

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo



Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

TESIS

“Evaluación del efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades de ferrita de lantano dopada con níquel”

Para obtener el título de Ingeniero de Materiales

PRESENTA

Joel Adrián Rivera Hernández

Director: **Dr. Félix Sánchez De Jesús**

Co-Director: **Dra. Ana María Bolarín Miró**

Mineral de la Reforma, Hgo. Agosto 2024



Mineral de la Reforma, Hgo., a 13 de junio de 2024

Número de control: ICBI-D/792/2024
Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Egresado de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Joel Adrián Rivera Hernández**, quien presenta el trabajo de titulación "**Evaluación del efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades de ferrita de lantano dopada con níquel**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dra. Ana María Bolarín Miró

Secretario: Dr. Fernando Pedro García

Vocal: Dr. Félix Sánchez de Jesús

Suplente: Dr. Omar Rosales González

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184

Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
acevedo@uaeh.edu.mx

OAASYCC



Agradecimientos

Para el desarrollo y conclusión de este trabajo de tesis, quiero agradecer el gran apoyo académico y profesional de la Dra. Ana María Bolarín Miró y del Dr. Félix Sánchez de Jesús al Dr Omar Rosales y al Dr Pedro. Además de su apoyo para mi formación profesional y humana como ingeniero, también agradezco al por el tiempo dedicado para que yo culminara con mis compromisos y proyectos que tuve con ellos.

También agradezco infinitamente a mis padres, Margarita Hernández Gayosso y Facundo Rivera Hernández por todo el amor y apoyo en momentos difíciles, la confianza que me han brindado y los valores que me han inculcado desde pequeño y que me han servido para formarme como ser humano y como un gran profesionista.

Agradezco además a mis familiares y amigos que han estado conmigo, así como a los grandes compañeros y excelentes amigos que he formado durante la carrera a Zurizadai, Abraham Luis, Sebastián y Cesar, también en el laboratorio de materiales particulados a Alejandro, Yaneli, Julio, Fidel y Luis que me ayudaron a mejorar y culminar este trabajo de tesis.

Por último, se agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) de México por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta tesis bajo el proyecto CF-2023-G-76.

Resumen

En el presente trabajo se logró sintetizar ferrita de lantano dopada con cationes de Ni, cuya fórmula general es $\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNFO) abarcando diferentes concentraciones en un rango de $x=0.1$ a 0.3 molar mediante el proceso de molienda de alta energía, ocupando polvos de óxidos metálicos como precursores en el proceso. Posteriormente los polvos molidos fueron sometidos a prensado uniaxial para conformar compactos de distintas concentraciones, dichos compactos fueron sometidos a diferentes temperaturas de sinterizado de 800 a 1200 °C buscando la densificación de los compactos. Se realizaron análisis de DRX y los resultados revelan que no hay presencia de fases de óxidos precursores y se aprecia la formación de una fase única de ferrita de lantano con estructura ortorrómbica en todas las temperaturas y concentraciones analizadas. Se realizó la caracterización eléctrica a diferentes frecuencias de los compactos sinterizados como lo es la conductividad, la permitividad relativa y pérdidas dieléctricas para relacionarlo con la temperatura de sinterización. Finalmente, para concluir con este trabajo se realizaron análisis en el VSM, analizando los resultados de magnetometría exhiben una transición de orden antiferromagnético a ferromagnético débil en todas las muestras obtenidas específicamente en la concentración $x=0.3$ molar.

Palabras clave: Ferrita, molienda, sinterizado, dopaje, ortorrómbica

Abstract

In the present work, it was possible to synthesize lanthanum ferrite doped with Ni cations, whose general formula is $\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNFO) covering different concentrations in a range of $x=0.1$ to 0.3 molar by means of the high-energy milling process, using metal oxide powders as precursors. Subsequently, the ground powders were subjected to uniaxial pressing to form compacts of different concentrations, these compacts were subjected to different sintering temperatures from 800 to 1200 °C seeking the densification of the compacts. XRD analyses were performed and the results reveal that there is no presence of precursor oxide phases and the formation of a single lanthanum ferrite phase with orthorhombic structure is observed at all temperatures and concentrations analyzed. The electrical characterization was carried out at different frequencies of the sintered compacts such as conductivity, relative permittivity and dielectric losses to relate it to the sintering temperature. Finally, to conclude with this work, analyses were performed in the VSM, analyzing the magnetometry results exhibiting a transition from antiferromagnetic to weak ferromagnetic order in all samples obtained specifically at the concentration $x=0.3$ molar.

Key words: Ferrite, milling, sintering, doping, orthorhombic

Contenido

Capítulo I. Introducción	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Justificación.	6
1.3 Planteamiento del problema.....	7
1.4 Objetivos.....	8
1.4.1 Objetivo General.....	8
1.4.2 Objetivos Específicos	8
Capítulo II. Marco teórico	10
2.1 Cerámicos avanzados.	10
2.1.1 Definición.....	10
2.1.2 Estructura cristalina.....	11
2.1.3 Perovskita	12
2.2 Ferrita de Lantano.	13
2.2.1 Estructura cristalina.....	13
2.2.2 Propiedades.	14
2.2.3 Propiedades y aplicaciones	15
2.3 Comportamiento magnético de los materiales.....	15
2.3.1 Ciclo de histéresis magnético	17
2.3.2 Comportamientos magnéticos	18
<i>Ferromagnetismo</i>	19
<i>Antiferromagnetismo</i>	19
<i>Paramagnetismo</i>	19
<i>Diamagnetismo</i>	19
2.4 Comportamiento eléctrico/dieléctrico de los materiales.	20
2.4.1 Conductividad eléctrica	20
2.4.2 Permitividad relativa	21
2.4.3 Pérdidas dieléctricas.....	21

2.5 Comportamiento multiferroico.....	21
2.5.1 Definición y relevancia	21
2.5.2 Propiedades ferroicas.....	22
2.5.3 Acoplamiento magneto-eléctrico.....	22
2.6 Métodos de síntesis de cerámicos.	23
2.6.1 Métodos químicos.....	23
<i>Precipitación.</i>	23
<i>Sol–Gel</i>	23
<i>Proceso de mezcla-líquida (liquid-Mix process)</i>	24
<i>Síntesis hidrotermal</i>	24
2.6.2 Métodos físicos.....	24
<i>Cribado</i>	24
<i>Molienda por atrición</i>	25
<i>Molienda vibratoria</i>	25
<i>Molienda por martillos</i>	25
<i>Molienda por bolas</i>	25
2.6.3 Molienda de alta energía.....	26
2.7 Procesamiento de polvos.	26
2.7.1 Prensado	26
2.7.2 Sinterización	27
2.7.3 Propiedades físicas de los compactos en verde y sinterizado	28
Capítulo III. Desarrollo Experimental.....	29
3.1 Materiales.....	30
3.2 Cálculos estequiométricos.....	31
3.3 Instrumentos.	34
3.3.1 Molino de alta energía	35
3.3.2 Prensa hidráulica (matriz y punzón).....	35
3.3.3 Horno de tubo	36

3.3.4 Difracción de rayos X.....	36
3.3.5 Magnetómetro de muestra vibrante.....	37
3.3.6 LCR-metro (Inductancia, capacitancia y resistencia).....	38
Capitulo IV Análisis de Resultados.....	39
4.1 Etapa I. Síntesis de LaFeO ₃ dopada.....	39
4.2 Etapa II. Obtención de compactos sinterizados.	41
4.2.1 Efecto de la sinterización en la densidad de LNFO.....	42
4.3 Etapa III. Caracterización de los compactos sinterizados por 4 h de LaFeO ₃ dopada.	43
4.3.1 Estructura cristalina.....	43
4.3.2 Propiedades eléctricas.....	47
4.3.3 Comportamiento magnético	52
Conclusiones.....	58
Problemática a futuro.....	59
Referencias	60

Índice de figuras

Figura 2.1 Las 14 Redes de Bravais para cada sistema cristalino (cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico y triclinico). Recuperado de Donald R. Askeland Ciencia e ingeniería de Materiales. Universidad de Missouri-Rolla 2013)	11
Figura 2.2 Representación octaédrica de una estructura de perovskita, se señala las posiciones del catión A, catión B y el ion no metálico X. Recuperado de https://consultingmj.wordpress.com/2016/08/10/perovskita-el-material-que-planta-cara-al-silicio/	12
Figura 2.3 Estructura tipo perovskita de LaFeO_3 con estructura ortorrómbica, se señalan los cationes A (Lantano), al catión B (hierro) y ion no metálico (oxígeno) imagen desarrollada por software VESTA.	14
Figura 2.4 Ciclos de histéresis magnética. A) grafica el comportamiento que tiene el campo aplicado “H” contra la magnetización “M”. B) grafica el comportamiento que tiene el campo aplicado “H” contra la Inductancia “B”. Tomado de Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). Ciencia e ingeniería de materiales (7a ed.). México D.F. Cengage Learning.....	17
Figura 2.5 La teoría de bandas explica que los materiales poseen estados cuánticos o bandas de energía que interactúan cuando son sometidos a un campo eléctrico externo (voltaje), determinando.	20
Figura 2.6 El prensado es un método convencional de compactación de polvos cerámicos. A) Se empieza con el llenado de la cavidad del troquel con polvos; B) posición inicial de prensado, C) posición final de los punzones inferior y superior durante la compactación y D) eyección de la pieza. Obtenido de Groover, M. P. (2014). Introducción a los procesos de manufactura. México D. F.: McGraw-Hill.	27
Figura 2.7 Se observa el proceso de sinterización 1) las partículas o granos se tocan unas con otras formando puntos de contacto 2) los puntos de contacto entre los granos forman cuellos 3) los espacios donde no hay puntos de contacto entre los granos se denominan poros 3) el proceso de sinterizado reduce la porosidad incrementando el área de contacto que hay entre los límites de grano.	28
Figura 3.1. Diagrama de flujo experimental.....	29
Figura 3.2 Molino de alta energía marca Spex Sample Prep modelo 8000D.....	35
Figura 3.3 Prensa hidráulica y conjunto matriz-punzón para obtención de pellets	35
Figura 3.4. Horno de tubo para la sinterización de compactos o pellets	36
Figura 3.5. Difractómetro modelo Inel Equinox 2000.....	37

Figura 3.6. Magnetómetro MV Micro Sense modelo EV7	38
Figura 3.7 LCR-metro Marca Hioki modelo 3532-50.....	38
Figura 4.2 Macrofoto de polvos molidos durante 5 h, en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni ²⁺ , (b) 0.2 mol de Ni ²⁺ y (c) 0.3 mol de Ni ²⁺ x=0.1, x=0.2 y x=0.3.....	40
Figura 4.4 Macrofoto de compactos en verde en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni ²⁺ , (b) 0.2 mol de Ni ²⁺ y (c) 0.3 mol de Ni ²⁺	41
Figura 4.5 Macrofoto de compactos sinterizados (800 -1200°C Δ=100°C) en función del nivel de dopaje 0.1 mol de Ni ²⁺ , 0.2 mol de Ni ²⁺ y 0.3 mol de Ni ²⁺	41
Figura 4.6 Efecto de la densidad en función de la temperatura de sinterización con respecto al nivel de dopaje: 0.1 mol de Ni ²⁺ , 0.2 mol de Ni ²⁺ y 0.3 mol de Ni ²⁺	42
Figura 4.7 DRX de los compactos sinterizados por 4 hrs, en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni ²⁺ , (b) 0.2 mol de Ni ²⁺ y (c) 0.3 mol de Ni ²⁺	46
Figura 4.8 Conductividad eléctrica de los compactos tratados a diferentes temperaturas de sinterizado (800°C-1200°C ΔT=100°C) en función del nivel de dopaje: 0.1 mol de Ni ²⁺ , 0.2 mol de Ni ²⁺ y 0.3 mol de Ni ²⁺	48
Figura 4.9 Permitividad relativa y tan δ de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas de (800°C-1200°C ΔT=100°C) con grado de dopaje de 0.1 mol de Ni ²⁺	49
Figura 4.10 Permitividad relativa y Tan δ de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas de (800°C-1200°C ΔT=100°C) con grado de dopaje de 0.2 mol de Ni ²⁺	50
Figura 4.11 Permitividad relativa y tan δ de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas de (800°C-1200°C ΔT=100°C) con grado de dopaje de 0.3 mol de Ni ²⁺	51
Figura 4.12 Ciclos de histéresis magnéticos de los compactos sinterizados por 4 hrs, con nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni ²⁺ a un campo aplicado controlado de -18 a 18 kOe.....	53
Figura 4.13 Ciclos de histéresis magnéticos de los compactos sinterizados por 4 hrs, con nivel de dopaje 0.2 mol de Ni ²⁺ a un campo aplicado controlado de -18 a 18 kOe	55
Figura 4.14 Ciclos de histéresis magnéticos de los compactos sinterizados por 4 hrs, a un nivel de dopaje: de 0.3 mol de Ni ²⁺	56
Figura 2.1 Las 14 Redes de Bravais para cada sistema cristalino (cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico y triclinico). Recuperado de Donald R. Askeland Ciencia e ingeniería de Materiales. Universidad de Missouri-Rolla 2013)	11

Figura 2.2 Representación octaédrica de una estructura de perovskita, se señala las posiciones del catión A, catión B y el ion no metálico X. Recuperado de https://consultingmj.wordpress.com/2016/08/10/perovskita-el-material-que-planta-car-al-silicio/	12
Figura 2.3 Estructura tipo perovskita de LaFeO ₃ con estructura ortorrómbica, se señalan los cationes A (Lantano), al catión B (hierro) y ion no metálico (oxígeno) imagen desarrollada por software VESTA.	14
Figura 2.4 Ciclos de histéresis magnética. A) grafica el comportamiento que tiene el campo aplicado “H” contra la magnetización “M”. B) grafica el comportamiento que tiene el campo aplicado “H” contra la Inductancia “B”. Tomado de Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). Ciencia e ingeniería de materiales (7a ed.). México D.F. Cengage Learning.....	17
Figura 2.5 La teoría de bandas explica que los materiales poseen estados cuánticos o bandas de energía que interactúan cuando son sometidos a un campo eléctrico externo (voltaje), determinando.	20
Figura 2.6 El prensado es un método convencional de compactación de polvos cerámicos. A) Se empieza con el llenado de la cavidad del troquel con polvos; B) posición inicial de prensado, C) posición final de los punzones inferior y superior durante la compactación y D) eyección de la pieza. Obtenido de Groover, M. P. (2014). Introducción a los procesos de manufactura. México D. F.: McGraw-Hill.	27
Figura 2.7 Se observa el proceso de sinterización 1) las partículas o granos se tocan unas con otras formando puntos de contacto 2) los puntos de contacto entre los granos forman cuellos 3) los espacios donde no hay puntos de contacto entre los granos se denominan poros 3) el proceso de sinterizado reduce la porosidad incrementando el área de contacto que hay entre los límites de grano.	28
Figura 3.1. Diagrama de flujo experimental.....	29
Figura 3.2 Molino de alta energía marca Spex Sample Prep modelo 8000D.....	35
Figura 3.3 Prensa hidráulica y conjunto matriz-punzón para obtención de pellets	35
Figura 3.4. Horno de tubo para la sinterización de compactos o pellets	36
Figura 3.5. Difractómetro modelo Inel Equinox 2000.....	37
Figura 3.6. Magnetómetro MV Micro Sense modelo EV7	38
Figura 3.7 LCR-metro Marca Hioki modelo 3532-50.....	38
Figura 4.2 Macrofoto de polvos molidos durante 5 h, en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni ²⁺ , (b) 0.2 mol de Ni ²⁺ y (c) 0.3 mol de Ni ²⁺ x=0.1, x=0.2 y x=0.3.....	40

Figura 4.4 Macrofoto de compactos en verde en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni ²⁺ , (b) 0.2 mol de Ni ²⁺ y (c) 0.3 mol de Ni ²⁺	41
Figura 4.5 Macrofoto de compactos sinterizados (800 -1200°C Δ=100°C) en función del nivel de dopaje 0.1 mol de Ni ²⁺ , 0.2 mol de Ni ²⁺ y 0.3 mol de Ni ²⁺	41
Figura 4.6 Efecto de la densidad en función de la temperatura de sinterización con respecto al nivel de dopaje: 0.1 mol de Ni ²⁺ , 0.2 mol de Ni ²⁺ y 0.3 mol de Ni ²⁺	42
Figura 4.7 DRX de los compactos sinterizados por 4 hrs, en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni ²⁺ , (b) 0.2 mol de Ni ²⁺ y (c) 0.3 mol de Ni ²⁺	46
Figura 4.8 Conductividad eléctrica de los compactos tratados a diferentes temperaturas de sinterizado (800°C-1200°C ΔT=100°C) en función del nivel de dopaje: 0.1 mol de Ni ²⁺ , 0.2 mol de Ni ²⁺ y 0.3 mol de Ni ²⁺	48
Figura 4.9 Permitividad relativa y tan δ de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas de (800°C-1200°C ΔT=100°C) con grado de dopaje de 0.1 mol de Ni ²⁺	49
Figura 4.10 Permitividad relativa y Tan δ de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas de (800°C-1200°C ΔT=100°C) con grado de dopaje de 0.2 mol de Ni ²⁺	50
Figura 4.11 Permitividad relativa y tan δ de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas de (800°C-1200°C ΔT=100°C) con grado de dopaje de 0.3 mol de Ni ²⁺	51
Figura 4.12 Ciclos de histéresis magnéticos de los compactos sinterizados por 4 hrs, con nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni ²⁺ a un campo aplicado controlado de -18 a 18 kOe.....	53
Figura 4.13 Ciclos de histéresis magnéticos de los compactos sinterizados por 4 hrs, con nivel de dopaje 0.2 mol de Ni ²⁺ a un campo aplicado controlado de -18 a 18 kOe	55
Figura 4.14 Ciclos de histéresis magnéticos de los compactos sinterizados por 4 hrs, a un nivel de dopaje: de 0.3 mol de Ni ²⁺	56

Índice de tablas

Tabla 2.1 Momento de spin de los electrones del nivel de energía 3d que poseen ciertos metales de transición, las flechas indican la dirección del spin.....	16
Tabla 3.1. Información de los reactivos utilizados para la síntesis de las de las ferritas de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en las composiciones deseadas.	31
Tabla 3.2. Pesos de los óxidos precursores o de partida	34
Tabla 4.1 Valores de densidad experimental de los compactos sinterizados con respecto al nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni^{2+} , (b) 0.2 mol de Ni^{2+} y (c) 0.3 mol de Ni^{2+}	43
Tabla 4.2 Valores de magnetización específica para la composición 0.1 de cationes de Ni^{2+} a un campo de ± 18 kOe	54
Tabla 4.3 Valores de magnetización específica para la composición 0.2 de cationes de Ni^{2+} a un campo de ± 18 kOe	55
Tabla 4.4 Valores de magnetización específica para la composición $X=0.3$ de cationes de Ni^{2+} a un campo de ± 18 k Oe	57

Capítulo I. Introducción

Los cerámicos conforman un grupo muy destacado de los materiales que han sido responsables del desarrollo de la humanidad a lo largo de la historia, y en su constitución se forman por sólidos inorgánicos metálicos o no metálicos procesados mediante tratamiento térmico. Entre las diferentes clasificaciones, destaca aquella que distingue dos grandes grupos de cerámicos en función de sus aplicaciones: (i) los cerámicos tradicionales, que se constituyen mayormente por arcillas, sílices y feldespatos, y se caracterizan por encontrarse en la naturaleza sin necesidad de realizar ningún método de transformación, y (ii) los cerámicos avanzados, que generalmente se obtienen por síntesis controlada y se caracterizan por poseer un conjunto de propiedades muy específicas, que pueden ser ópticas, eléctricas, magnéticas y/o mecánicas, y que son empleados para aplicaciones en las que los materiales tradicionales no son capaces de satisfacer las exigencias de diseño [1]. Un grupo de materiales cerámicos avanzados muy interesantes son los cerámicos magnéticos, y particularmente las ferritas, conformadas por la combinación de hierro con oxígeno a la que se le introducen diferentes átomos de otros elementos, conformando diferentes composiciones y estructuras cristalinas.

Las ferritas se han estudiado desde el año 1909, con el interés de sustituir las aleaciones de hierro por nuevos materiales que mostraran mayor resistencia a la corrosión a la vez que una adecuada magnetización frente a un campo magnético externo [2]. La investigación en torno a este tipo de materiales, las ferritas, ha propiciado el diseño de numerosas variantes desde el punto de vista de composición y estructura cristalina, lo que ha permitido un avance tecnológico muy rápido, asociado al desarrollo de diversos dispositivos para sensores, almacenamiento de datos, biomedicina y cátodos en celdas de óxidos sólidos [3]. Las ferritas poseen enlace iónico y pueden mostrar numerosos tipos de estructura cristalina u organización de sus iones en el espacio, tales como cúbica, ortorrómbica, hexagonal y romboédrica, pero entre todas destacan las ferritas que presentan estructura perovskita, con fórmula general ABO_3 , las cuales constituyen una de las estructuras básicas y fundamentales que se han estudiado en las ferritas, debido a su simplicidad y a las elevadas

posibilidades de formar nuevas soluciones sólidas por sustitución catiónica en posiciones A y/o B de la estructura cristalina [4]. Dentro del grupo de las ferritas, en los últimos años se ha centrado la investigación en las ferritas de lantano, LaFeO_3 , la cual presenta una estructura tipo perovskita y está conformada por una red tridimensional de octaedros de oxígeno rodeando al Fe^{3+} , formando unidades FeO_6 , con una organización espacial del tipo perovskita distorsionada del tipo ABO_3 , con cuatro unidades moleculares por celda unidad, donde los iones La^{3+} se localizan en las posiciones A, mientras que los Fe^{3+} se encuentran en las posiciones B. Esta organización atómica es la que ofrece la posibilidad de realizar modificaciones en su estructura electrónica y magnética con relativa facilidad, mediante distorsiones inducidas por el método de síntesis y por el dopaje en los diferentes sitios intersticiales [5].

1.1 Antecedentes

Debido al gran interés en disponer de multiferroicos monofásicos, se han realizado numerosas investigaciones enfocadas en la síntesis de LaFeO_3 con y sin dopaje. En este contexto, Boumaza y sus colaboradores [6], empleando el método de sol-gel, lograron sintetizar LaFeO_3 de tipo perovskita monofásica, en tamaños nanométricos y sin la presencia de fases secundarias, la cual presentó muy buenas propiedades físicas y electroquímicas que mostraron su gran eficiencia como fotocatalizador en la producción de oxígeno bajo luz visible. Similarmente, Wiranwetchayan y colaboradores [7] sintetizaron nanopartículas de perovskita LaFeO_3 mediante el método de plasma de microondas combinado con calcinación a alta temperatura entre 700 y 1000 °C. En esta investigación se estudió la influencia de la temperatura de calcinación sobre la morfología, la estructura cristalina, la pureza y la composición atómica de las muestras, concluyendo así que es posible modular el dopaje en LaFeO_3 con diferentes iones metálicos para evaluar sus propiedades.

Hablando de trabajos más directamente relacionados con el dopaje de Ni en LaFeO_3 , Deepapriya en 2018 [8] en su estudio habla sobre el efecto de la sustitución de lantano sobre las propiedades estructurales y magnéticas de la ferrita de níquel sintetizadas por la técnica de coprecipitación en concentraciones $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$. La introducción de iones de lantano en la red condujo a un aumento del parámetro de la red y del tamaño de los cristalitos. Además, aumentó la fracción de sitios A ocupados por el catión ferritas, incrementándose el grado de la estructura de espinela inversa. También se indica que este material tiene la máxima coercitividad y una magnetización residual comparativamente alta. Sin embargo, la magnetización de saturación muestra una tendencia descendente con la adición de lantano.

Recientemente, [9] se demostró que se puede sintetizar LaFeO_3 pura, sin la presencia de óxidos precursores o fases secundarias, mediante el método de molienda mecánica de alta energía asistida con un tratamiento de sinterizado a 800 °C durante 2 horas. Este mismo estudio señala que bajo estas condiciones de síntesis, el material muestra un

comportamiento antiferromagnético, siendo la organización de los cationes en la estructura cristalina responsable de este comportamiento, ya que los momentos magnéticos se cancelan entre sí, resultando en un nulo momento magnético en el material.

A pesar de que LaFeO_3 se puede sintetizar pura a través de diversos métodos, este componente no se polariza eléctricamente y presenta un comportamiento antiferromagnético tipo G, donde el momento magnético neto del material es nulo, debido a que los momentos magnéticos de los iones de Fe^{3+} vecinos, ubicados en los sitios octaédricos de la celda, se disponen en la misma dirección y en sentido opuesto, cancelándose entre sí [9] limitando el rango de aplicaciones. Con el objetivo de mejorar algunas de las propiedades eléctricas, magnéticas y fotocatalíticas de LaFeO_3 , las investigaciones se han enfocado en evaluar el efecto del dopaje, en posiciones del Fe^{3+} y del La^{3+} , sobre la estructura cristalina y sus propiedades.

Las investigaciones han concluido que la sustitución parcial de La^{3+} por otros elementos puede suprimir, en algunos casos, el efecto antiferromagnético y potenciar las propiedades ferromagnéticas de LaFeO_3 . En ese sentido, se ha buscado modificar el orden magnético mediante el dopaje catiónico con diferentes elementos como Na^+ [10], Ba^{2+} [11], Mn^{3+} [12] y Co^{2+} [13] entre otros, demostrando que el orden antiferromagnético puede ser suprimido debido a: (i) distorsiones estructurales por la diferencia de radio iónico, y (ii) la presencia de iones de Fe^{4+} generados como mecanismo de compensación de cargas al sustituir con un catión de carga diferente. La presencia de Fe^{4+} enlazado a Fe^{3+} a través de un O^{2-} genera un acoplamiento ferromagnético entre espines, lo cual modifica el orden antiferromagnético.

Entre los posibles dopantes para materiales de perovskita de LaFeO_3 , destaca el Ni^{2+} , que es un elemento interesante debido a su gran similitud con el Fe^{3+} , al que es esperable que sustituya en un elevado rango de composición, ya que sus radios iónicos son similares, siendo de 0.645 y 0.69 Å para el Ni^{2+} y el Fe^{3+} , respectivamente [14], por lo que de acuerdo a las reglas de Hume-Rothery, sería posible la sustitución. Por otro lado, el Ni^{2+} también puede estabilizarse en una coordinación octaédrica al igual que el hierro, lo que favorece el intercambio de iones en la estructura cristalina [15]. Además, el momento magnético del

Ni^{2+} es de $2.8 \mu_B$, muy diferente al del Fe^{3+} , que es de $5.9 \mu_B$, lo que permite prever que al sustituir en posiciones del Fe^{3+} modificará la estructura magnética y, por lo tanto, frustrará el orden antiferromagnético [16].

A pesar de lo anterior, existen serias dudas sobre estos resultados, porque en todos los casos estudiados las propiedades magnéticas se obtienen a partir de materiales nanométricos, incluidos materiales 2D, donde el origen del magnetismo se atribuye a la frustración de la cicloide magnética según la Interacción Dzyaloshinskii-Moriya [17]. Además, los investigadores se centran en las propiedades magnéticas de las nanopartículas obtenidas como propiedad aislada, pero no hay información sobre las propiedades multiferroicas en materiales a granel, después del procesamiento de prensado y sinterización, que afecta las propiedades dieléctricas, eléctricas y magnéticas.

Aunque LaFeO_3 y sus compuestos dopados han sido objeto de extensos estudios debido a sus interesantes propiedades tecnológicas, todavía falta evaluar el efecto de la molienda de bolas de alta energía en las propiedades multiferroicas del LaFeO_3 dopado en bulto. Este método se ha demostrado como una técnica eficiente, versátil y económica para la síntesis de cerámicos avanzados como ferritas y magnanitas [18]. Con base en lo mencionado anteriormente, en este trabajo de tesis, se estudia LaFeO_3 dopada con níquel en bulto, sintetizado mediante molienda de bolas de alta energía asistida con tratamiento térmico a baja temperatura.

1.2 Justificación.

Hoy en día, el diseño y las especificaciones de nuevos materiales representan un desafío, ya que el desarrollo tecnológico continúa incrementándose constantemente, requiriendo una mayor innovación que tenga en cuenta el costo de procesamiento, la optimización y el tipo de aplicación. Dentro del grupo de materiales se encuentran los cerámicos avanzados, particularmente las ferritas, cuyas aplicaciones van desde el ámbito de la industria automotriz hasta la electrónica y la medicina, lo que ha generado un gran interés en su estudio y en el diseño de nuevos modelos que ayuden a modificar microestructuralmente este tipo de materiales.

Considerando el tipo de estructura de las ferritas, que en su mayoría son de tipo perovskita, tienen la capacidad de someterse al dopaje. Por medio de un método sencillo y eficaz de síntesis, como lo es la molienda mecánica de alta energía asistida con tratamiento térmico de sinterización, se abre la posibilidad de obtener ferritas dopadas de manera óptima empleando diferentes tipos de óxidos metálicos como precursores.

Debido a lo anterior, el níquel resulta ser una opción de dopaje, especialmente los cationes de Ni^{2+} , debido a que poseen un radio iónico similar al del catión Fe^{3+} , un ordenamiento espacial de tipo octaédrico y un momento magnético diferente. Esto con la finalidad de estudiar los efectos del dopaje en sus propiedades magnetoeléctricas. Además, se someterán a diferentes tratamientos térmicos de sinterización, ya que existen pocos reportes sobre el dopaje con cationes de Ni^{2+} sometidos a diferentes tratamientos térmicos de sinterizado.

1.3 Planteamiento del problema.

Conforme a los antecedentes previamente mostrados en el estudio de la ferrita de lantano (LaFeO_3), se explica que es posible la síntesis y el intercambio de posiciones de La^{+2} o Fe^{+3} empleando diferentes métodos, ya sea por las vías químicas o físicas, sin embargo, son pocos los estudios acerca del método de síntesis y procesos de sinterización que se propone y es el enfoque en este trabajo de tesis.

La LaFeO_3 es un multiferroico que es fácil de sintetizar y procesar a temperatura relativamente baja (aproximadamente $800\text{ }^\circ\text{C}$). Además, cristaliza en una estructura del tipo perovskita, lo que posibilita un amplio rango de aplicaciones tecnológicas. A pesar de lo anterior, sus aplicaciones se ven limitadas debido a que presenta un orden antiferromagnético. Por ello, en este trabajo se propone un método sencillo y económico para frustrar este orden magnético, particularmente mediante el empleo de molienda de alta energía y la sustitución de posiciones atómicas por cationes que presentan un momento magnético diferente al del Fe^{3+} . Se empleará como procesamiento la molienda de alta energía seguida de un tratamiento térmico de sinterización, modificando la temperatura para promover la difusión en estado sólido, que mantenga la distribución catiónica del perovskita pero que modifique el orden antiferromagnético a ferromagnético, debido a las distorsiones estructurales y al cambio en el momento magnético del catión sustituto, particularmente el Ni^{2+} .

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la temperatura de sinterización de polvos compactados de ferrita de lantano sustituida con níquel, de fórmula general $\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNFO) en un rango de $x=0.1$ a 0.3 molar, mediante el análisis de la estructura cristalina, propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas, para estudiar el rango de sus aplicaciones tecnológicas.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar polvos de ferrita de lantano dopada con níquel ($\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.1$) mediante molienda de alta energía durante 5 horas a partir de mezclas de óxidos de hierro (III), óxido de níquel y óxido de lantano para sustituir iones de Ni^{2+} en posiciones octaédricas del Fe^{3+} en un rango de $x=0.1$, 0.2 y 0.3 .
- Realizar compactos de ferrita de lantano dopada con níquel ($\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$) mediante compactación uniaxial de 1400 MPa
- Sinterizar los compactos de ferrita de lantano dopada con níquel ($\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.1$) variando la temperatura de sinterización ($800 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T=100 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 4 horas.
- Realizar la caracterización cristalográfica de los compactos de ferrita de lantano dopada con níquel ($\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.1$) sinterizados a diferentes temperaturas mediante difracción de rayos X.
- Medir densidad de los compactos de ferrita de lantano dopada con níquel ($\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.1$) sinterizados a diferentes temperaturas.
- Realizar la caracterización magnética de los compactos de ferrita de lantano dopada con níquel ($\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.1$) sinterizados a diferentes temperaturas mediante magnetometría de muestra vibrante.
- Realizar la caracterización eléctrica de los compactos de ferrita de lantano dopada con níquel ($\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.1$) sinterizados a diferentes

temperaturas obteniendo su resistividad bajo una corriente AC en un rango de frecuencias de 50 Hz a 5 MHz

- Caracterizar las propiedades dieléctricas de permitividad relativa, pérdidas dieléctricas y capacitancia de los compactos de ferrita de lantano dopada con níquel ($\text{LaNi}_{x-1}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.1$) sinterizados a diferentes temperaturas con barridos de frecuencias de 50 Hz a 5 MHz con espectroscopia de impedancias.

Capítulo II. Marco teórico

En este capítulo se abordan todos los conceptos teóricos básicos necesarios para la completa comprensión de la tesis, específicamente se presenta la descripción de los cerámicos, con especial énfasis en los cerámicos avanzado y las ferritas de lantano, posteriormente se describen las propiedades eléctricas y magnéticas que presentan los materiales y finalmente se abordan los métodos de síntesis que pueden ser empleados para la obtención de cerámicos avanzados, y particularmente las ferritas objeto de estudio en esta tesis.

2.1 Cerámicos avanzados.

2.1.1 Definición

En general los materiales cerámicos se han usado desde los antiguos imperios evolucionando a la par de las necesidades del ser humano, llegando a ser usados en aplicaciones de ingeniería debido a sus propiedades de dureza y tenacidad, por ser buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones de conducción y gran estabilidad química [21].

Los cerámicos se clasifican en dos grupos: los materiales cerámicos tradicionales y los materiales cerámicos de ingeniería o avanzados. Distintivamente, la cerámica tradicional está hecha de tres componentes básicos: arcilla, sílice (sílex) y feldespato sin embargo en este trabajo se enfocará más en los llamados cerámicos avanzados.

En definición los cerámicos avanzados o de ingeniería están diseñados para optimizar propiedades específicas a temperaturas elevadas y para alcanzar dichas propiedades se requiere a comparación de las cerámicas tradicionales un extremo control en la pureza, en el procesamiento y en su microestructura [22].

Consisten típicamente en compuestos puros o casi puros y se diseñan para aplicaciones que aprovechen sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, electroópticas y magnetoeléctricas, tanto en bulto como en película delgada.

2.1.2 Estructura cristalina

En las cerámicas, los átomos se unen en distintos tipos de enlace y disposiciones geométricas que se repiten en todo el material para formar una estructura cristalina. La estructura cristalina resultante depende del tipo de enlace atómico, el tamaño de los átomos (o iones) y la carga eléctrica de los iones [23].

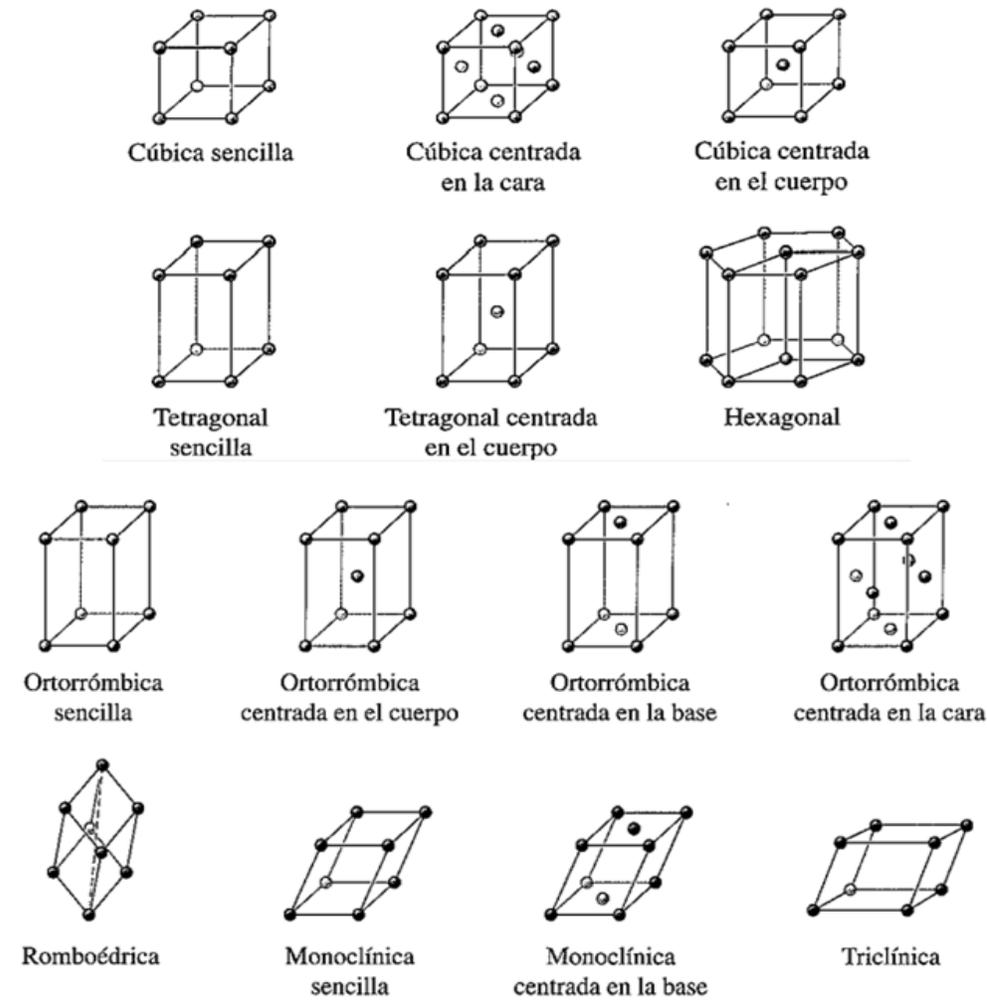


Figura 2.1 Las 14 Redes de Bravais para cada sistema cristalino (cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico y triclinico). Recuperado de Donald R. Askeland Ciencia e ingeniería de Materiales. Universidad de Missouri-Rolla (2013)

Existen 14 formas de arreglar los átomos en 3 dimensiones a estos arreglos tridimensionales únicos de punto de red se les conoce como redes de Bravais figura 2.4, dichas redes se agrupan en 7 sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico y triclínico).

2.1.3 Perovskita

La gran variedad de cerámicos avanzados poseen diversas estructuras y ordenamientos, una de ellas son las estructuras ternarias que son extremadamente importantes para la tecnología, son utilizados en aplicaciones avanzadas dieléctricas, magnéticas, refractarias, estructurales y ópticas [23].

Entre las diferentes composiciones ternarias se encuentran las de tipo perovskita (ABX_3) y han despertado un gran interés, dado que su estructura permite incorporar iones, los cuales mejoran sus propiedades ferroeléctricas y con alta constante dieléctrica [24].

Los materiales tipo perovskita tienen forma general ABX_3 figura 2.5, donde A y B son cationes metálicos y X es un ion no metálico, el más común es el oxígeno. Por lo general el radio iónico del catión A es mayor al radio iónico del catión B [25].

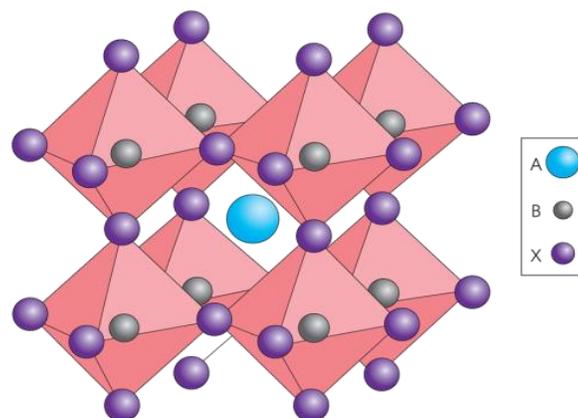


Figura 2.2 Representación octaédrica de una estructura de perovskita, se señala las posiciones del catión A, catión B y el ion no metálico X. Recuperado de <https://consultingjmj.wordpress.com/2016/08/10/perovskita-el-material-que-planta-cara-al-silicio/>

Muchas composiciones con estructura perovskitas están distorsionadas. El catión en posición B está desplazado ligeramente del centro, esto da lugar a octaedros excéntricos distorsionados [23]. El efecto de esto se observa en las propiedades dieléctricas y dicha distorsión pueden resultar interesantes y favorables ya que esto permitiría modular sus propiedades [12].

2.2 Ferrita de Lantano.

En general la comunidad científica ha ocupado los materiales de tipo ferrita para múltiples aplicaciones, debido a que son materiales cerámicos tecnológicos de propiedades magnéticas cuyo principal componente es el óxido de hierro (Fe_2O_3).

Entre las clases de ferritas existe una muy interesante de estudiar debido a su gran estabilidad química y potenciales aplicaciones [26]. La ferrita de lantano con fórmula química LaFeO_3 es un compuesto inorgánico, considerado como un material cerámico semiconductor, poseyendo propiedades físico-químicas, ópticas y ferroicas muy interesantes [27] utilizadas ampliamente en el campo industrial y científico.

2.2.1 Estructura cristalina

La LaFeO_3 presenta una estructura cristalina ortorrómbica por lo que se le denomina también ortoferrita [28] conformada por una red tridimensional de octaedros de oxígeno rodeando al Fe^{3+} , formando unidades FeO_6 presentando una organización espacial tipo perovskita ABO_3 con cuatro unidades moleculares por celda unidad, donde los iones La^{3+} se localizan en las posiciones A, mientras que los Fe^{3+} se encuentran en posiciones B, figura 2.6 [24].

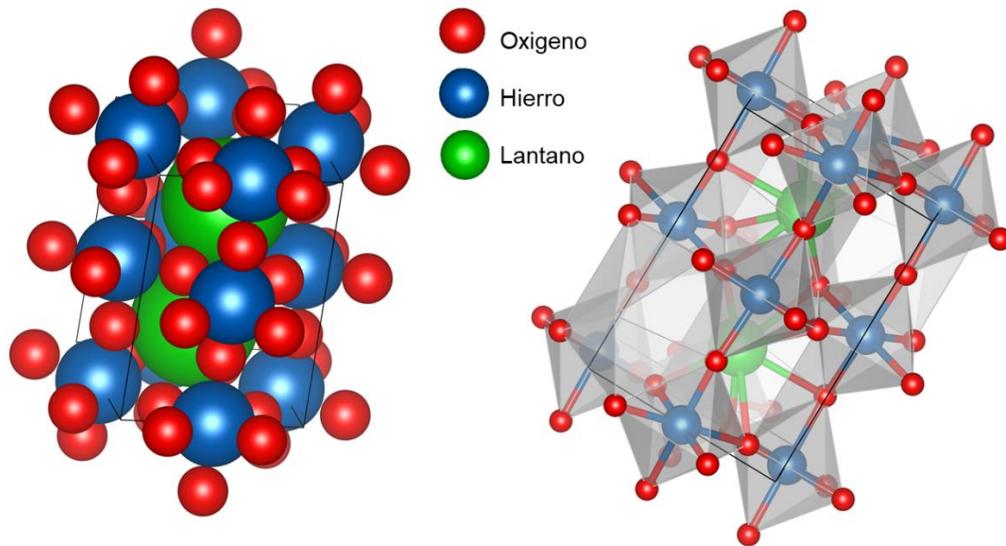


Figura 2.3 Estructura tipo perovskita de LaFeO_3 con estructura ortorrómbica, se señalan los cationes A (Lantano), al catión B (hierro) y ion no metálico (oxígeno) imagen desarrollada por software VESTA.

2.2.2 Propiedades.

Las propiedades de LaFeO_3 son muy distintas de otros materiales, esto como ya se dijo es debido al tipo de enlaces y estructura que presenta, en este subtema se explica las propiedades que tiene la ferrita de lantano [28].

La ferrita de lantano (LaFeO_3) atrae mucha atención debido a sus complejas propiedades magnéticas y eléctricas con una correlación entre el ordenamiento del espín y la carga.

Siendo más específico la ferrita de lantano presenta lo que se conoce como ferroelectricidad, esto debido a que en LaFeO_3 los iones de Fe^{3+} alrededor de la celda unitaria de O^{2-} se corren ligeramente de su centro provocando que las celdas unitarias no cuenten con un centro de simetría produciendo pequeños dipolos eléctricos [29].

La estructura magnética de la LaFeO_3 está determinada por los espines del Fe^{3+} , los cuales se encuentran en las dos subredes octaédricas que forman los O^{2-} , los cuales se encuentran

en posiciones paralelas con orientaciones de espines opuestos, lo cual genera un orden antiferromagnético tipo G (AF), donde la magnetización neta es nula [24].

Estos comportamientos que presenta la ferrita de lantano de ferroelectricidad y antiferromagnetismo derivan en un concepto llamado materiales multiferroicos, pero se abordará con más detalle en temas posteriores ya que hay más tipos de propiedades multiferroicos que es importante de analizar.

2.2.3 Propiedades y aplicaciones

La ferrita de lantano LaFeO_3 se ha investigado intensamente debido a sus potenciales aplicaciones derivadas de sus propiedades físicas y químicas empleadas en diferentes tecnologías [28].

Algunos usos y aplicaciones de este material son para materiales electromagnéticos, pilas de combustible de óxidos sólidos, sensores de gas y catalizadores. Algunas de sus aplicaciones de este material son biosensores, catálisis, sensores químicos, campo de la electroquímica, pigmentos respetuosos con el medio ambiente, dispositivos electrónicos de spin [27].

2.3 Comportamiento magnético de los materiales.

Como ya se sabe toda la materia está conformada por átomos y a su vez de electrones que orbitan alrededor de ellos, por ende, cualquier material se dice que puede magnetizarse [30] dependiendo de su estructura, composición y la intensidad del campo magnético a la cual se aplique.

El comportamiento magnético de los materiales deriva del movimiento de los electrones alrededor del núcleo atómico y del espín que tienen estos electrones sobre su propio eje [30].

Cuando el electrón gira, hay un momento magnético asociado con ese movimiento. El momento magnético de un electrón debido a su giro se conoce como magnetón de Bohr (μ_B). Esta es una constante fundamental y se define como:

$$\mu_B = \frac{qh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \quad (\text{ec. 1})$$

El hecho de que no todos los materiales sean magnéticos por naturaleza se debe al principio de exclusión de Pauli donde indica que dos electrones dentro en un mismo orbital deben tener espines opuestos. Esto significa que los momentos magnéticos derivados de su espín electrónico tienen signos opuestos ($\uparrow\downarrow$) cancelándose.

El segundo efecto es que los momentos orbitales de los electrones también se cancelan entre sí, ya que, en una capa llena por completo, el espín de todos los electrones y los momentos orbitales se cancelan. Por ende, la mayoría de elementos carecen de un momento magnético neto (no son magnéticos por naturaleza) tabla 2.1.

Tabla 2.1 Momento de spin de los electrones del nivel de energía 3d que poseen ciertos metales de transición, las flechas indican la dirección del spin.

Electrones 3d no apareados	Átomo	Número de electrones	Orbitales 3d de la configuración electrónica					electrones 4s
4	Fe	26	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	2
3	Co	27	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	2
2	Ni	28	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	2
0	Cu	29	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	1

En la tabla anterior se aprecia que el átomo de Fe, Co y Ni los electrones del orbital 3d no apareados son responsables del magnetismo que estos elementos exhiben. El átomo del hierro tiene 4 electrones 3d no apareados, el átomo del cobalto 3 y el níquel 2 [29].

2.3.1 Ciclo de histéresis magnético

En general los materiales magnéticos se pueden clasificar dependiendo del grado relativo para magnetizar y desmagnetizar, si un material se magnetiza y desmagnetiza con relativa facilidad es un material magnético blando, y si el material se magnetiza permanentemente o es más complicado desmagnetizar es un material magnético duro.

Los ciclos de histéresis son representaciones graficas donde señalan ya sea la inducción magnética “B” o la magnetización “M” que puede alcanzar un material en función de un campo magnético aplicado y son de suma importancia ya que permiten un análisis adecuado cuando se caracteriza magnéticamente un material en este caso por magnetometría de muestra vibrante [29] figura 2.7.

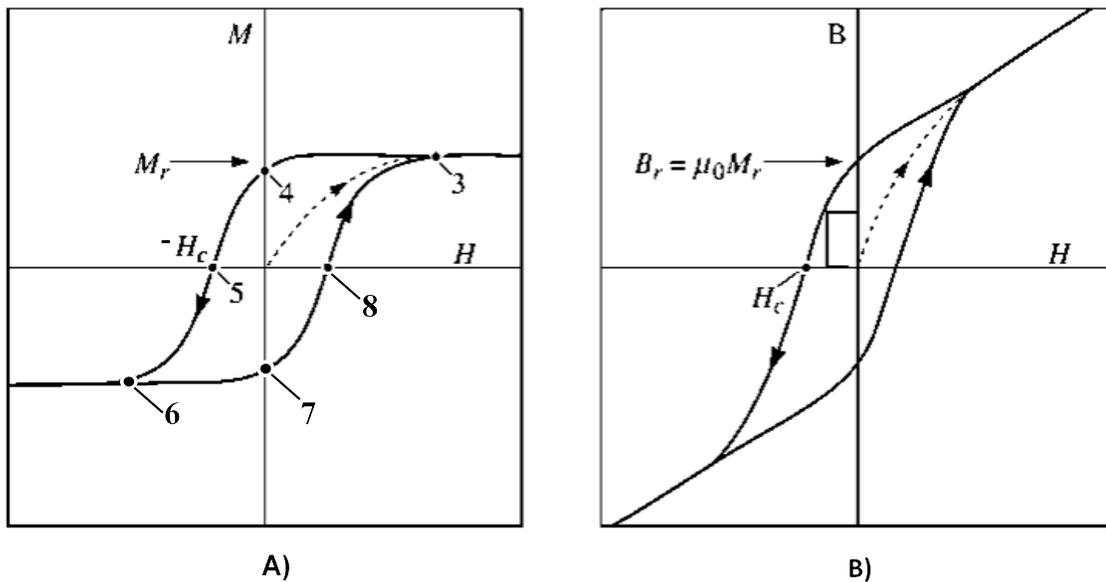


Figura 2.4 Ciclos de histéresis magnética. A) grafica el comportamiento que tiene el campo aplicado “H” contra la magnetización “M”. B) grafica el comportamiento que tiene el campo aplicado “H” contra la Inductancia “B”. Tomado de Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). Ciencia e ingeniería de materiales (7a ed.). México D.F. Cengage Learning.

Tal y como se observa en la figura 2.7A) se grafica la magnetización “M” en función del campo, demostrando que cuando se incrementa el campo desde el origen, la magnetización del material aumenta (curva interlineada) hasta llegar a la magnetización de saturación (M_s) punto 3, que es el punto máximo donde el material se magnetiza cuando se le aplica cierta intensidad de un campo.

Una vez alcanzado este punto se reduce el campo hasta llegar a cero, mostrando una curva diferente a la interlineada, aquí la magnetización que se obtiene después de quitar el campo magnético se le conoce como magnetización remanente (M_r) punto 4.

Para desmagnetizar el material a un valor de cero, se procede con la aplicación de un campo inverso (negativo) hasta llegar a fuerza coercitiva ($-H_c$) punto 5, pero si se sigue intensificando la aplicación de dicho campo inverso, el material alcanzará ahora una magnetización de saturación del campo inverso punto 6.

Tal y como se produce el efecto del punto 4, ocurre lo mismo con el campo inverso, donde al disminuirlo a cero el material tendrá una magnetización remanente del campo inverso punto 7, completando el ciclo aplicando un campo positivo hasta llegar a la magnetización cero del material con una fuerza coercitiva (H_c) punto 8.

El área contenida en el interior del ciclo de histéresis se relaciona con la energía consumida o perdida de energía magnética por unidad de volumen durante un ciclo del campo alternante [30].

Dependiendo de la cantidad de energía consumida de magnetización, determinara si el material es magnético duro o magnético blando [31], entre más energía requerida el material será magnético duro, pero si requiere de poca energía corresponderá al grupo de magnético blando.

2.3.2 Comportamientos magnéticos

Como se ha estado analizando el comportamiento magnético de los materiales está en función de la respuesta que presentan los momentos magnéticos de las partículas cuando

se exponen a un campo magnético externo [32]. Los materiales se pueden clasificar acorde a dicha respuesta en: Ferromagnéticos, antiferromagnéticos, paramagnéticos y diamagnéticos.

Ferromagnetismo

El ferromagnetismo se presenta en aquellos materiales cuyos espines magnéticos del material tienden a orientarse en una misma dirección y sentido (Aguirre, 2023) provocando un momento magnético permanente con o sin la presencia de un campo externo (Callister y Rethwisch, 2015), en consecuencia, los materiales ferromagnéticos poseen magnetizaciones permanentes relativamente altas.

Antiferromagnetismo

Los materiales denominados antiferromagnéticos son aquellos que no presentan el fenómeno de magnetización espontánea cuando se les aplica un campo magnético externo, debido a que sus momentos magnéticos se ordenan de forma anti-paralela, cancelando el momento magnético total o neto (Aguirre, 2023).

Paramagnetismo

En ciertos materiales cada átomo posee dipolos magnéticos cuya orientación está de forma aleatoria de tal forma que al aplicar un campo magnético externo estos tienden a alinearse dependiendo de la dirección a la cual el campo está aplicado (Callister y Rethwisch, 2015). Como los dipolos no interactúan, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes para alinear todos los dipolos. Además, el efecto se pierde tan pronto como se retira el campo magnético (Askeland 2017).

Diamagnetismo

Un material es considerado diamagnético cuando al aplicarle un campo magnético externo se inducen dipolos magnéticos los cuales son orientados de manera antiparalela con

respecto al campo [32], este tipo de comportamientos no tiene muchas aplicaciones a nivel ingeniería.

2.4 Comportamiento eléctrico/dieléctrico de los materiales.

El comportamiento y las propiedades eléctricas están determinadas por la respuesta que ofrecen los materiales al flujo de corriente eléctrica [32], este comportamiento al flujo deriva en una clasificación de materiales conductores, semiconductores y materiales dieléctricos.

2.4.1 Conductividad eléctrica

Existen dos enfoques, basados en la teoría de bandas, que nos permiten entender los fenómenos de conductividad eléctrica y térmica en los materiales sólidos [33].

F. Bloch (1928), establece que los electrones de valencia en un metal se encuentran sujetos a un potencial no constante (periódico) y cuya periodicidad es impuesta por la estructura cristalina. El otro, la teoría de W. Heitler y F. London, considera los efectos sobre los niveles energéticos de átomos aislados, cuando dichos átomos se encuentran agrupados en un cristal (átomos inter-actuantes) figura 2.5.

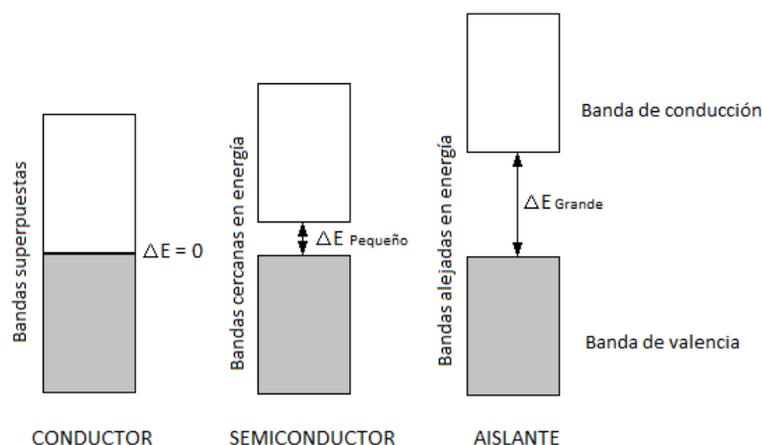


Figura 2.5 La teoría de bandas explica que los materiales poseen estados cuánticos o bandas de energía que interactúan cuando son sometidos a un campo eléctrico externo (voltaje), determinando.

2.4.2 Permitividad relativa

También llamada constante dieléctrica, ϵ , es una propiedad fundamental de un material o sustancia, definida como una medida de la facilidad con que un material es polarizado por un campo eléctrico en relación con el vacío que cambia de acuerdo con la naturaleza del sistema de interés.

La constante dieléctrica mide la interacción de un campo eléctrico oscilante con una molécula, es decir, un campo eléctrico que oscila entre valores positivos y negativos a una determinada frecuencia en una molécula.

2.4.3 Pérdidas dieléctricas

Cuando se establece la polarización, se mueven cargas (los iones o nubes de electrones se desplazan). Si el campo eléctrico oscila, las cargas se mueven hacia adelante y hacia atrás. Estos desplazamientos son extraordinariamente pequeños (por lo general $< 1 \text{ \AA}$); no obstante, provocan pérdidas dieléctricas. Esta energía se pierde como calor. La pérdida dieléctrica es semejante a la deformación viscosa de un material. Si se desea almacenar una carga, como en un condensador, la pérdida dieléctrica no es buena; pero si se desea usar microondas para calentar un alimento, las pérdidas dieléctricas que ocurren en el agua contenida en el alimento son grandes. Es frecuente que las pérdidas dieléctricas se midan empleando un parámetro conocido como $\tan \delta$.

2.5 Comportamiento multiferroico.

2.5.1 Definición y relevancia

El comportamiento multiferroico en los materiales se presenta cuando se acoplan de manera simultánea 2 o más ordenamientos ferroicos primarios (ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad) [34].

La extensión de los materiales multiferroicos se ha desarrollado de forma gradual y progresiva en su estudio y comprensión de sus propiedades de tal forma que se ha ampliado

para incluir a aquellos materiales que combinan un comportamiento antiferroico (antiferromagnetismo o antiferroelectricidad) sumado a un comportamiento ferroico (ferroelectricidad o ferromagnetismo) estas posibles combinaciones expanden ampliamente el rango de los materiales multiferroicos [35].

2.5.2 Propiedades ferroicas

Un material ferroico se define como aquel material que posee dos o más dominios o estados orientados que forman interconexiones al aplicarles una fuerza apropiada [36] a continuación se explican los comportamientos ferroicos primarios mencionados anteriormente (ferromagnetismo, ferroelectricidad y ferroelasticidad).

En un material ferromagnético los momentos magnéticos individuales de los espines al ser sometidos a un campo magnético se orientan en la misma dirección, reforzándose entre sí resultando en un momento magnético fuerte.

Se conoce como ferroelectricidad a la capacidad que tienen los materiales de cambiar su dirección de polarización espontánea en respuesta a un campo eléctrico aplicado. Para que se lleva a cabo la reordenación de los dominios es necesario un determinado campo eléctrico, el cual se le conoce con el nombre de campo coercitivo.

La ferroelasticidad corresponde a un fenómeno en que los materiales pueden mostrar deformación de manera espontánea. Al aplicar una tensión sobre el material, estos poseen un comportamiento no-lineal el cual se puede observar en las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas en ensayos de compresión uniaxial a temperatura ambiente [37].

2.5.3 Acoplamiento magneto-eléctrico

El término se reserva especialmente a los materiales con un acoplamiento entre los comportamientos ferromagnético y ferroeléctrico y de manera general a este tipo de materiales se les conoce como magneto-eléctricos, en el cual un campo eléctrico puede inducir o modificar la magnetización, y un campo magnético afecta la polarización eléctrica [35].

El control del magnetismo usando un campo eléctrico es de especial interés, esto debido a que los campos eléctricos pueden ser diseñados para ser mucho más pequeños y que usen mucho menos energía que su contraparte magnética, ampliando la posible aplicación de estos materiales en dispositivos electrónicos [38].

2.6 Métodos de síntesis de cerámicos.

En este apartado se explican los diferentes métodos de obtención de cerámicos, agrupándose en 2 métodos principales, los métodos físicos o también llamado mecánicos y los métodos químicos. A continuación, se describen los principales métodos de síntesis de cerámicos.

2.6.1 Métodos químicos

Estos métodos son aquellos en los que intervienen reacciones químicas la cual existe transformación de materia para obtener ciertos cerámicos avanzados, este tipo de métodos suelen ser costosos y poco óptimos pero los tamaños de partículas llegan a rangos nanométricos, a continuación, se mencionan los métodos químicos más comunes.

Precipitación.

La precipitación de sales solubles seguida de la descomposición térmica en óxido es un método ampliamente utilizado tanto para la granulometría como para la purificación de cerámicas de óxido. También se han utilizado técnicas análogas en atmósferas controladas para producir polvos cerámicos no oxidados [23].

Sol-Gel

El método sol-gel es aquel en el cual se tiene un control de la cinética de las reacciones pudiéndose controlar el tamaño de partícula, usualmente se parte de reactivos comerciales (alcóxidos, citratos y nitratos) Consta esencialmente de 3 etapas: la preparación del sol, la gelificación y el secado-calcinación [39]. El polvo resultante tiene una superficie elevada y un tamaño de partícula pequeño oscilando entre 20 y 50 nm [23].

Proceso de mezcla-líquida (liquid-Mix process)

El método de Liquid-Mix, también conocido como método de Pechini, es muy utilizado para la síntesis de óxidos mixtos, habitualmente a partir de nitratos. Se basa en el acomplejamiento con ácido cítrico de los cationes de interés y su posterior polimerización mediante el agregado de etilenglicol [40].

Síntesis hidrotermal

Este método consiste en colocar los precursores en agua dentro de un sistema cerrado, para posteriormente ser llevado a temperaturas superiores a 100°C y mantenerlo así durante un periodo de tiempo determinado [41].

Existen variantes de este método en donde se utiliza algún otro solvente diferente del agua (síntesis solvotermal), y algunas otras en donde la síntesis hidrotermal se combina con otros métodos, como microondas, para mejorar las condiciones de reacción [42].

2.6.2 Métodos físicos

Estos métodos involucran procesos los cuales se llevan a través de movimientos y esfuerzos mecánicos, no hay reacción química como tal, pero la energía mecánica suministrada puede provocar ciertas uniones o deformaciones entre partículas que ayudan o resultan favorables al material cerámico en cuestión estos. A continuación, se describen algunos métodos físicos para procesamiento de materiales cerámicos.

Cribado

El cribado es un método de clasificación por tamaño de partículas. El polvo se vierte sobre un único tamiz que tiene las aberturas de tamaño seleccionado o en una serie de pantallas, cada una posteriormente con aberturas más pequeñas [23].

Las partículas se separan en rangos de tamaño; las partículas más grandes que las aberturas de la pantalla permanecen en la pantalla, y las partículas más pequeñas pasan hasta llegar a una pantalla con agujeros demasiado pequeños para pasar.

Molienda por atrición

Este tipo de molienda consiste en colocar los polvos o partículas dentro de un cilindro con medios de molienda (bolas de acero u otro material) pero en este caso no gira el cilindro, sino que se hacen girar por medio de una barra vertical con brazos en los lados.

Molienda vibratoria

Aquí la energía para la conminución de las panículas se da a través de vibraciones o agitaciones mecánicas. El polvo es colocado en una cámara estacionaria, junto con los medios de molienda y un líquido. Entonces se arranca el molino originándose una vibración a través de la cámara hacia el polvo y a los medios de molienda [43].

Molienda por martillos

El molino de martillos actúa por efecto de impacto sobre el material a desintegrar [44]. Este molino consta de una tolva de alimentación con un mecanismo de regulación de martillos fijos u oscilantes montados en un eje de rotación.

Molienda por bolas

Consiste en colocar los polvos dentro de un cilindro cerrado junto con medios de molienda (bolas o balines de acero u otro material), haciendo girar el cilindro en posición horizontal sobre su propio eje de tal modo que al girar las bolas caigan en forma de cascada sobre las partículas [43].

2.6.3 Molienda de alta energía

Este proceso consiste en choques continuos de alta energía que se producen en las partículas mediante los cuerpos moledores, causando que las bolas fracturen y adhieran las partículas para producir los polvos más finos [45].

El impacto entre las partículas modifica la estructura en los polvos obtenidos, dando lugar a la aparición de uniones frías en ciertas partículas del material que están siendo molidas, esto provoca una nueva combinación de componentes con referencia a la materia prima inicial.

Durante el proceso la soldadura en frío provoca una deformación plástica y un conjunto de partículas; dado esto las fracturas se unen provocando una reducción de los tamaños constante durante todo el procedimiento se logra un refinamiento homogenizado de los polvos a obtener.

2.7 Procesamiento de polvos.

Después de la producción de polvos cerámicos, la secuencia convencional de procesamientos de polvos consiste en tres pasos: 1) combinación y mezclado de los polvos, 2) compactación, en la cual se presan los polvos para obtener la forma deseada, y 3) sinterizado, que implica calentamiento a una temperatura por debajo del punto de fusión para provocar la unión de las partículas en estado sólido y el fortalecimiento de la pieza.

2.7.1 Prensado

La compactación es la aplicación de altas presiones a los polvos para darles la forma requerida. El método convencional de compactación es el prensado, en el cual punzones opuestos aprietan el polvo contenido en un troquel figura [46]. A la pieza de trabajo después de ser prensada se le llama compactado en verde; el término verde significa que la pieza no está completamente procesada.

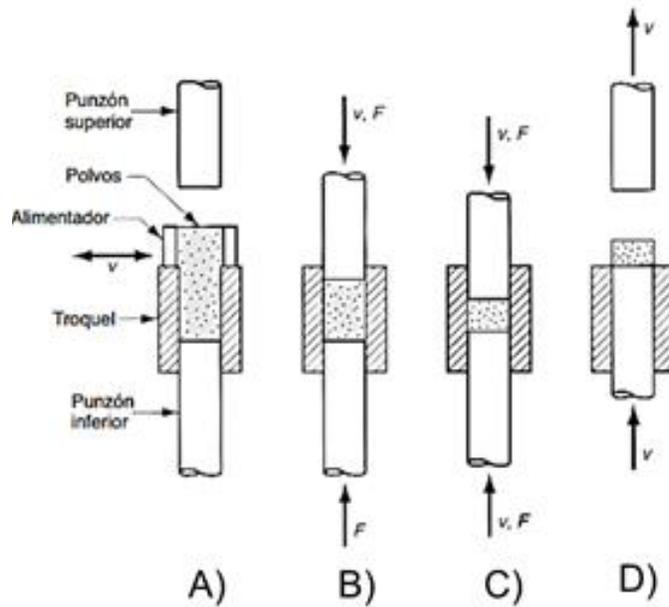


Figura 2.6 El prensado es un método convencional de compactación de polvos cerámicos. A) Se empieza con el llenado de la cavidad del troquel con polvos; B) posición inicial de prensado, C) posición final de los punzones inferior y superior durante la compactación y D) eyección de la pieza. Obtenido de Groover, M. P. (2014). Introducción a los procesos de manufactura. México D. F.: McGraw-Hill.

La presión que se aplica en la compactación produce inicialmente un re-empaquetamiento de los polvos en un arreglo más eficiente reduciendo el espacio de los poros e incrementando el número de puntos de contacto entre las partículas. Al incrementarse la presión, las partículas se deforman plásticamente, ocasionando que el área de contacto interparticular aumente y entren en contacto partículas adicionales. Esto viene acompañado de una reducción posterior del volumen de los poros.

2.7.2 Sinterización

El sinterizado es una operación de tratamiento térmico que se aplica a los compactos en verde, con el fin de disminuir la porosidad [23] (Richerson 2018); incrementando de esta manera su fuerza y resistencia, el sinterizado ayuda a incrementar de esta manera su fuerza y resistencia figura [46].

Las temperaturas donde se lleva a cabo la sinterización normalmente abarcan de un 70 a un 90% de la temperatura de fusión del material a la cual se llevará el proceso.

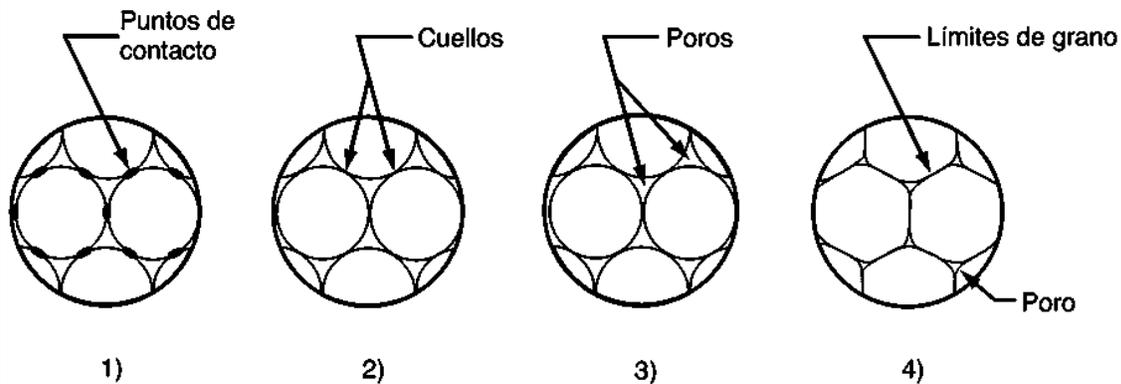


Figura 2.7 Se observa el proceso de sinterización 1) las partículas o granos se tocan unas con otras formando puntos de contacto 2) los puntos de contacto entre los granos forman cuellos 3) los espacios donde no hay puntos de contacto entre los granos se denominan poros 3) el proceso de sinterizado reduce la porosidad incrementando el área de contacto que hay entre los límites de grano.

2.7.3 Propiedades físicas de los compactos en verde y sinterizado

El efecto que tiene el sinterizado sobre los compactos en verde se puede analizar en la densidad, debido al encogimiento del volumen del compacto [43]. Las propiedades físicas de los compactos sinterizados son diferentes a comparación de los compactos en verde, aunque en ambos casos se pretende disminuir el grado de porosidad, el mecanismo que ocurre en el sinterizado provoca reacciones de difusión debido a la energía suministrada provoca que los átomos o vacancias se muevan sobre los límites de grano.

Capítulo III. Desarrollo Experimental

En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo experimental empleado en el desarrollo de esta tesis.

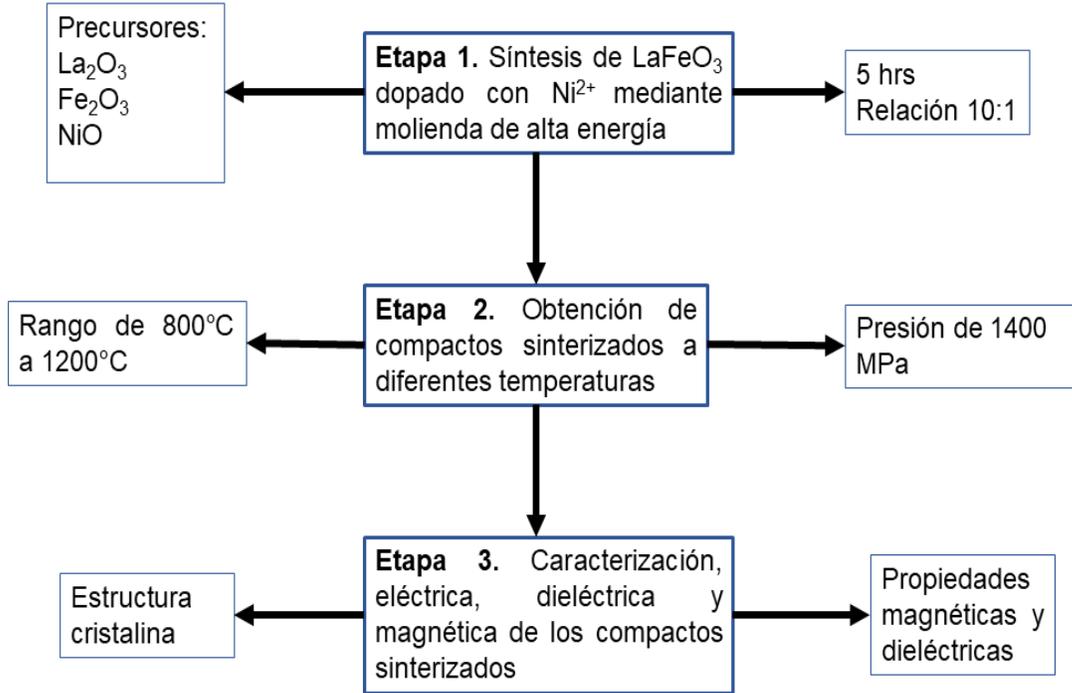


Figura 3.1. Diagrama de flujo experimental.

Tal como se puede observar en la Figura 3.1, la tesis está dividida en tres etapas. La primera de ellas, se enfoca en la síntesis de la ferrita objeto de estudio, $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$, variando x desde 0 hasta 0.3. La síntesis se llevó a cabo empleando como precursores óxido de lantano (La_2O_3), óxido de hierro (Fe_2O_3) y óxido de níquel (NiO) y como técnica de síntesis, la molienda de alta energía. Para ello, mezclas de polvos de partida o precursores, se sometieron a molienda de alta energía junto con 8 balines de $\frac{1}{2}$ " durante 5 h. En esta etapa, debido a los antecedentes, se conoce que no se obtuvo el material objetivo de estudio, debido a que la molienda no aporta suficiente energía para completar la difusión en estado sólido (cualquiera del grupo). Esta etapa concluye con la obtención de polvos de diferente composición.

La segunda etapa, se enfoca en la obtención y sinterización de compactos modificando las condiciones de procesamiento, específicamente la temperatura de sinterización. Para lograrlo, los polvos activados mecánicamente en la etapa anterior, fueron sometidos a un prensado uniaxial a una presión de 1000 MPa, para garantizar una elevada densidad. Dichos compactos en verde se sometieron a un proceso de sinterizado a diferentes temperaturas, que variaron desde 800 °C hasta 1200 °C en incrementos de 100 °C. El tiempo total de sinterización para cada temperatura fue de 4 horas. En esta etapa se determinó la estructura cristalina, para evidenciar el éxito en el proceso de síntesis, la densidad geométrica y el cambio dimensional, y cómo se vieron afectados estos dos parámetros por el nivel de dopaje con níquel (x) y la temperatura de sinterización.

Finalmente, la tercera etapa se centra en la determinación de las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales sintetizados, mismos que ya están conformados como pellets o pastillas cilíndricas sinterizadas. Particularmente se determinará el ciclo de histéresis magnético, para completar la caracterización magnética del material, así como la variación de la permitividad relativa, conductividad eléctrica y $\tan \delta$ con la frecuencia para cada compacto sinterizado a diferentes temperaturas de sinterización.

A continuación, se describen los cálculos, materiales e instrumentos empleados para llevar a cabo el desarrollo experimental de esta tesis.

3.1 Materiales.

Para la realización de este trabajo se requirió de reactivos de alta pureza para la síntesis de las ferritas de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, dichos materiales se muestran en la tabla 3.3, se incluye la marca del reactivo, su pureza y su peso molecular en (g/mol).

Como pequeña observación, se utilizaron solamente óxidos con elementos finales de la ferrita, esto para evitar una purificación y eliminación de elementos no deseados.

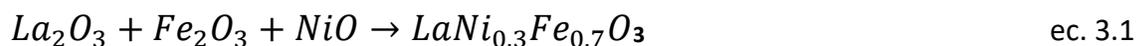
Tabla 3.1. Información de los reactivos utilizados para la síntesis de las de las ferritas de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en las composiciones deseadas.

Reactivo	Marca	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Imagen del reactivo
Óxido de hierro (Fe_2O_3)	Sigma-Aldrich	99	111.7837	
Óxido de Lantano (La_2O_3)	Sigma-Aldrich	99.99	325.807	
Óxido de Níquel (NiO)	Sigma-Aldrich	99.9	44.815	

3.2 Cálculos estequiométricos.

En este apartado se realizaron las mezclas estequiométricas de los mencionados en el apartado anterior, el porcentaje en mol del níquel para el caso de LaFeO_3 fue de $x=0.1$, $x=0.2$ y $x=0.3$ y se pueden observar en las reacciones propuestas en las ecuaciones 3.1, 3.6 y 3.11.

Para realizar la síntesis de la ferrita de lantano dopada con níquel en proporción de 0.3, lo que significa que el 30 % de posiciones de átomos de hierro sustituida por níquel, se ocuparon polvos precursores de óxidos metálicos de alta pureza (Fe_2O_3 , La_2O_3 y NiO), se consideró la siguiente reacción química:



Para balancear la reacción química anterior y obtener 5gr de material con el fin de optimizar el proceso, se realizaron los cálculos estequiométricos correspondientes ecuación 3.2

quedando la relación entre productos y reactivos para la síntesis de $\text{LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ de la siguiente forma.



Para obtener el peso del La_2O_3 (g)

$$5\text{g LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3 \left(\frac{1 \text{ mol LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3}{243.608 \text{ g LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3} \right) \left(\frac{325.817 \text{ g La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} \right) \quad \text{ec.3.3}$$

Para obtener el peso del Fe_2O_3 (g)

$$5\text{g LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3 \left(\frac{1 \text{ mol LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3}{243.608 \text{ g LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3} \right) \left(\frac{0.7 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3} \right) \left(\frac{111.7837 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{0.7 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \right) \quad \text{ec. 3.4}$$

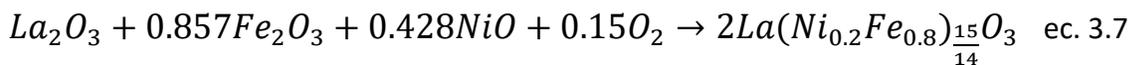
Para obtener el peso NiO (g)

$$5\text{g LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3 \left(\frac{1 \text{ mol LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3}{243.608 \text{ g LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3} \right) \left(\frac{0.6 \text{ mol NiO}}{2 \text{ mol LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3} \right) \left(\frac{44.815 \text{ g NiO}}{0.6 \text{ mol NiO}} \right) \quad \text{ec. 3.5}$$

Para realizar la síntesis de la ferrita de lantano dopada con níquel en proporción de 0.2, lo que significa que el 20 % de posiciones de átomos de hierro sustituida por níquel, se ocuparon polvos precursores de óxidos metálicos de alta pureza (Fe_2O_3 , La_2O_3 y NiO), ahora considerándose la siguiente reacción química ecuación 3.6



Para balancear la reacción química anterior y obtener 5gr de material con el fin de optimizar el proceso, se realizaron los cálculos estequiométricos correspondientes ecuación 3.7 quedando la relación entre productos y reactivos para la síntesis de $\text{LaNi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, quedando de la siguiente forma.



Para obtener el peso del La_2O_3 (g)

$$5\text{g La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}} \left(\frac{1 \text{ mol La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}}}{2 \text{ g La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}}} \right) \left(\frac{325.817 \text{ g La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} \right) \quad \text{ec.3.8}$$

Para obtener el peso del Fe_2O_3 (g)

$$5\text{g La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}} \left(\frac{1 \text{ mol La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}}}{247.3529 \text{ g La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}}} \right) \left(\frac{0.857 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}}} \right) \left(\frac{136.8552 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{0.857 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \right)$$

ec.3.9

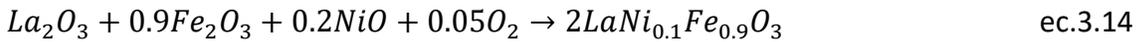
Para obtener el peso NiO (g)

$$5\text{g La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}} \left(\frac{1 \text{ mol La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}}}{247.3529 \text{ g La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}}} \right) \left(\frac{0.428 \text{ mol NiO}}{2 \text{ mol La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\frac{15}{14}}} \right) \left(\frac{31.9681 \text{ g NiO}}{0.428 \text{ mol NiO}} \right) \quad \text{ec.3.10}$$

Para realizar la síntesis de la ferrita de lantano dopada con níquel en proporción de 0.1, lo que significa que el 10 % de posiciones de átomos de hierro sustituida por níquel, se ocuparon polvos precursores de óxidos metálicos de alta pureza (Fe_2O_3 , La_2O_3 y NiO), considerándose la siguiente reacción química ecuación 3.11.



La relación de reactivos y productos para esta composición quedo de la siguiente forma:



Para obtener el peso del La_2O_3 (g)

$$5\text{g LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3 \left(\frac{1 \text{ mol LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3}{243.0386 \text{ g LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3} \right) \left(\frac{325.817 \text{ g La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} \right) \quad \text{ec.3.15}$$

Para obtener el peso del Fe₂O₃ (g)

$$5 \text{ g LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3 \left(\frac{1 \text{ mol LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3}{243.0386 \text{ g LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3} \right) \left(\frac{0.9 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3} \right) \left(\frac{143.7219 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{0.9 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \right) \quad \text{ec.}$$

3.16

Para obtener el peso NiO (g)

$$5 \text{ g LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3 \left(\frac{1 \text{ mol LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3}{243.603 \text{ g LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3} \right) \left(\frac{0.2 \text{ mol NiO}}{2 \text{ mol LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3} \right) \left(\frac{14.9384 \text{ g NiO}}{0.2 \text{ mol NiO}} \right) \quad \text{ec. 3.17}$$

En la siguiente tabla se muestran específicamente la cantidad de óxidos precursores para realizar la síntesis de LaFeO₃ dopada con cationes de Ni²⁺.

Tabla 3.2. Pesos de los óxidos precursores o de partida

Reactivo	Peso (g)		
	X=0.1 mol Ni	X=0.2 mol Ni	X=0.3 mol Ni
Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃)	1.4784	1.3831	1.1472 g
Óxido de Lantano (La ₂ O ₃)	3.3515	3.293	3.3436
Óxido de Níquel NiO	0.1537	0.3231	0.4599

3.3 Instrumentos.

Para la síntesis, caracterización y análisis de las muestras obtenidas se utilizaron los equipos que a continuación se describen y se muestran representativamente con su imagen, dando a conocer sus características y el propósito de su utilización en el desarrollo de la presente tesis, ya sea para la parte de síntesis o caracterización de la estructura cristalina, propiedades magnéticas y eléctricas. Su mención se realiza de acuerdo al orden que han sido utilizados en base a desarrollo experimental.

3.3.1 Molino de alta energía

El molino utilizado para la síntesis del material de interés a las composiciones deseadas, fue el molino marca Spex Sample Prep modelo 8000D (figura 3.2) dichos polvos se colocaron en viales junto con bolas de acero inoxidable en una proporción de 10:1 (bolas: polvo) para después colocarlos en molienda durante un total de 5 horas, con intervalos de 90 minutos de molienda seguidos de 30 minutos de reposo para evitar el sobrecalentamiento de los polvos. Este método de síntesis se basa en aportar energía mecánica al sistema de materiales precursores para que se promueva la síntesis del cerámico deseado.



Figura 3.2 Molino de alta energía marca Spex Sample Prep modelo 8000D

3.3.2 Prensa hidráulica (matriz y punzón)

La prensa hidráulica es un dispositivo que emplea presión a través de un cilindro, dicha presión se genera a través de un embolo que empujado por un líquido hidráulico generando fuerza sobre el pistón.



Figura 3.3 Prensa hidráulica y conjunto matriz-punzón para obtención de pellets

3.3.3 Horno de tubo

Para el tratamiento térmico posterior de las muestras obtenidas o sinterización de los compactos en verde o pellets, se empleó el horno eléctrico de mufla tubular que lleva por nombre Horno Lindberg blue (figura 3.4) de 3 pulgadas de diámetro con 3 zonas de mismas condiciones para una temperatura uniforme, dicho horno es utilizado para el tratamiento térmico de los polvos previamente sintetizados con el molino de alta energía, como nota importante al momento de realizar el tratamiento térmico esta se llevó a cabo en una atmosfera oxidante controlada con aire.



Figura 3.4. Horno de tubo para la sinterización de compactos o pellets

3.3.4 Difracción de rayos X

El difractómetro utilizado fue el modelo Inel Equinox 2000 (figura 3.5) con un tubo de rayos X de Cu. La difracción de rayos X es un método de caracterización cuyo fundamento básico es la ley de difracción de Bragg, la caracterización solo es útil en materiales cristalinos, esta describe la estructura cristalina, la cristalinidad y el tamaño de cristal del material de interés, así como algunos otros parámetros de red.



Figura 3.5. Difractómetro modelo Inel Equinox 2000

3.3.5 Magnetómetro de muestra vibrante

Este equipo fue utilizado para la caracterización magnética de las ferritas, y particularmente se empleó un magnetómetro de muestra vibrante de la marca MicroSense modelo EV7 (figura 3.5), dicho equipo se empleó para la determinación de las propiedades magnéticas, como lo es la susceptibilidad magnética, la coercitividad o la magnetización específica entre otras propiedades, el fundamento base del mismo es la ley de Faraday, mismo que dice que un campo magnético variable produce un campo eléctrico, este último es medido y nos revela información sobre el campo magnético. En las pruebas la muestra se somete a vibración a una frecuencia específica (75 Hz) de manera perpendicular al campo magnético generado, con una variación de temperaturas, para poder observar cambios en el comportamiento magnético a causa de esta variación, como lo es en ensayos de la temperatura de Curie.



Figura 3.6. Magnetómetro MV Micro Sense modelo EV7

3.3.6 LCR-metro (Inductancia, capacitancia y resistencia)

Este equipo LCR de la marca Hioki modelo 3532-50 mismo que se muestra en la figura 3.7, se empleó para la caracterización eléctrica y dieléctrica de los compactos sinterizados. a temperatura ambiente, en un rango de frecuencia de 5×10^1 a 5×10^6 Hz, y consiste en un equipo que permite determinar las propiedades dieléctricas de los materiales en función de la frecuencia, dado que trabaja con corriente alterna, particularmente determina inductancia, capacitancia y resistencia, mismos que son de gran relevancia para esta tesis.



Figura 3.7 LCR-metro Marca Hioki modelo 3532-50

Capítulo IV Análisis de Resultados

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental de la tesis, la cual se enfoca en la evaluación del efecto del dopaje con níquel sobre la estructura cristalina, propiedades eléctricas y magnéticas de la ferrita de lantano, obtenida mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Este capítulo se organiza en tres secciones, empezando con la caracterización de la estructura cristalina y comportamiento magnético de las diferentes mezclas de precursores molidas, modificando la concentración de Ni^{2+} en LaFeO_3 . En la segunda sección se analizan algunas propiedades de los compactos en verde, obtenidos por prensado y sinterización, particularmente aspectos como densidad en verde y sinterizado, junto con cambio dimensional. Finalmente, en el tercer apartado de mayor relevancia, se determinan las propiedades eléctricas y magnéticas de los compactos sinterizados, y se discute a profundidad el efecto del dopaje con Ni^{2+} así como las variables que se modifican en el procesamiento, tal como la temperatura de sinterización.

4.1 Etapa I. Síntesis de LaFeO_3 dopada

Para esta sección se explica cómo se sintetizó la ferrita de lantano dopada con níquel en proporciones molares de $x=0.1$, $x=0.2$ y $x=0.3$.



Figura 4.1 Macrofoto de polvos de partida (precursores): (a) NiO , (b) La_2O_3 y (c) Fe_2O_3

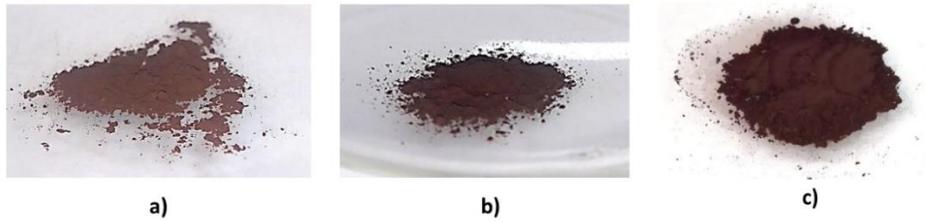


Figura 4.2 Macrofoto de polvos molidos durante 5 h, en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni^{2+} , (b) 0.2 mol de Ni^{2+} y (c) 0.3 mol de Ni^{2+} $x=0.1$, $x=0.2$ y $x=0.3$

A continuación, se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos molidos durante 5 h sin tratamiento térmico, se puede analizar en la figura que no se puede determinar la fase de LaFeO_3 debido a que todavía los polvos precursores no han reaccionado completamente.

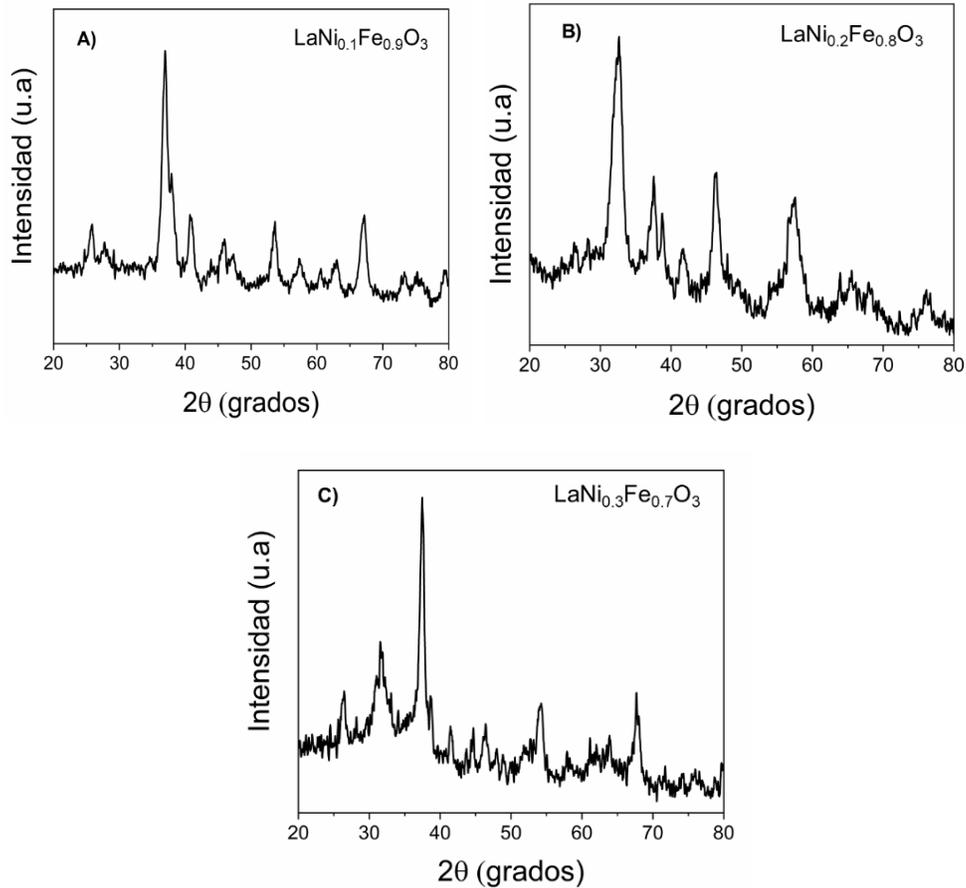


Figura 4.3 DRX de polvos molidos durante 5 hrs sin tratamiento térmico en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni^{2+} , (b) 0.2 mol de Ni^{2+} y (c) 0.3 mol de Ni^{2+}

4.2 Etapa II. Obtención de compactos sinterizados.

En esta etapa se explica la obtención de compactos sinterizados de ferrita de lantano dopada con níquel a proporciones molares de 0.1, 0.2 y 0.3 respectivamente. Para este proceso se comenzó con la compactación de los polvos precursores molidos a una presión uniaxial de 1400 MPa.

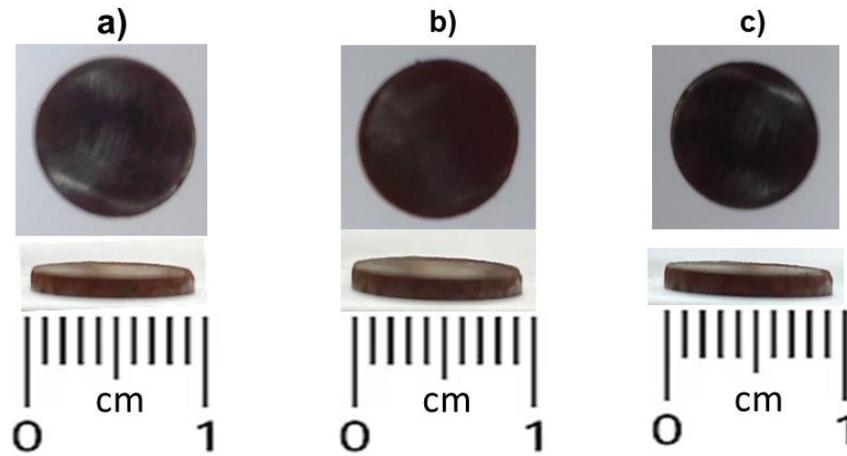


Figura 4.4 Macrofoto de compactos en verde en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni²⁺, (b) 0.2 mol de Ni²⁺ y (c) 0.3 mol de Ni²⁺

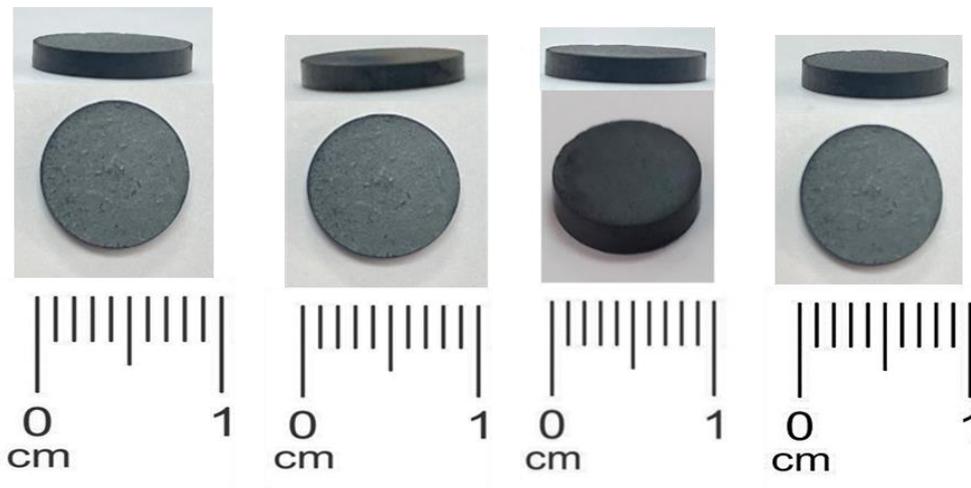


Figura 4.5 Macrofoto de compactos sinterizados (800 -1200°C $\Delta=100^\circ\text{C}$) en función del nivel de dopaje 0.1 mol de Ni²⁺, 0.2 mol de Ni²⁺ y 0.3 mol de Ni²⁺

4.2.1 Efecto de la sinterización en la densidad de LNFO

A continuación, se muestra el gráfico de la densidad de los compactos sinterizados contra cada temperatura de sinterización (800 °C- 1200°C) que se obtuvo de forma experimental, además se muestran las tablas correspondientes a los valores de densidad obtenidos.

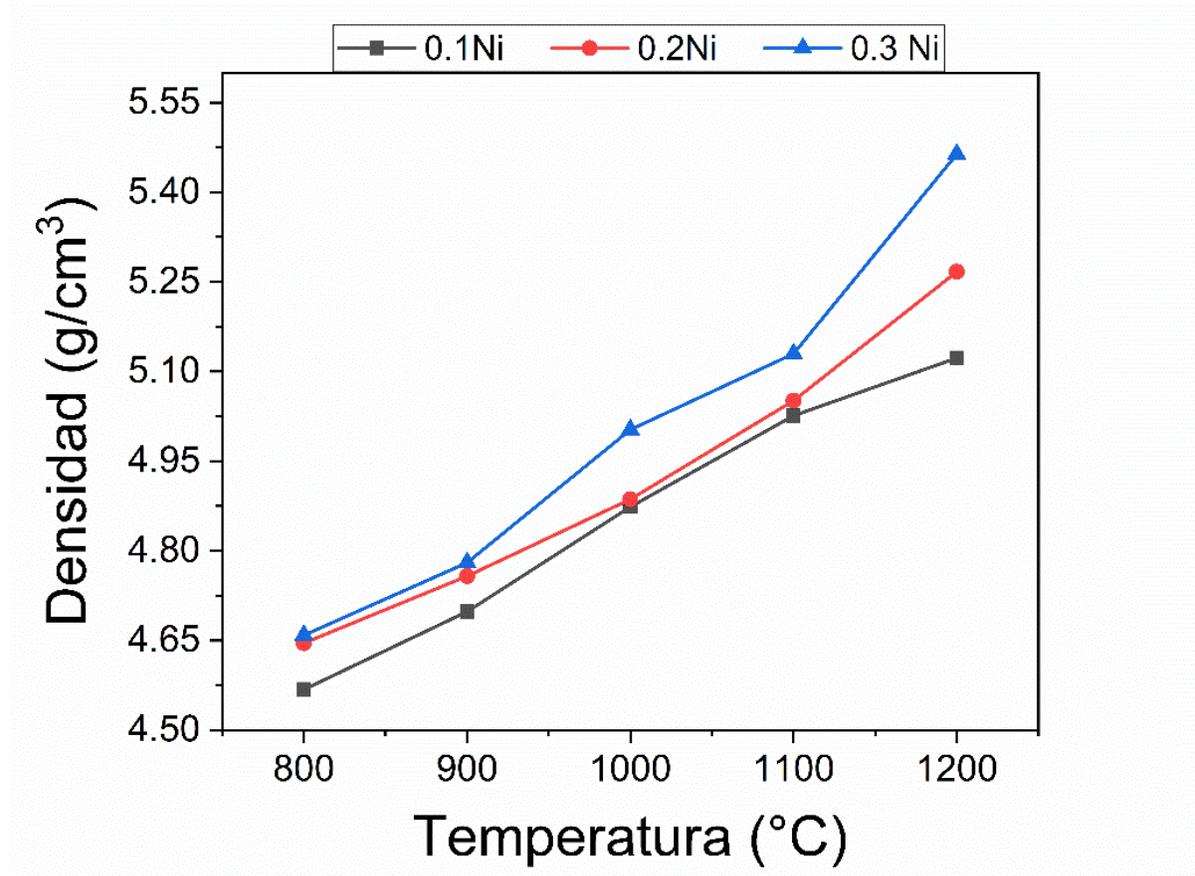


Figura 4.6 Efecto de la densidad en función de la temperatura de sinterización con respecto al nivel de dopaje: 0.1 mol de Ni²⁺, 0.2 mol de Ni²⁺ y 0.3 mol de Ni²⁺

Tabla 4.1 Valores de densidad experimental de los compactos sinterizados con respecto al nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni²⁺, (b) 0.2 mol de Ni²⁺ y (c) 0.3 mol de Ni²⁺

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)		
	0.1 mol de Ni ²⁺	0.2 mol de Ni ²⁺	0.3 mol de Ni ²⁺
800°C	4.5680	4.6457	4.6588
900°C	4.6984	4.7577	4.7802
1000°C	4.8733	4.8864	5.0027
1100°C	5.0261	5.0511	5.1297
1200°C	5.1225	5.2669	5.4635

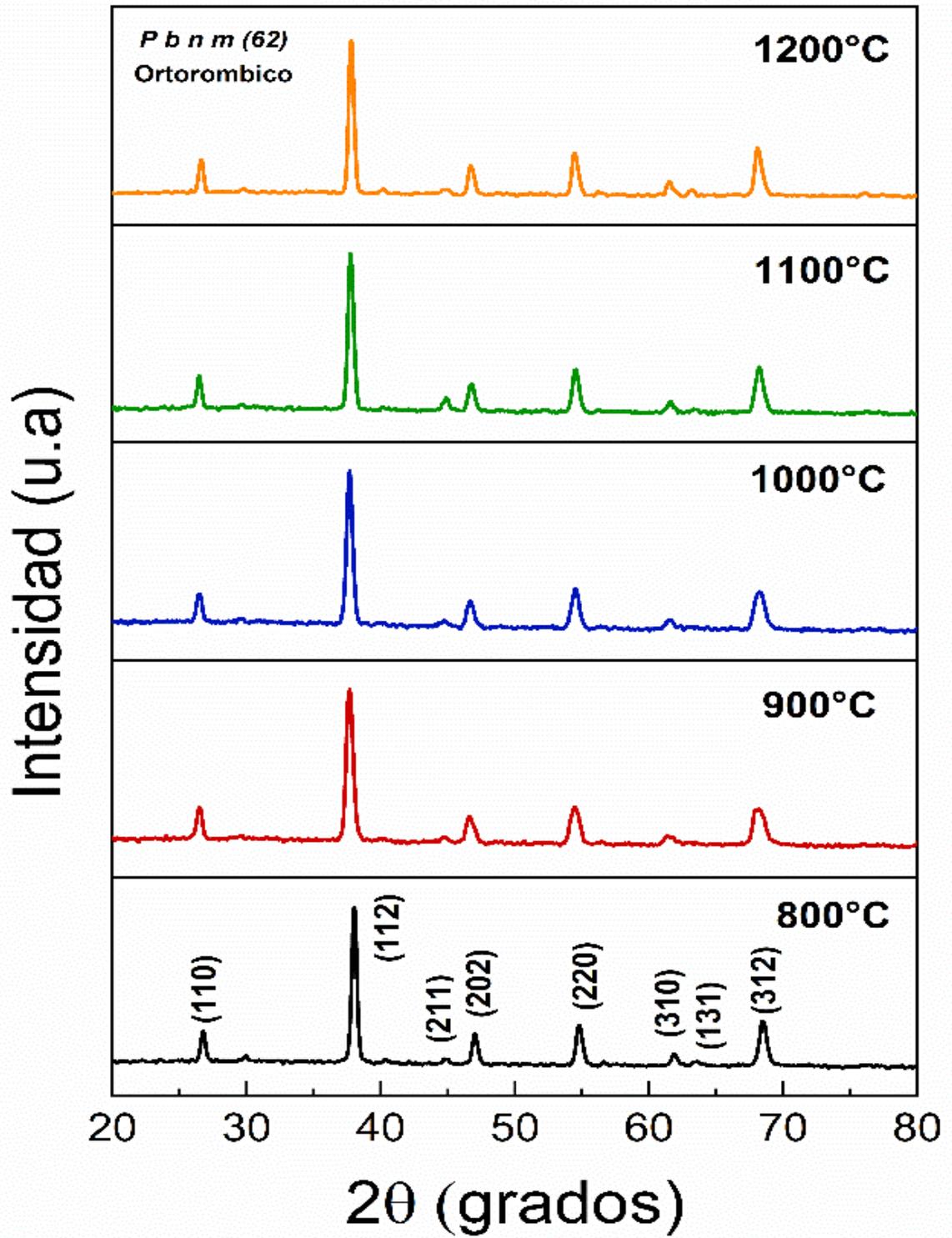
Tal como se observa en el gráfico, el incremento de la sinterización aumenta gradualmente la densidad de los compactos de LaFeO₃ dopada a diferentes niveles de níquel, esto se debe a un incremento en la energía de difusión que hay entre las partículas, ocasionando la reacción de los precursores para la formación de la ferrita de lantano y a su vez la disminución de la porosidad que hay en el compacto en verde, esta disminución de la porosidad cambia las dimensiones iniciales del compacto provocando ahora que haya una cantidad de materia en un volumen más pequeño.

4.3 Etapa III. Caracterización de los compactos sinterizados por 4 h de LaFeO₃ dopada.

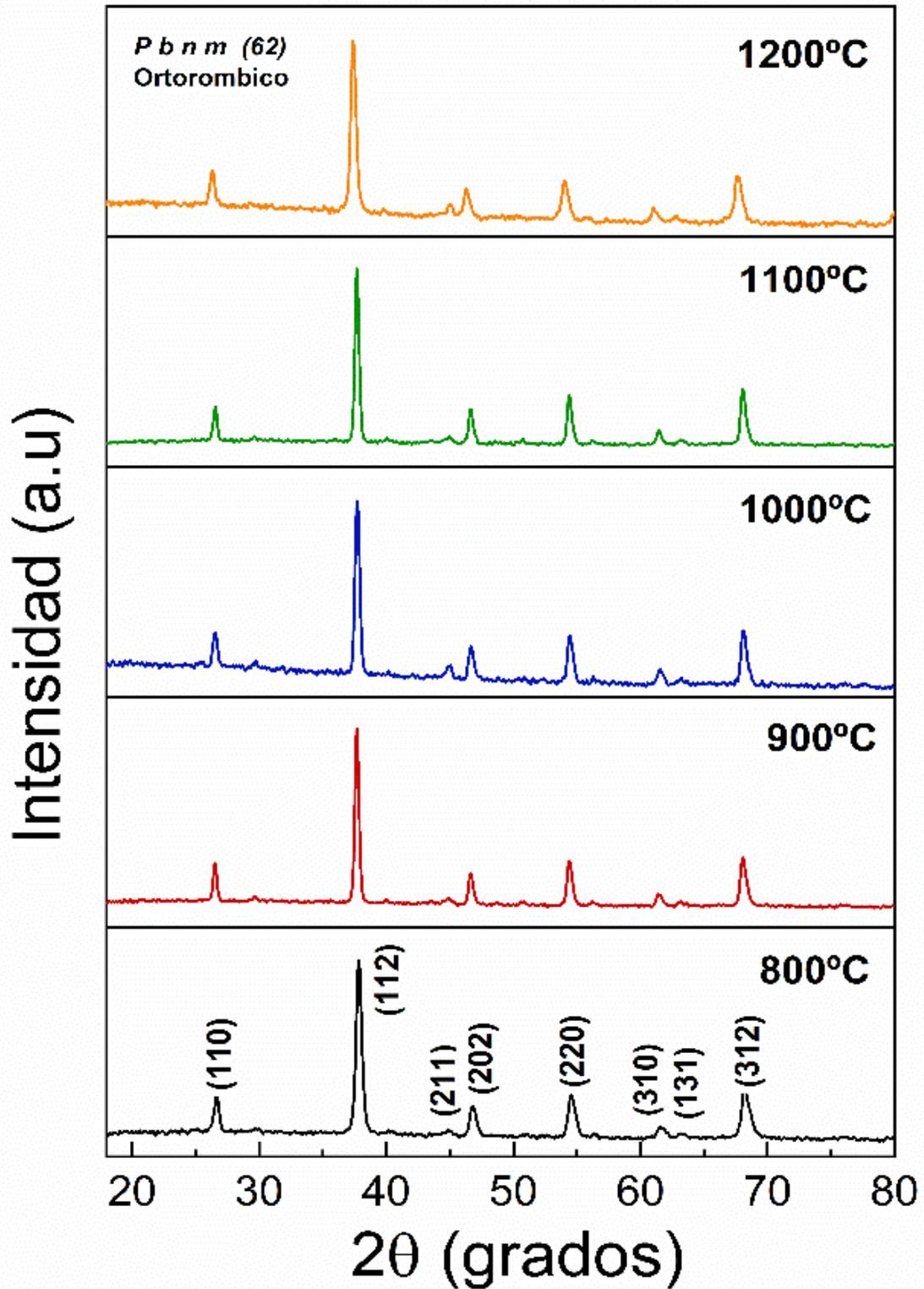
4.3.1 Estructura cristalina.

En esta sección se muestran los difractogramas de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas (800-1200°C) y diferentes rangos de composición (0.1-0.3 moles de Ni), se estudiaron las fases presentes y se determinó la estructura cristalina.

A) $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$



B) $\text{LaFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$



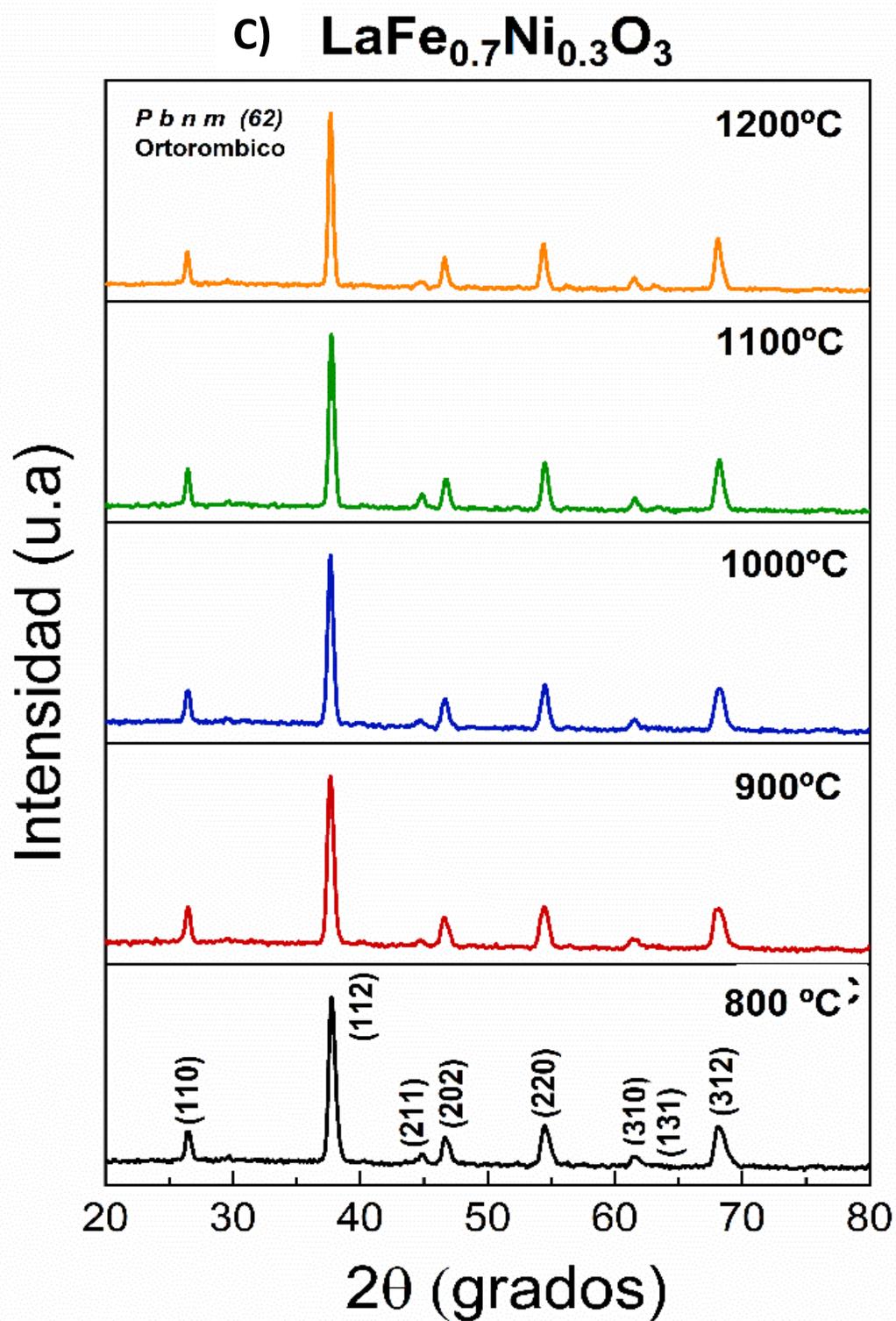


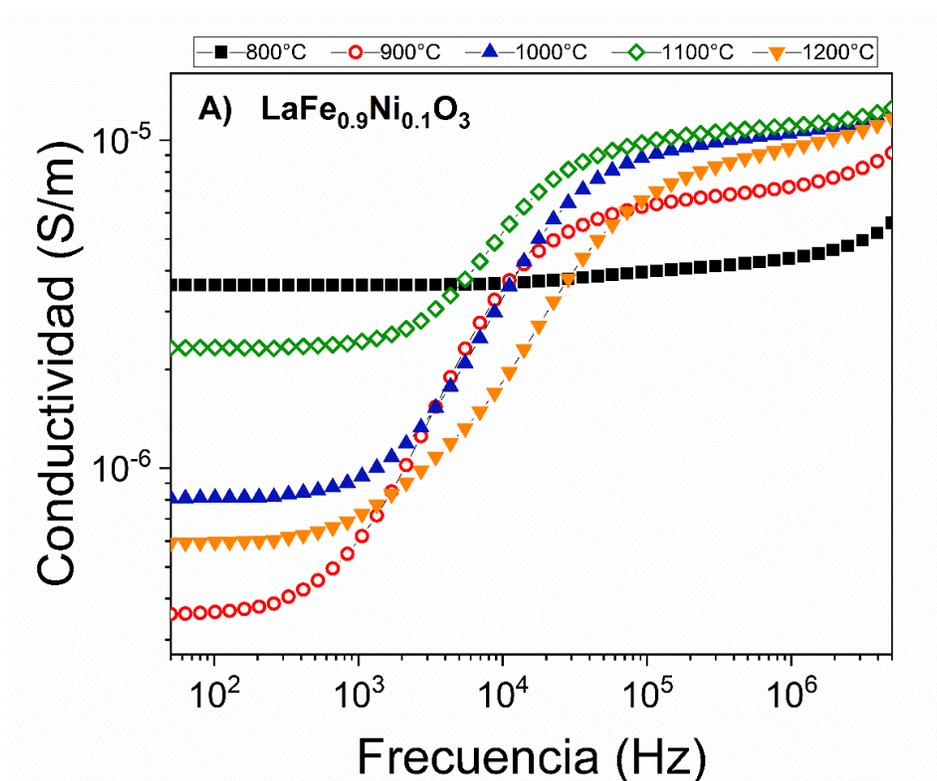
Figura 4.7 DRX de los compactos sinterizados por 4 hrs, en función del nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni^{2+} , (b) 0.2 mol de Ni^{2+} y (c) 0.3 mol de Ni^{2+}

En la figura anterior se muestran difractogramas de DRX donde se grafica la intensidad contra el ángulo 2θ en un rango de 20 a 80° , se identificaron las fases y los picos reflejan que exitosamente se sintetizó LaFeO_3 dopada con cationes de Ni^{2+} (COD 1526450) cuya estructura cristalina corresponde a una de tipo ortorrómbica con grupo espacial $pbnm$ (62) sin presencia de fases secundarias.

Esto indica que a través de molienda mecánica de alta energía asistida con tratamiento térmico de sinterizado es una opción óptima para la sinterización de LaFeO_3 dopadas o con alto grado de pureza.

4.3.2 Propiedades eléctricas

En esta sección se muestran los gráficos obtenidos de las pruebas eléctricas con equipo de LCR que se realizaron a los compactos tratados a diferentes temperaturas sinterización, se graficaron las propiedades eléctricas en función de la frecuencia en un rango de 50 a 10^5 Hz. A continuación, se muestran las gráficas para los compactos sinterizados a diferentes temperaturas, agrupados de acuerdo al nivel de dopaje.



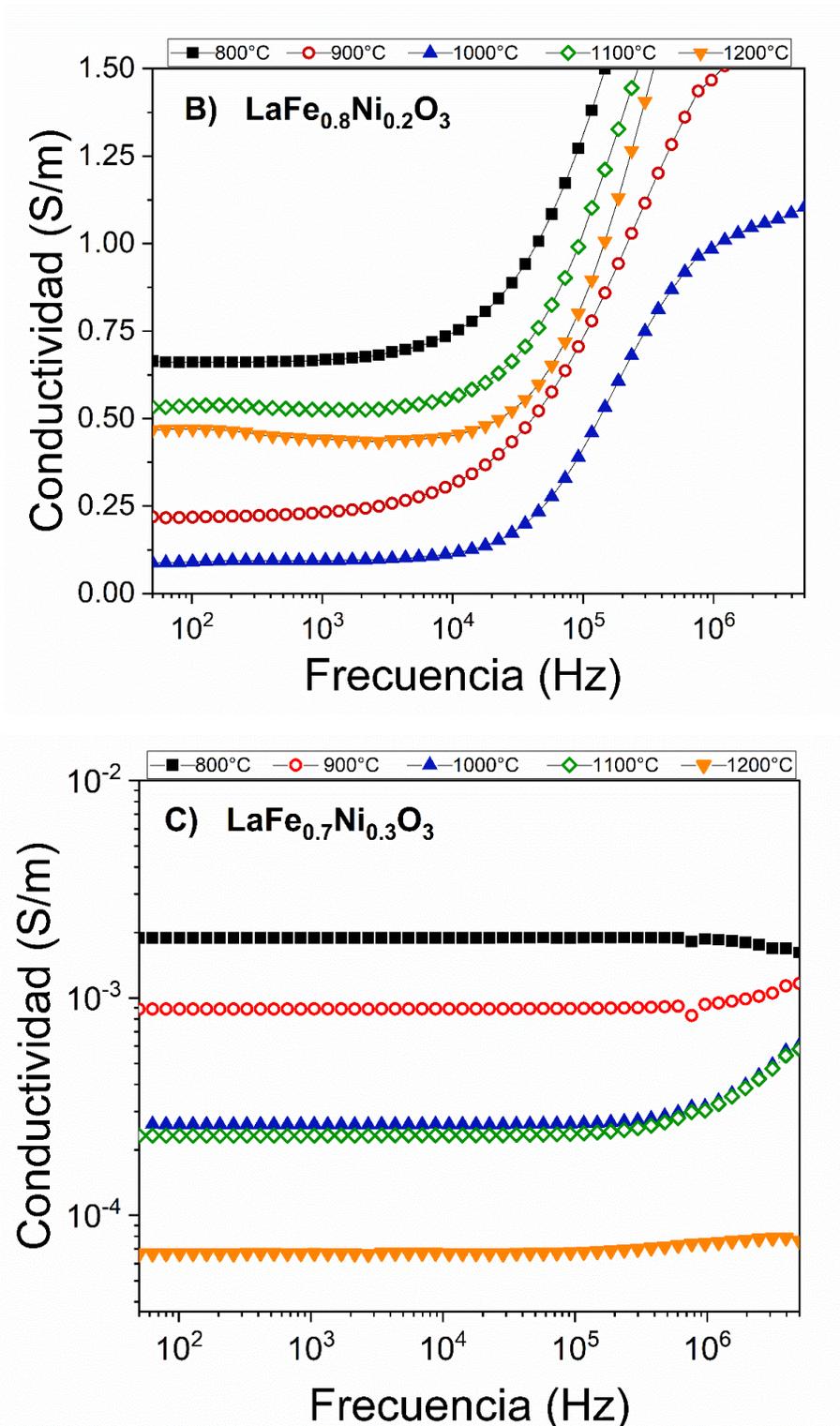


Figura 4.8 Conductividad eléctrica de los compactos tratados a diferentes temperaturas de sinterizado (800°C - 1200°C $\Delta T=100^{\circ}\text{C}$) en función del nivel de dopaje: 0.1 mol de Ni^{2+} , 0.2 mol de Ni^{2+} y 0.3 mol de Ni^{2+}

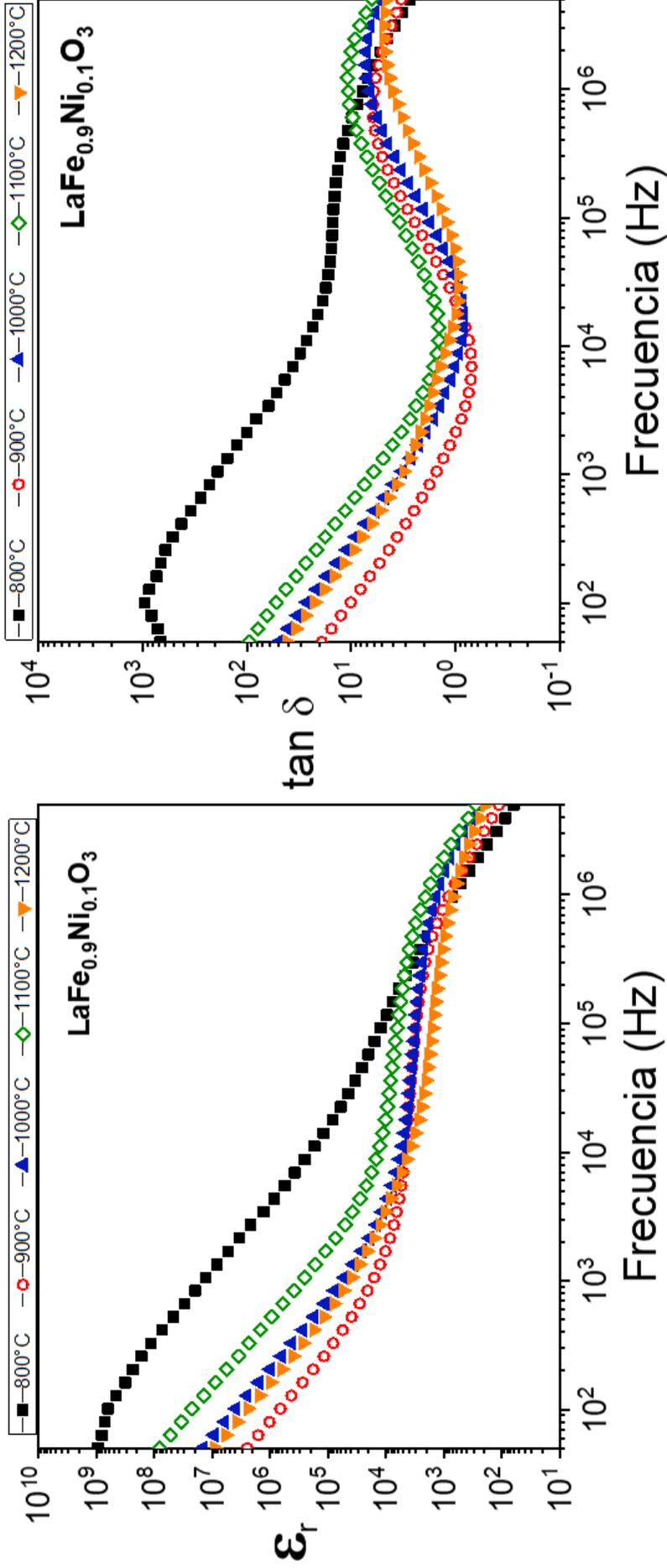


Figura 4.9 Permitividad relativa y $\tan \delta$ de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas de (800°C-1200°C $\Delta T=100^\circ\text{C}$) con grado de dopaje de 0.1 mol de Ni^{2+}

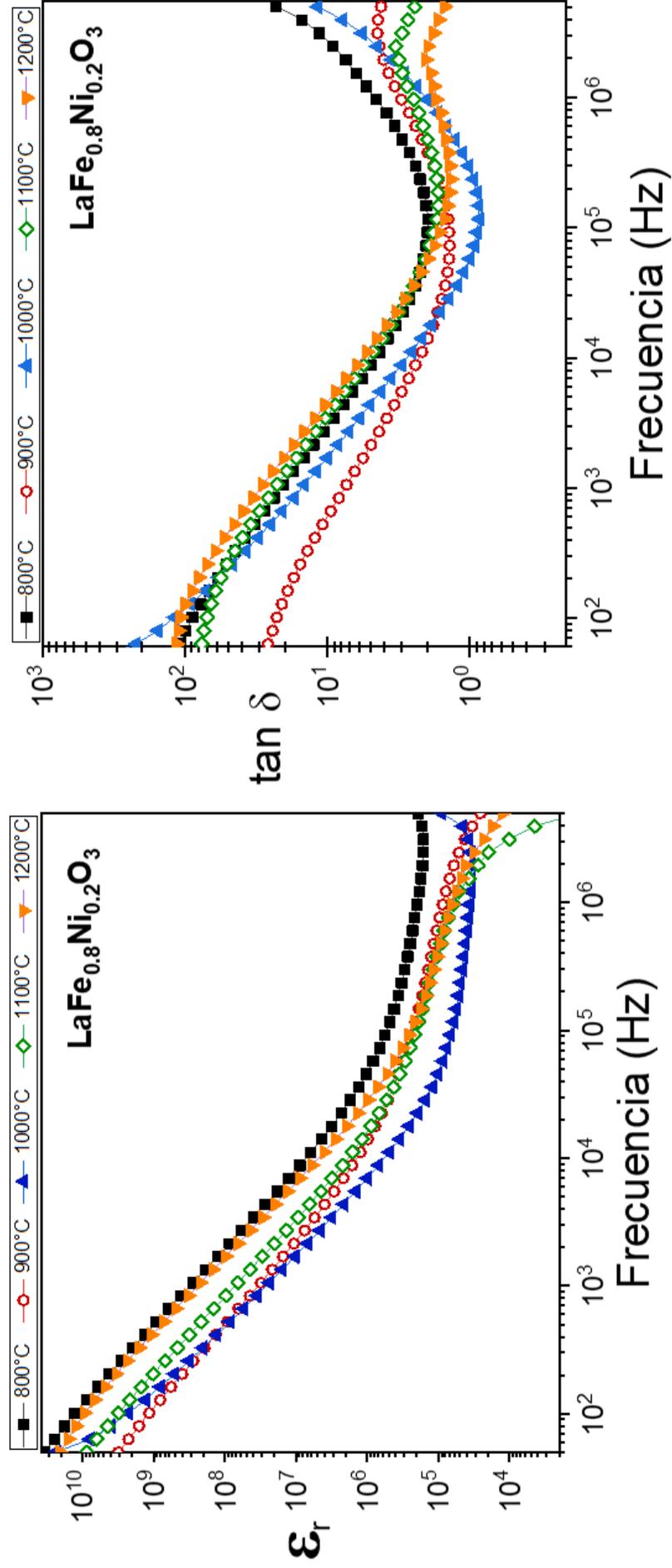


Figura 4.10 Permitividad relativa y Tan δ de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas de (800°C-1200°C $\Delta T=100^\circ\text{C}$) con grado de dopaje de 0.2 mol de Ni^{2+}

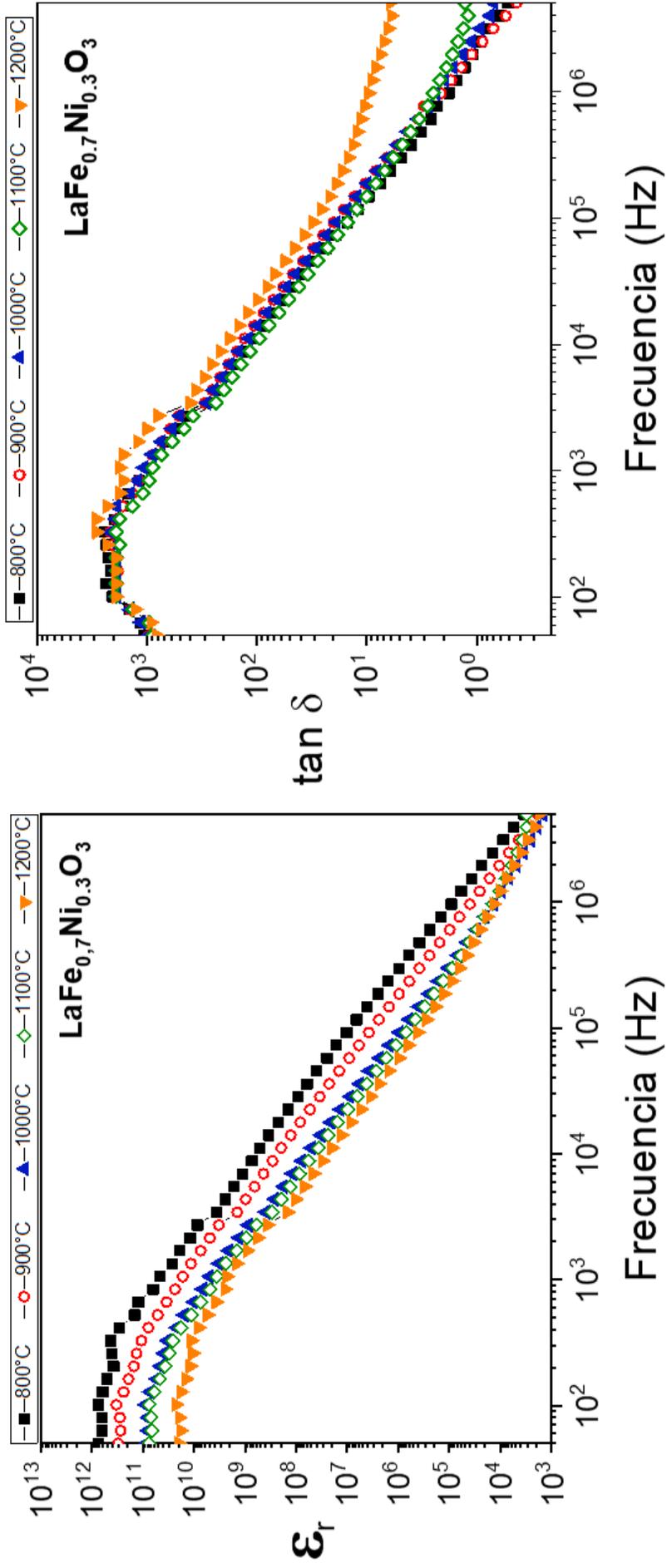


Figura 4.11 Permittividad relativa y $\tan \delta$ de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas de (800°C-1200°C $\Delta T=100^\circ\text{C}$) con grado de dopaje de 0.3 mol de Ni^{2+}

Los gráficos de conductividad señalan que para proporciones de dopaje de $X=0.1$ y 0.2 el material tiende a incrementar conforme se va aumentando la frecuencia, caso contrario a $X=0.3$ donde la conductividad se mantiene constante conforme incrementa la frecuencia.

Las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) reflejan que para los niveles de dopaje $X=0.1$ y 0.2 el material tiende a disminuir a frecuencias alrededor de 10^4 a 10^5 Hz y vuelve a incrementar y para $X=0.3$ $\tan \delta$ incrementa ligeramente alrededor de los 400 Hz y luego va disminuyendo conforme sigue aumentando la frecuencia.

Respecto a la permitividad relativa en todos los niveles de dopaje la tendencia refleja que a medida que incrementa la frecuencia, la constante dieléctrica del material va disminuyendo se nota que la temperatura de sinterización no varía significativamente los valores de permitividad relativa.

4.3.3 Comportamiento magnético

En el siguiente apartado se muestran las gráficas correspondientes a los ciclos de histéresis magnética de LaFeO_3 dopada con Ni^{2+} a diferentes composiciones 0.1 , 0.2 y 0.3 respectivamente además de la aplicación de tratamiento térmico de sinterizado con rangos de temperatura que abarcan de los 800 a 1200°C .

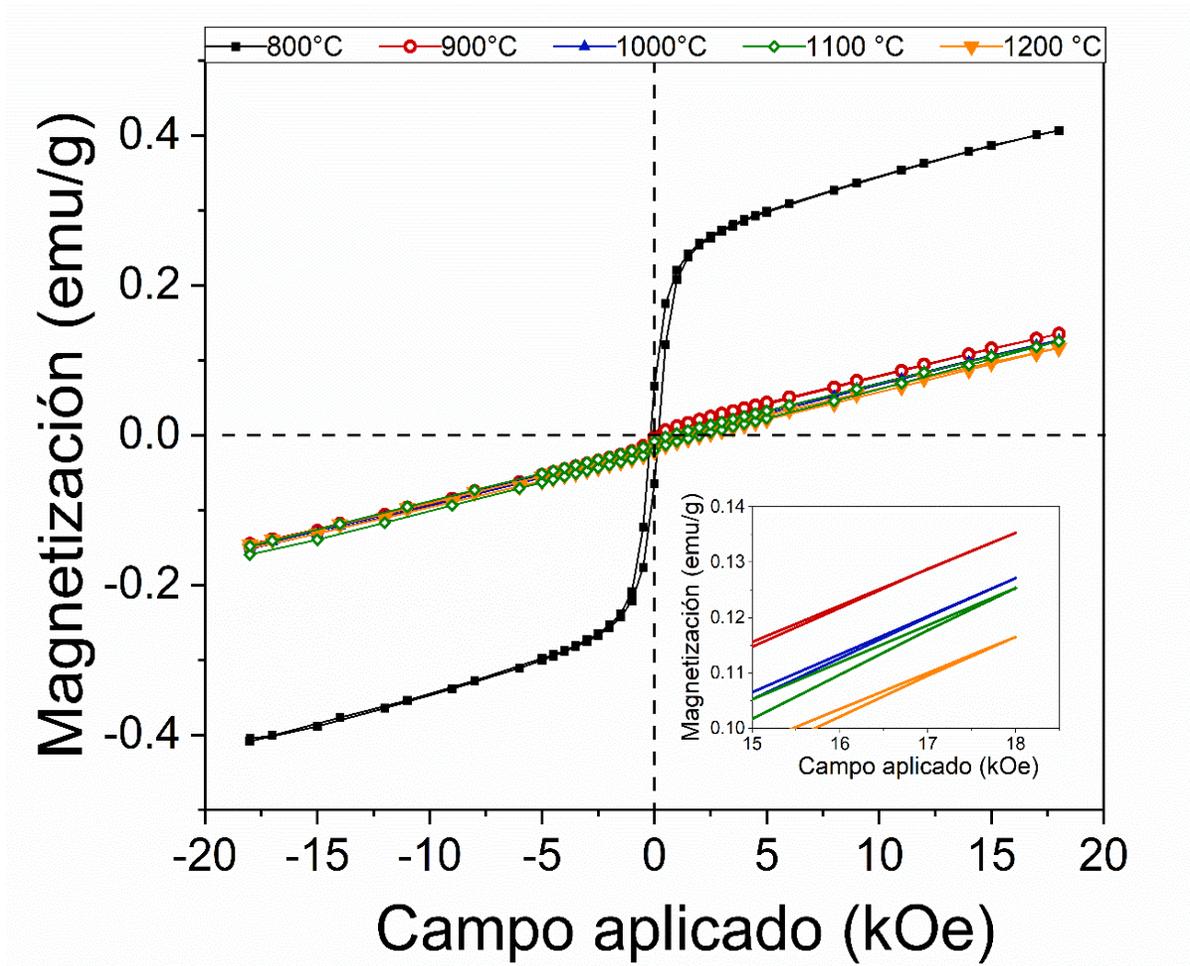


Figura 4.12 Ciclos de histéresis magnéticos de los compactos sinterizados por 4 hrs, con nivel de dopaje: (a) 0.1 mol de Ni^{2+} a un campo aplicado controlado de -18 a 18 kOe

En la figura anterior se puede apreciar la magnetización a temperatura ambiente cuando se aplica un campo de -18 a 18 kOe, señalando que en todas las temperaturas de sinterización los compactos señalan que el material corresponde a un antiferromagnético.

Este comportamiento concuerda con reportes donde señalan a la ferrita de lantano pura posee a un antiferromagnético. Añadiendo que a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado la magnetización de LaFeO_3 decrece, pero no modifica el comportamiento magnético.

Tabla 4.2 Valores de magnetización específica para la composición 0.1 de cationes de Ni²⁺ a un campo de ±18 kOe

Temperatura de sinterización (°C)	M_s (emu/g) a 18 kOe
800°C	0.4070
900°C	0.1353
1000°C	0.1271
1100°C	0.1253
1200°C	0.1165

La tabla anterior indica que la magnetización disminuye conforme incrementa la temperatura de sinterización, este comportamiento se puede atribuir a que la molienda de alta energía genera distorsiones en la estructura cristalina que pueden modificar el ángulo de los momentos magnéticos, lo cual da como resultado un comportamiento ferromagnético débil en este caso cuando se someten a sinterizado de 800°C la energía no es suficiente para que se relajen esas tensiones (es decir se mantiene la distorsión de la estructura cristalina y por tanto ese comportamiento magnético) pero cuando aportas más energía, es decir 1200°C esas tensiones se relajan promoviendo que los momentos magnéticos vuelva a cancelarse.

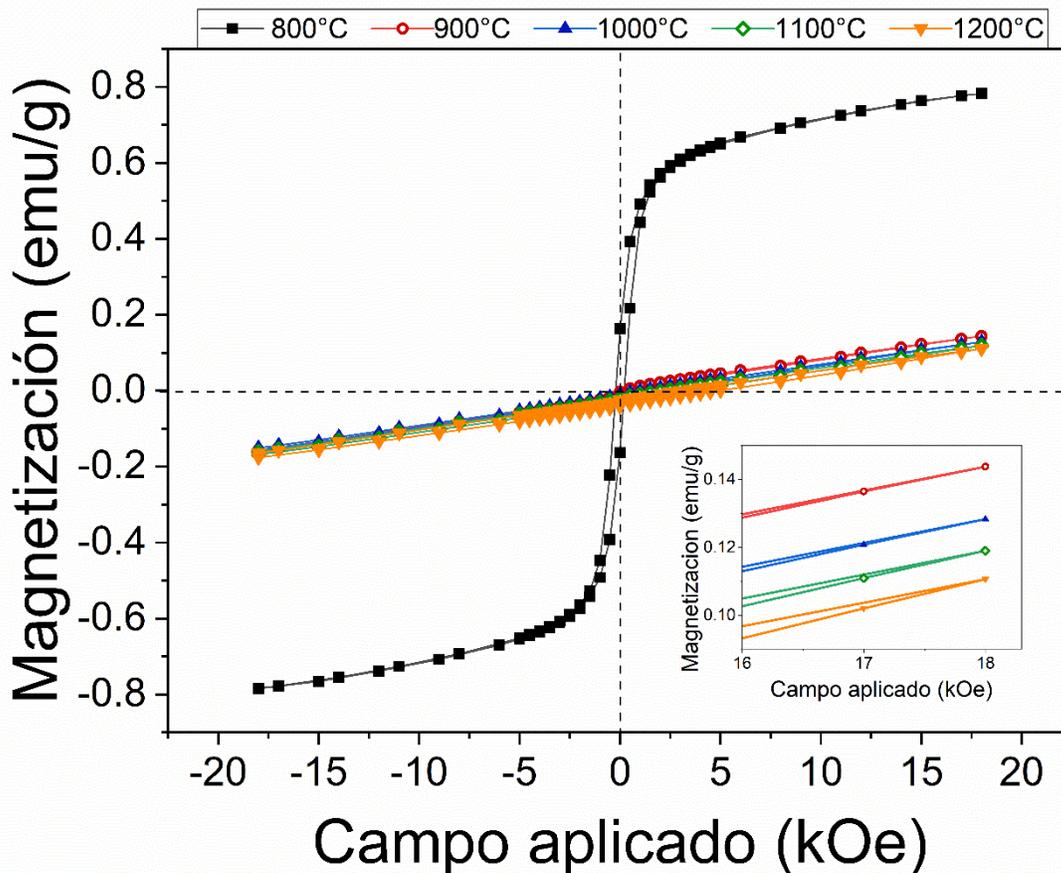


Figura 4.13 Ciclos de histéresis magnéticos de los compactos sinterizados por 4 hrs, con nivel de dopaje 0.2 mol de Ni^{2+} a un campo aplicado controlado de -18 a 18 kOe

Tabla 4.3 Valores de magnetización específica para la composición 0.2 de cationes de Ni^{2+} a un campo de ± 18 kOe

Temperatura de sinterización (°C)	M_s (emu/g) a 18 kOe
800°C	0.7827
900°C	0.1438
1000°C	0.1283
1100°C	0.1190
1200°C	0.1106

En la figura anterior se puede apreciar la magnetización a temperatura ambiente cuando se aplica un campo de -18 a 18 kOe, señalando que en todas las temperaturas de sinterización los compactos señalan que el material corresponde a un antiferromagnético. Añadiendo que a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado la magnetización de LaFeO_3 decrece.

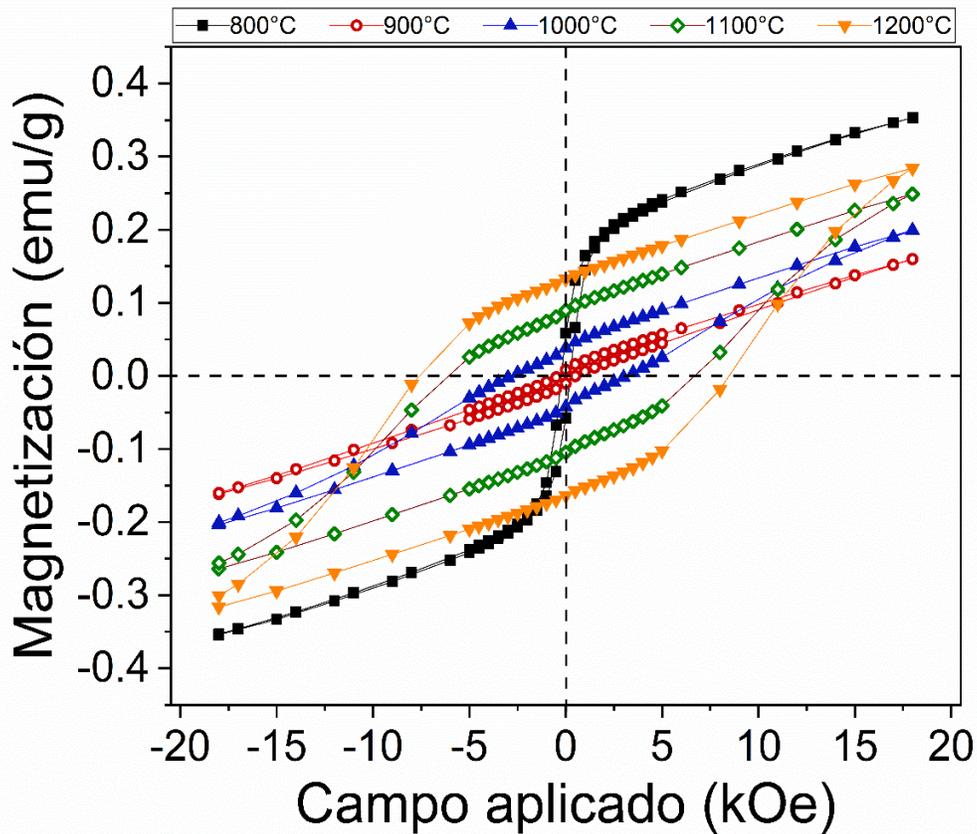


Figura 4.14 Ciclos de histéresis magnéticos de los compactos sinterizados por 4 hrs, a un nivel de dopaje: de 0.3 mol de Ni^{2+}

En la figura anterior se puede apreciar la magnetización a temperatura ambiente cuando se aplica un campo de -18 a 18 kOe. El gráfico señala que al incrementar la temperatura de sinterización el comportamiento del material cambia de un estado antiferromagnético a un ferromagnético débil, recalando además que el campo coercitivo aumenta o se expande. Notando además que la magnetización disminuye conforme aumenta la temperatura de sinterización a continuación se tabulan los valores de magnetización específica (M_{esp}) del material correspondiente a la temperatura de sinterización.

Tabla 4.4 Valores de magnetización específica para la composición X=0.3 de cationes de Ni²⁺ a un campo de ±18 k Oe

Temperatura de sinterización (°C)	<i>M_s</i> (emu/g) a 18 kOe
800°C	0.3533
900°C	0.1597
1000°C	0.1992
1100°C	0.2489
1200°C	0.2842

Algo interesante que se observa en la tabla es que al cambiar de 800 a 900°C la magnetización del material disminuye, pero de 900 a 1200°C la magnetización vuelve a incrementar. Este cambio en el comportamiento magnético del material se puede atribuir al incremento de la temperatura de sinterización lo que provoca un aumento en la densificación del material promoviendo una mayor difusión de cationes de Ni²⁺ en la estructura y debido a que el Ni²⁺ tiene un momento magnético distinto al Fe³⁺ logra cambiar el momento magnético neto de toda la estructura haciendo que los spines de los electrones ya no se cancelen entre sí, esto se justifica con los DRX ya que no se encuentran fases secundarias.

Conclusiones

La sinterización de polvos de LNFO se logró exitosamente a partir de mezclas de óxidos como precursores, con sustitución de 10%, 20% y 30% de Fe^{3+} por Ni^{2+} , mediante molienda de alta energía durante 5 h.

Se lograron obtener compactos de LNFO mediante compactación y sinterización, modificando la temperatura de sinterización, en un rango desde 800 °C hasta 1200 °C, durante 4 horas.

La caracterización de la estructura cristalina de los cerámicos sinterizados y la densidad para analizar el efecto de la temperatura de sinterización, se concluye que se obtuvo exitosamente una única fase de LNFO sin la presencia de otra fase secundaria, también se concluye que al incrementar el tratamiento térmico favorece a la densificación del material.

Al determinar los ciclos de histéresis magnética de los cerámicos sinterizados se analizó el efecto de la temperatura de sinterización sobre las propiedades magnéticas concluyendo que al modificar el grado de dopaje específicamente $X=0.1$ y 0.2 el material tiene un comportamiento antiferromagnético, pero al inducir un nivel de dopaje de 0.3 el comportamiento magnético del material cambia de ser antiferromagnético a un ferromagnético débil logrando modificar así las propiedades de la ferrita de lantano.

Caracterizar las propiedades eléctricas (resistividad) y dieléctricas (permitividad relativa, pérdidas dieléctricas y capacitancia) a diferentes frecuencias de los compactos sinterizados para relacionarlo con la temperatura de sinterización.

Problemática a futuro

La conclusión exitosa de este trabajo de tesis no solo abarco el análisis y cumplimiento de los objetivos descritos, sino que además trajo consigo nuevos planteamientos sobre problemáticas futuras que pueden ser de interés resolverlos y pueda complementar el trabajo realizado, uno de ellos específicamente surge en la parte experimental de sinterizado observando que presentaban imperfecciones tales como grietas, limitando el análisis en las pruebas dieléctricas. ya que se parte de la geometría de los compactos sinterizados para una correcta evaluación, sugiriendo así, alguna modificación o innovación en el proceso de sinterizado tal como variar la etapa de calentamiento y/o enfriamiento o partir más atrás en la etapa de compactación en verde añadiendo algún agente aglutinante que permita una correcta aglomeración de los polvos molidos, de esta forma queda abierto el criterio y justificación para resolver esta problemática.

Referencias

- [1] Díaz Rubio, F. G. (1999). *Caracterización Mecánica de Materiales Cerámicos Avanzados a Altas Velocidades de Deformación*. Obtenido de Archivo Digital UPM: <https://doi.org/10.20868/UPM.thesis.90>
- [2] Vera Serna, P. (2010). *Caracterización de Ferrita de Manganeso obtenida por Mecanosíntesis*. III Encuentro del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Obtenido de <https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/producto.php?producto=2535>
- [3] Martin, L. W. y Schlom, D. G. (2012). Advanced synthesis techniques and routes to new single-phase multiferroics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(5), 199–215. doi:10.1016/j.cossms.2012.03.001
- [4] Bhalla, A. S., Guo, R. y Roy, R. (2000). *The perovskite structure a review of its role in ceramic science and technology*. *Materials research innovations*, 4(1), 3-26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>
- [5] Rosales González, O., García, F. P., Sánchez De Jesús, F., Barba Pingarron, A., Ramírez Cardona, M. y Bolarín Miró, A. M. (2021). *Temperature and frequency dependence of dielectric relaxations in YFeO₃*. *Ceramics International*, 47(7), 9834-9841. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.124>
- [6] Boumaza, S., Boudjellal, L., Brahimi, R., Belhadi, A., y Trari, M. (2020). *Synthesis by citrates sol-gel method and characterization of the perovskite LaFeO₃: application to oxygen photo-production*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 94, 486-492. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05275-2>
- [7] Wiranwetchayan, O., Promnopas, S., Phadungdhithhada, S., Phuruangrat, A., Thongtem, T., Singjai, P. y Thongtem, S. (2019). *Characterization of perovskite LaFeO₃ synthesized by microwave plasma method for photocatalytic applications*. *Ceramics International*, 45(4), 4802-4809. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.175>
- [8] Deepapriya, S., Vinosha, P. A., Rodney, J., Krishnan, S., Jose, J., y Das, S. J. (2018). *Effect of lanthanum substitution on magnetic and structural properties of nickel ferrite*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15528>
- [9] Olivares Lugo, L. I., Sánchez De Jesús, F., Rosales González, O., Cortés-Escobedo, C. A., Barba Pingarrón, A. y Bolarín Miró, A. M. (2022). *Evidence of magnetodielectric coupling in bismuth doped lanthanum ferrite obtained by high-energy ball milling*. *Physica B: Condensed Matter*, Volume 643, 2022, 414190, ISSN 0921-4526, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414190>
- [10] Cao, E., Aiting, W., Wang, H., Qin, Y., Zhang, Y., Hao, W. y Sun, L. (2019). *Effect of sintering temperature and ethanol on the dielectric properties of LaFeO₃ ceramics*. *Applied Physics A Materials Science & Processing* 125(1), 40. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2357-z>
- [11] Bidrawn, F., Lee, S., Vohs, J. M. y Gorte, R. J. (2008). *The effect of Ca, Sr, and Ba doping on the ionic conductivity and cathode performance of LaFeO₃*. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(7), B660. <https://doi.org/10.1149/1.2907431>

- [12] Triyono, D., Laysandra H., Liu H. L., Anugrah A.W. Structural, optical, and dielectric properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x= 0.00, 0.05, 0.10, 0.15,$ and 0.20) perovskites (2019), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 18584-18598. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02211-1>
- [13] Yang, F., Yang, X., Su, K., Lin, J., He, Y., Lin, Q., (2023) *Structural and Magnetic Properties of Perovskite Functional Nanomaterials $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($R=\text{Co}, \text{Al}, \text{Nd}, \text{Sm}$) Obtained Using Sol-Gel*. *Molecules*, 28, 5745. <https://doi.org/10.3390/molecules28155745>
- [14] Shannon, R. (1976). *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Crystallographica*, 32(5), 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [15] Idrees, M., Nadeem, M., Mehmood, M, Atif, M., Hwa, K. y Hassan, M. (2011). *Impedance spectroscopic investigation of delocalization effects of disorder induced by Ni doping in LaFeO_3* . *Journal of Physics D*, 44(10), 105401. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/10/105401>
- [16] Betancourt Cantera, L. G., Bolarín Miró, A. M., Cortés Escobedo, C. A., Hernández Cruz, L. E. y Sánchez De Jesús, F. (2018). *Structural transitions and multiferroic properties of high Ni-doped BiFeO_3* . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 381-389. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.065>
- [17] Matin, M. A., Hossain, M. N., Rhaman, M. M., Mozahid, F. A., Ali, M. A., Hakim, M. A. y Islam, M. F. (2019). *Dielectric and optical properties of Ni-doped LaFeO_3 nanoparticles*. *SN Applied Sciences*, 1, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1453-9>
- [18] Bolarín Miró, A. M., Sánchez, F., Ponce, A. y Martínez, E. (2007) *Mechanosynthesis of lanthanum manganite*. *Materials Science and Engineering: A Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 454-455, 69-74. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.062>
- [19] Tannenwald, P. E. (1955). *Ferromagnetic resonance in manganese ferrite single crystals*. *Physical Review Journals Archive Published by the American Physical Society*, 100(6), 1713., 100. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.1713>
- [20] Saucedo, J. A. (2014). *Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos*. *Revista De La Escuela De Física*, 2(1), 11–37. <https://doi.org/10.5377/ref.v2i1.8291>
- [21] Smith, F. W. (2004). *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. McGraw Hill.
- [23] Richerson, D. W. (2018). *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. CRC Press.
- [24] Olivares Lugo, L. I., Bolarin Miró, A. M., Luévanos, A. M., Escobedo, C. A. C., Cardona, M. R., y Sánchez de Jesús, F. (2021). *Multiferroicidad en LaFeO_3 sintetizada mediante molienda de alta energía*. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 8(8), 20-24. <https://doi.org/10.29057/aactm.v8i8.7586>

- [25] Téllez, X., Rivera, J. A., Aguirre, J., Rosales, O., Bolarín Miró, A. M., y Sánchez De Jesús, F. (2023). Efecto de sinterizado sobre las propiedades de la ferrita de lantano-níquel. *Tópicos De Investigación En Ciencias De La Tierra Y Materiales*, 10(10), 43-47. <https://doi.org/10.29057/aactm.v10i10.11361>.
- [26] Abbas, Y. M., Mansour, A. B., Ali, S. E. y Ibrahim, A. H. (2018). Synthesis, structure and magnetic characterization of orthoferrite LaFeO₃ nanoparticles. *Journal: Journal of Advances in Physics*, 14(3). Doi: 10.24297/jap.v14i3.7693.
- [27] Dumitru, R., Negrea, S., Ianculescu, A., Păcurariu, C., Vasile, B., Surdu, A., & Manea, F. (2020). Lanthanum ferrite ceramic powders: synthesis, characterization and electrochemical detection application. *Materials*, 13(9), 2061. <https://doi.org/10.3390/ma13092061>
- [28] Humayun, M., Ullah, H., Usman, M., Habibi-Yangjeh, A., Tahir, A. A., Wang, C., & Luo, W. (2022). Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: Preparation, properties, and applications. *Journal of Energy Chemistry*, 66, 314-338. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.08.023>
- [30] Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage learning.
- [31] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2015). *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Barcelona: Reverte.
- [32] Aguirre Espinosa, J. C. (2023). *Estudio del efecto de molibdeno en las propiedades eléctricas y magnéticas de manganitas de lantano* [Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo] Repositorio Institucional de la UAEH. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/231104/3267>
- [33] Farrera, L. (2008). *Conductores Semiconductores Y Aislantes*. Universidad Autónoma. México. Recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_27503.pdf.
- [34] Schmid, H Multi-ferroic magnetoelectrics, *Ferroelectrics*. 162 (1994) 317– 338. <https://doi.org/10.1080/00150199408245120>
- [35] Rosales Gonzales, O. (2021). *Modulación del comportamiento multiferroico de YFeO₃ mediante el dopaje con Bi³⁺* [Tesis de doctorado]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [36] Gil, J. M. (1974). Materiales Ferroicos. En *Avances en Ciencia y Tecnología de Materiales* (págs. 134-158).
- [37] Carrillo Saldías, S. A. (2019). *Estudio de comportamiento ferroelástico en (LAO, 6SR0, 4) 0, 95CO0, 2FE0, 8O (3-X) (LSCF), mediante compresión e impresión* [Tesis para obtener el título de Título De Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile], Repositorio Académico de la Universidad de Chile. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/170997>
- [38] Aksel, E. Jones, J.L. *Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators*. *Sensors*. 10 (2010) 1935–1954. <https://doi.org/10.3390/s100301935>.
- [39] Ayala, J. G., Díaz, J. A., & Chávez-Sifontes, M. (2022). *Propiedades físicas y químicas de materiales tipo hidroxiapatita sintetizados a partir de residuos de la industria alimentaria y*

empleando un método sol-gel modificado. Revista Minerva, 5(2), 23-40.
<https://doi.org/10.5377/revminerva.v5i2.15800>

[40] Caramellino, P. (2021). *Conductores mixtos nanoestructurados para nuevos electrodos de alta performance para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia*.

[41] Martínez, C. J. B., Gómez, N. T., Gutiérrez, D. I. G. y Néstor, A. R. V. (2022). *Síntesis hidrotermal de nanomateriales. In Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente (p. 239)*. OmniaScience.
<https://doi.org/10.3926/oms.409.09>

[42] Suchanek, W. L., & Riman, R. E. (2006). *Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders*. *Advances in Science and Technology*, 45, 184-193. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.184>

[43] Rocha Rangel, E. (2005). *Introducción a los materiales cerámicos*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Materiales. <http://hdl.handle.net/11191/4570>

[44] Florez Solano, E., Cardona Duarte, N., y Clavijo-Ovalle, C. (2014). *Diseño de un molino de martillos para la producción de pegamento cerámico*. *Revista Ingenio*, 7(1), 19–26.
<https://doi.org/10.22463/2011642X.2030>

[45] Moya Campaña, A. A., & Saquina Sangucho, E. V. (2020). *Diseño y construcción de un molino de bolas de alta energía con sistema de refrigeración para aplicación de pulvimetalurgia para el Laboratorio de Materiales de la Carrera de Ingeniería Mecánica* [Tesis de Licenciatura, Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ingeniería Civil y Mecánica, Carrera de Ingeniería Mecánica]. Obtenido del Repositorio Universidad Técnica de Ambato <https://repositorio.uta.edu.ec/jspui/handle/123456789/31621>

[46] Groover, M. P., Aguilar, J. E. A., Lopez, U. F. y Palafox, F. J. S. (2014). *Introducción a los procesos de manufactura*. McGraw-Hill Interamericana.