensanchamiento de las fronteras de grano lo cual se debe a la formación de la fase cristalina. Estos resultados son indicativos de que es factible la síntesis de este tipo de películas por esta metodología.

En general se puede decir que estos métodos son excelentes para la formación de películas delgadas ya que las técnicas utilizadas no requieren de equipos muy complejos ni el control de variables como en otros métodos, haciendo más barata y rápida la síntesis.

Debido a que el ciclo de histéresis de la película muestra el comportamiento característico de un material ferromagnético y el área de la curva es amplia, se concluye que este tipo de películas pueden ser aplicadas en dispositivos de almacenamiento.

La sustitución de los átomos de Ytrio por Bismuto genera modificaciones en las propiedades magnéticas del compuesto de tipo granate. Por lo que hubiera sido conveniente la elaboración y caracterización de las películas de los cuatro compuestos para observar de qué manera varían dichas propiedades. Este cambio en las propiedades puede ser utilizado para controlar el comportamiento ferromagnético de este tipo de óxidos.

Es importante señalar que este trabajo es multidisciplinario, donde se involucran tres áreas, la química, la física y la electrónica, de alguna manera se pueden cubrir las dos primeras áreas, sin embargo los aspectos electrónicos quedan fuera del alcance de este trabajo.

La síntesis y caracterización de este tipo de películas abarca un amplio campo de aplicación en la industria, debido a la creciente demanda de equipos electrónicos más eficientes y de menor tamaño. Muchos de los cuales son fabricados a base de películas delgadas de materiales cerámicos.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

*SECCIÓN VII*  
*REFERENCIAS*

**REFERENCIAS**

1. Ckertova, E, Luzmila. *Physics of Thin Films*. Ed Plenum Press, 1977.
2. E. Albers-Schoenberg. 1954 "Ferritas for microwave Circuit and digital Computer", *J. Appl. Phys.*, 25, 152-154.
3. Perez, Piña Cira. *Química Inorgánica Cerámica –I. Cuadernos de posgrado*. UNAM Mex. 1995.
- 4 West, R Anthony. *Basic Solid State Chemistry*. Ed John Wiley & Sons, 1988.
5. Hyde, G. B. *Inorganic Crystal Structures*. Ed John Wiley & Sons, 1989.
6. Sickatus K. E., Hughes R. 1999. "Spinel Compounds: Structure and property relations. *Journal of American Ceramic Society*, 82, (12) , 3227-3278.
7. A. J. Moulson and J. M. Herbert. *Electroceramics Materials Proprieties and application*. Ed. Chapman, 1995.
8. W.D. Callister, Jr.: "*Materials Science and Engineering: An Introduction*". J.Wiley and Sons, 1994.
9. Watts, K. R. *Points Deffects in Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1978).
10. Kittel, Charles. *Introducción a la Química del Estado Sólido*, 4ª ed, Ed John Wiley & Sons, 1975.
11. Goldamn. *Modern Ferrite Technology*. Van Nostard R. (1990)

12. Cheng, K. David. *Fundamentos de Electromagnetismo para ingenieros*. Ed. Pearson. México 1989.
13. Guy. *Fundamentos de Ciencia de Materiales*. Ed. Prince may
14. Bozorth. R. M., "Ferromagnetism", Recent Advances in Science, New York University , 1956.
15. Levnison, Lionel. *Electronic ceramics*, Ed. Dekker, New York, 1988.
16. Neel. 1948. *Ann. Phys.* 3, 137
17. Wohlfarth, P. E. Slick, *Ferromagnetic in Materials*. Vol. 2. Ed. North Holland N. Y. 1980.
18. Zemansky, W. Mark. Dittman, H. Richard. *Heat and thermodynamics*, Mc Graw-hill, 6a edition, 1981.
19. Lounasmaa, O. V. *Principles and Methods below*. Academic Press, N.Y 1974.
20. Zemansky, Richard H and Van Ness, H. C. *Basic Engineering Thermodynamics*. Mc Graw-Hill, N.Y 1975
21. L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, Chapman and Hall, London.
22. Sanchez, R. D. Rivas, J. P. Vaqueiro, Lopez, A. M. 2002. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 247, 1, pag. 92-98
23. Vossen, L. John. & kern, Werner. *Thin Film Proceses*, Ed Academic Press, 1978.
24. Braga, D. Grepioni, F. Orpen, A. G. (Eds). *Crystal Engineering : From Molecules and Crystals to Materials*, NATO Science Series, Kluwer Academic Pub (1999).

- 
25. C. N. Rao, B. Raveau. *Transition Metal Oxides: Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides*, John Wiley & Sons (1998).
26. Martínez, Rocio. Zarco, Patricia. *Tesis, estudio de Ferritas de zinc y magnesio*, UNAM 2003
27. Guita F. J. Beltran H., Cordocillo E. Carda J. B. Escribano P. 1999. "Influence of the precursor on the formation and the properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>". *Journal of the european Ceramic society*. 19, 363-372.
28. Hench, L.L. Ulrich, R. D. (Eds.). "*Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*". J.Wiley, 1984.
29. Cheetham and Day. *Solid state chemistry techniques*, Oxford science publications, Great Britain, 1988.
30. Parfitt, G. Sing, S. K. (Eds.). "*Characterization of Powder Surfaces*". Academic Press, 1976.
31. Kelly, J. J. Cuomo, P. A. Leary, J. E. Rothenberg, B. E. Braren and C. F. Aliotta, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 9, 329.
32. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Editors), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, 1979.
33. Cullity, D. B. "*Elements of X-Ray Diffraction*". Addison-Wesley, 1976
34. Fabrication of Bi-doped YIG optical thin film for electric current sensor by pulsed laser deposition. 2002. *Applied Surface Science*. V. 197-198, 30, pag. 463-466

35. White, M. A., *Properties of Materials*, Ed. Oxford University Press, N.Y 1999
36. Heck C. *Magnetic Materials and their applications*, Butterworhs London. (1974).
37. Burriel,. *Química Analítica Cualitativa*, 3ª ed, Ed Paraninfo, Madrid 1972.