

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo



Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Tesis

# **Frustración del orden antiferromagnético en ferritas de lantano**

Para obtener el título de  
Maestro en Ciencias de los Materiales

Presenta:

**Jair Alejandro Félix Bernabe**

Director

Dr. Félix Sánchez de Jesús

Codirectora

Dra. Ana María Bolarín Miró

Mineral de la Reforma, Hgo., Diciembre 2024



Mineral de la Reforma, Hgo., a 07 de noviembre de 2024

**Número de control:** ICBI-D/1397/2024  
**Asunto:** Autorización de impresión.

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

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Frustración del orden antiferromagnético en Ferritas de Lantano”** realizado por el sustentante **Jair Alejandro Félix Bernabe** con **número de cuenta 278371** perteneciente al programa de la **Maestría en Ciencias de los Materiales**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

**AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN**

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente  
 “Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

  
 Dr. Félix Sánchez de Jesús  
 Director de tesis

  
 Dra. Ana María Bolívar Miró  
 Codirectora

  
 Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo  
 Titular

  
 Dra. María Isabel Reyes Valderrama  
 Suplente

  
 Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
 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

GVR/BO



El presente trabajo de tesis, con título “Frustración del orden antiferromagnético en ferritas de lantano” desarrollado por el Ing. Jair Alejandro Félix Bernabe para obtención del grado de Maestría en Ciencias de los Materiales, se realizó en el Laboratorio de Materiales Particulados del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Félix Sánchez De Jesús y la Dra. Ana María Bolarín Miró.

Se agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) a la beca otorgada para realizar sus estudios de Maestría en Ciencias de los Materiales, y el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) bajo el proyecto del Fondo de Ciencia Frontera titulado “Inducción del acoplamiento magnetodieléctrico en multiferroicos impropios del tipo ferritas” con referencia CF-2023-G-76.

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a mi Comité Tutorial, por brindarme la oportunidad de poder trabajar con ellos, quienes han sido parte fundamental para el desarrollo de este trabajo. Al Dr. Félix Sánchez, por la confianza de pertenecer a su equipo de trabajo, además de darme su ayuda para poder culminar este trabajo. A la Dra. Ana M. Bolarín, quien con su guía y liderazgo he logrado alcanzar todas las metas que nos propusimos. A la Dra. Claudia A. Cortés y la Dra. Isabel Reyes, por brindarme su apoyo y mentorías para poder enriquecer este trabajo. A todos ellos, gracias por su apoyo y por todas aquellas palabras de aliento que motivan a ser mejores día con día.

A mis amigos del laboratorio, quienes han sido cómplices de experimentos fallidos, prácticas donde hacen que los días frustrantes sean más amemos y motivan a volver a intentarlo. Además, de ser una parte fundamental y con quienes pude contar cuando se complicaban las cosas.

A mi familia quienes han sido una parte fundamental, por escuchar y dar un consejo cuando más se necesita. Gracias por su apoyo, su paciencia y confianza.

A mis amigos y profesores que he tenido la oportunidad de conocer y quienes en algún momento me han ayudado.

Y a usted, quien se da la oportunidad de poder leer este trabajo, espero que lo disfrute y que le sea de apoyo y enriquecimiento.

## Resumen

Esta investigación se centra en la síntesis y caracterización de ferrita de lantano ( $\text{LaFeO}_3$ ) dopada con cobalto en un rango de dopaje entre 0 hasta 0.5 con incrementos de  $\Delta x=0.1$ . El objetivo principal es evaluar cómo la incorporación de cobalto influye en las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas del material con el objetivo de cambiar su orden antiferromagnético a ferromagnético conservando las propiedades eléctricas que presenta la ferrita. Se prepararon muestras de  $\text{LaFeO}_3$  con diferentes concentraciones de cobalto mediante el método de molienda de alta energía asistido por tratamiento térmico. La caracterización estructural se realizó utilizando difracción de rayos X (XRD) para confirmar la formación de su estructura cristalina tipo perovskita y para detectar cualquier cambio en los parámetros de la celda unitaria debido al dopaje. Para analizar su microestructura se utilizó microscopia electrónica de barrido para detectar y caracterizar cualquier defecto superficial y hacer el análisis morfológico de las partículas, además del tamaño de grano el cual va disminuyendo conforme se va incrementado el dopaje de cobalto. Las mediciones magnéticas revelaron un incremento en la magnetización a bajas concentraciones de cobalto, sugiriendo una mejora en las interacciones magnéticas. Este efecto es atribuido a la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  en la red, lo que modifica las interacciones de espín. Las pruebas eléctricas demostraron que el dopaje con cobalto reduce los valores de permitividad y pérdidas dieléctricas del material con bajos contenidos de cobalto pero que incrementa estos valores con contenidos altos de dopaje. Esto se debe a la generación de vacancias de oxígeno y a la movilidad de los portadores de carga adicionales introducidos por el cobalto.

## Abstract

This research is focused on the synthesis and characterization of lanthanum ferrite ( $\text{LaFeO}_3$ ) doped with cobalt in a doping range from 0 to 0.5 with increments of  $\Delta x=0.1$ . The main objective is to evaluate how the incorporation of cobalt influences the structural, magnetic and electrical properties of the material in order to change its antiferromagnetic to ferromagnetic order while preserving the electrical properties exhibited by the ferrite. Samples of  $\text{LaFeO}_3$  with different cobalt concentrations were prepared using the high energy milling method assisted by heat treatment. Structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD) to confirm the formation of its perovskite crystalline structure and detect any changes in the unit cell parameters due to doping. To analyze its microstructure, scanning electron microscopy was used to detect and characterize any surface defects and to perform morphological analysis of the particles, in addition to the grain size which decreases as the cobalt doping increases.

Magnetic measurements revealed an increase in magnetization at low cobalt concentrations, suggesting an enhancement in magnetic interactions. This effect is attributed to the substitution of  $\text{Fe}^{3+}$  by  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  in the lattice, which modifies the spin interactions. Electrical tests showed that cobalt doping reduces the permittivity and dielectric loss values of the material with low cobalt contents but increases these values with high doping contents. This is due to the generation of oxygen vacancies and the mobility of the additional charge carriers

# Índice

Resumen .....	4
Abstract .....	5
Índice de Figuras .....	8
Índice de Tablas .....	10
Capítulo I. Introducción.....	11
1.1 Antecedentes .....	13
1.2 Hipótesis .....	15
1.3 Justificación.....	16
1.3 Objetivos .....	18
1.3.1 Objetivo general .....	18
1.3.2 Objetivo específico .....	18
Capítulo II. Marco Teórico .....	19
2.1 Propiedades magnéticas.....	19
2.1.1 Orden magnético de los materiales .....	19
2.1.2 Dominios magnéticos, paredes de Bloch .....	19
2.1.2 Ciclos de histéresis magnéticos .....	21
2.1.4 Susceptibilidad magnética .....	23
2.2 Propiedades eléctricas .....	25
2.2.1 Polarización eléctrica, mecanismos de polarización.....	25
2.2.2 Permitividad y permitividad relativa .....	26
2.2.3 Perdidas dieléctricas (Tan $\delta$ ).....	26
2.3 Ferrita de lantano .....	27
2.3.1 Estructura cristalina .....	27
2.3.2 Orden magnético e interacciones magnéticas.....	28
2.3.3 Propiedades y aplicaciones .....	29
2.4 Métodos de síntesis .....	30
2.4.1 Método de Sol – Gel (ruta Pechini).....	30

2.4.2 Molienda de alta energía .....	31
Capítulo III. Metodología experimental .....	33
3.1 Materiales.....	35
3.2 Instrumentos .....	35
3.2.1 Molino de alta energía .....	35
3.2.2 Horno eléctrico de mufla tubular.....	36
3.2.3 Difracción de Rayos X .....	37
3.3.4 Microscopía electrónica de barrido .....	38
3.3.5 Magnetometría de muestra vibrante .....	38
3.3.6 Medidor LCR .....	39
Capítulo IV. Resultados.....	40
4.1 Síntesis de ferrita de lantano dopada con cobalto .....	40
4.1.1 Estructura cristalina .....	42
4.1.2 Morfología superficial de los compactos.....	50
4.1.3 Análisis elemental de distribución de elementos químicos .....	54
4.2 Propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas. ....	61
4.2.1 Propiedades magnéticas: ciclo de histéresis. ....	61
4.2.2 Propiedades dieléctricas y eléctricas.....	65
4.2.3 Propiedades ferroeléctricas. ....	69
Conclusiones.....	76
Bibliografía .....	79

# Índice de Figuras

Figura 2.1 - Representación de los dominios magnéticos que puede presentar un material [17] .....	20
Figura 2.2 - Representación de los tipos de paredes [20].....	20
Figura 2.3 - Representación de un ciclo de histéresis para un material ferromagnético y sus principales puntos.....	22
Figura 2.4 – Ciclos de histéresis magnética que caracteriza los diferentes comportamientos magnéticos que presentan los materiales.....	23
Figura 2.5 – Orientación y diferencia entre un material polarizado y no polarizado. ....	25
Figura 2.6 – Estructura cristalina tipo perovskita.....	27
Figura 3. 1 - Diagrama de flujo experimental.....	33
Figura 3. 2 - Tratamiento térmico utilizado para la sinterización de compactos (Descripción de las rampas de calentamiento y tiempos de operación).....	34
Figura 3. 3 - Molino de alta energía SPEX 8000D Mixer/Mill. ....	36
Figura 3. 4 - Horno tubular Lindberg/Blue. ....	36
Figura 3. 5 – Equipo de difracción de RX (difractómetro) .....	37
Figura 3. 6 - Magnetómetro de muestra vibrante. ....	38
Figura 3. 7 - Medidor LCR (Inductancia, Capacitancia y Resistencia) .....	39
Figura 4.1 - Contracción de los compactos de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, por la sinterización a 1200 °C durante 7 h.....	42
Figura 4.2 - Difractogramas de compactos de pellets de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, sinterizadas a 1200 °C durante 7 h.....	43
Figura 4.3 - Celda unitaria de la (a) $\text{LaFeO}_3$ y (b) $\text{LaCoO}_3$ , obtenidas mediante VESTA [4][45] .....	44
Figura 4.4 - Difractogramas y Refinamiento Rietveld obtenido a partir de DRX de pellets de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, sinterizadas a 1200 °C durante 7 h.....	45
Figura 4.5 - Celda unitaria de la $\text{LaFeO}_3$ dopada con Co y obtenida mediante VESTA [45] .....	48
Figura 4.6 - Micrografías de la superficie de pellets de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto, desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, sinterizadas a 1200 °C durante 7 h.....	51
Figura 4. 7 – Distribución de tamaños de grano determinadas a partir de análisis de imagen de las micrografías de la superficie de pellets de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto, desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, sinterizadas a 1200 °C durante 7 h.....	53
Figura 4. 8 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO sin dopar. ....	55
Figura 4. 9 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO dopado con 0.2 mol de Co.....	57
Figura 4. 10 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO dopado con 0.3 mol de Co.....	58

Figura 4. 11 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO dopado con 0.4 mol de Co.....	59
Figura 4. 12 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO dopado con 0.5 mol de Co.....	60
Figura 4.13 - Ciclos de histéresis de pellets de LFO dopado con diferentes niveles de dopaje con cobalto: 0, 0.1 y 0.2 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h. ....	61
Figura 4.14 - Ciclos de histéresis de pellets de LFO dopado con diferentes niveles de dopaje con cobalto: 0.3, 0.4 y 0.5 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h. ....	62
Figura 4. 15 – Variación de la permitividad relativa con la frecuencia de pellets de LFO dopado con diferentes niveles de dopaje con cobalto:0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h. ....	66
Figura 4.16 - Variación de $\tan\delta$ con la frecuencia de pellets de LFO dopado con diferentes niveles de dopaje con cobalto: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h. ....	67
Figura 4. 17 - Variación de la permitividad relativa y $\tan \delta$ con la frecuencia y la temperatura de pellets de LFO dopado con cobalto: 0.0 y 0.1 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h.....	68
Figura 4. 18 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano sin dopar, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz. ....	70
Figura 4. 19 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.1 mol de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz. ....	71
Figura 4. 20 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.2 mol de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz. ....	72
Figura 4. 21 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.3 mol de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz. ....	73
Figura 4. 22 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.4 mol de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz. ....	73
Figura 4. 23 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.5 mol de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz. ....	74
Figura 4. 24 - Comparativo entre las curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con diferentes porcentajes de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 50 Hz. ....	75

## Índice de Tablas

Tabla 3. 1 – Óxidos precursores .....	35
Tabla 4. 1 - Comparación de los pesos de los compactos de $\text{LaFeO}_3$ dopados con diferentes niveles de cobalto (x) antes y después del sinterizado a $1200^\circ\text{C}$ durante 7h.....	41
Tabla 4. 2 - Comparación de la densidad de los compactos de $\text{LaFeO}_3$ dopados con diferentes niveles de cobalto (x) antes y después del sinterizado a $1200^\circ\text{C}$ durante 7h.....	41
Tabla 4. 3 - Refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de los compactos sinterizados. ....	47
Tabla 4. 4 - Valores de los ángulos y distancias de enlace obtenidos por VESTA, simulación obtenida a través de los patrones de difracción. ....	49
Tabla 4. 5 - Porcentaje de la composición elemental .....	56
Tabla 4. 6 - Valores de magnetización obtenidos de los ciclos de histéresis, pruebas hechas a temperatura ambiente. ....	63

## Capítulo I. Introducción

Los avances científicos representan el motor del desarrollo tecnológico en las últimas décadas, y el estudio de los materiales cerámicos han jugado un papel fundamental en este desarrollo. Desde la antigüedad, los cerámicos han sido utilizadas en diversas aplicaciones debido a sus propiedades únicas, como su resistencia al calor, su dureza y su estabilidad química. Sin embargo, el verdadero impacto de los materiales cerámicos en la ciencia y la tecnología moderna comenzó a manifestarse con la llegada de los materiales cerámicos avanzados, que han revolucionado numerosas industrias y campos de investigación.

Los materiales cerámicos avanzados se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, que van desde la electrónica y las comunicaciones hasta la medicina y la energía. Además, los cerámicos con propiedades ferromagnéticas han sido esenciales en el desarrollo de sensores y actuadores precisos, que son componentes cruciales en la robótica y la automatización.

Los avances en la ciencia de los materiales cerámicos también han tenido un impacto significativo en la tecnología de los cerámicos. Las técnicas avanzadas de síntesis y caracterización han permitido el desarrollo de nuevos materiales con propiedades, lo que ha llevado a descubrimientos innovadores en campos como la nanotecnología y la ciencia de materiales. Estas investigaciones no solo amplían nuestro conocimiento fundamental sobre los materiales, sino que también impulsan el desarrollo de nuevas tecnologías y aplicaciones que pueden abordar desafíos globales, como el cambio climático y la escasez de recursos.

La ferrita de lantano,  $\text{LaFeO}_3$  (LFO) es un material cerámico que pertenece a la familia de las perovskitas, la cual abarca una amplia variedad de materiales que comparten una estructura cristalina similar, cuya fórmula general es  $\text{ABX}_3$ . Estas estructuras son muy versátiles y pueden ser ajustadas mediante dopaje para una diversidad de aplicaciones tecnológicas. En las ferritas, los "sitios A" y "sitios B" se refieren a posiciones específicas dentro de su estructura cristalina. Los cationes del sitio A están ubicados en los vértices de la celda cristalina. En la ferrita de lantano, el lantano ( $\text{La}^{3+}$ ) ocupa el sitio A. Los cationes del sitio B se encuentran en el centro de la estructura

cristalina Estos cationes son más pequeños en comparación con los cationes del sitio A y están coordinados con seis aniones de  $O^{2-}$ . En la ferrita de lantano, el hierro ( $Fe^{3+}$ ) ocupa el sitio B. Este tipo de estructuras resulta de gran interés en diversas áreas de la ciencia y la tecnología por sus notables propiedades eléctricas y magnéticas. La ferrita de lantano destaca por su estabilidad térmica y química, lo que la convierte en un candidato ideal para su uso en dispositivos electrónicos y sensores de gas, entre otras aplicaciones.

Una de las propiedades más importantes de la ferrita de lantano es su comportamiento ferroeléctrico y su orden antiferromagnético, lo que lo convierte en un material multiferroico a temperatura ambiente. Sin embargo, es posible ampliar su campo de aplicaciones frustrando su orden antiferromagnético cambiando a un orden ferromagnético, por lo que una de las propuestas de investigación es modificar sus propiedades eléctricas y magnéticas al doparlo con un catión diferente al  $Fe^{3+}$ . En particular, el dopaje con elementos como el Ni y Co han demostrado ser efectivos en la modificación de las propiedades físicas de la  $LaFeO_3$ .

La síntesis y caracterización de la ferrita de lantano, dopada con diversos elementos, son áreas de investigación de gran interés en diversas instituciones y centros de desarrollo tecnológico, por tal motivo se han desarrollado diversos métodos de síntesis, como la reacción en estado sólido, la deposición química en fase vapor y la técnica sol-gel, han sido explorados para obtener este material con diferentes morfologías y propiedades. Una de las propuestas para el desarrollo de esta investigación es el uso de molienda de alta energía asistido con tratamiento térmico, ya que este método de síntesis ha demostrado un mayor control durante el proceso de síntesis de las ferritas de lantano.

Es por ello, y dada la relevancia que tienen los cerámicos avanzados para mejorar el desempeño y la eficiencia energética de los dispositivos donde se utilizan este estudio se enfoca en el dopaje con cobalto ( $Co^{2+}$ ) en posiciones de hierro ( $Fe^{3+}$ ) de la ferrita de lantano, con el fin de modificar las propiedades magnéticas al cambiar de un orden antiferromagnético (AFM) a un orden ferromagnético (FM) y del mismo modo mantener las propiedades ferroeléctricas (FE) para ampliar el campo de aplicación de la ferrita.

## 1.1 Antecedentes

Son diversos los trabajos de investigación realizados por otros autores y que se han enfocado en la modificación de la estructura cristalina y en consecuencia de la estructura magnética de la ferrita de lantano ( $\text{LaFeO}_3$ ) mediante dopaje, al añadir cationes con diferente radio iónico y momento magnético para sustituir en sitios A y sitios B, a continuación, se describen algunos de los trabajos sobre dicho tema y que servirán como plataforma para fundamentar el tema de tesis.

En 2020 Kumar Raji et al. [1] modificaron la estructura cristalina de la  $\text{LaFeO}_3$  al añadir  $\text{Mn}^{2+}$  en los sitios de  $\text{Fe}^{3+}$  en rango de concentración de  $0 \leq x \leq 0.25$  con incrementos de 0.05. Lo que lograron fue un aumento de la magnetización de saturación ( $M_s$ ) desde 0.42 hasta 2.168 emu/g con el máximo rango de dopaje ( $x=0.25$ ). En contraste, registraron una reducción en el campo coercitivo ( $H_c$ ) desde 203 hasta 130 Oe. Los resultados de pruebas dieléctricas en función de la temperatura muestran que la constante dieléctrica aumenta con la temperatura a bajas frecuencias y que estas comienzan a descender hasta mantenerse constantes al superar frecuencias de  $10^5$  Hz. En otra investigación del mismo autor, Kumar Raji et al. [2] intentaron modificar las propiedades de la ferrita al utilizar cationes de  $\text{Co}^{2+}$  con un rango de  $0 \leq x \leq 0.25$  con incrementos de 0.05. Las pruebas dieléctricas reafirman que a bajas frecuencias se obtiene los valores más altos de constantes dieléctricas y que éstas van bajando con el incremento de la temperatura. Las magnetometrías por otro lado, reportaron disminución en  $M_s$  que va desde los 2.148 hasta 0.354 emu/g al igual que en  $H_c$  desde los 802 hasta los 538 Oe. En ambas investigaciones se reportan modificaciones en el tamaño de grano que oscilan entre los 25 a los 50 nanómetros.

En 2019, Matín et al. [3] sintetizaron  $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  haciendo síntesis por reacción en estado sólido. Reportaron lo efectos que tendría el  $\text{Ni}^{2+}$  solamente con concentraciones de  $x=0.1$  y  $x=0.2$ . Describen micrografías con tamaños irregulares de partícula con una gran cantidad de porosidades y con tamaños de grano que oscilan entre los 10 a los 25 nanómetros. En adición, realizaron pruebas dieléctricas a temperatura ambiente y encontraron que tanto la constante dieléctrica como sus pérdidas dieléctricas disminuyen al incrementar la frecuencia, al hacer la comparación de las ferritas dopadas

contra la ferrita sin dopar reportan que el dopaje disminuye los valores de permitividad y los valores de tangente delta, por lo que el dopaje modifica las propiedades eléctricas. En otras investigaciones, Bhakta et al. [4] evaluaron el efecto de un doble dopaje. Usando  $Gb^{3+}$  en porción de  $x=0.15$  para sustituir en lugares de  $La^{3+}$  y  $Ti^{4+}$  en porción de  $x=0.1$  en lugares de  $Fe^{3+}$  para hacer composición de  $La_{0.85}Gb_{0.15}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ . Para pruebas magnéticas hicieron un descenso de temperatura hasta los 5 k, donde reportan una  $M_s$  de 17.05 emu/g y  $H_c$  de 0.547 Oe. Para contrastar sus resultados hicieron pruebas a temperatura ambiente donde notifican valores de  $M_s$  0.545 emu/g y  $H_c$  de 0.368 Oe. Además, reportaron el efecto que tiene la temperatura en las propiedades eléctricas al llevar el ensayo de los 25 °C hasta los 300 °C, describen que tanto la permitividad como la constante dieléctrica aumentan conforme se incrementa la temperatura.

En investigaciones más recientes, Olivares-Lugo [5] examinó el efecto que tendría el catión de  $Bi^{3+}$  en sitios A haciendo composición de  $Bi_xLa_{1-x}FeO_3$  en un rango de dopaje, desde  $0 \leq x \leq 0.5$ , con  $\Delta x=0.1$ . Reporta valores de  $M_s$  de 0.137 a 0.118  $Am^2/Kg$  a temperatura ambiente, pero también realizó pruebas a temperatura de 120 k donde reporta valores de 0.133 hasta 0.108  $Am^2/Kg$  ambas en un rango de  $x=0.1$  hasta  $x=0.5$ . Para pruebas dieléctricas, describen que hay una reducción en su permitividad relativa al aumentar la frecuencia. Efecto con mayor relevancia en concentraciones de  $x=0$  y  $x=0.5$

Euzébio-Paiva et al. [6] estudiaron los efectos que tiene el  $Sr^{2+}$  sobre la LFO ( $Sr_xLa_{1-x}FeO_3$ ). Los tamaños de partícula que se obtuvieron fueron de 15 nm para muestras sin dopar y de 10 a 12 nm en promedio en muestras dopadas. También se enfocaron en su comportamiento magnético, por lo que, al hacer pruebas de histéresis magnética reportan valores desde 173 Oe a los 4275 Oe en valores de coercitividad,  $M_s$  entre  $1.37 \times 10^{-3}$  y  $58.69 \times 10^{-3}$ , además de  $M_r$  de  $239.35 \times 10^{-6}$  y  $34.218 \times 10^{-3}$  para muestras sin dopar y con dopaje respectivamente.

Janbutrach et al. [7] hicieron modificaciones en las propiedades de la ferrita al dopar con  $Al^{3+}$  solo con concentraciones de  $0 \leq x \leq 0.5$  con  $\Delta x=0.1$ . Hicieron la síntesis de nanomateriales mediante el método de polimerización. Reportan el tamaño de

partículas que van desde los 60 a los 75 nanómetros con formas aglomeradas y tamaños de granos irregulares. Además, realizaron estudios en sus propiedades magnéticas y describen que los valores de  $M_s$  aumentan conforme se incrementa la cantidad de Aluminio, los valores van desde los 0.291 emu/g en  $x=0.05$  hasta los 1.665 en su máximo rango de dopaje.

Otra de las propuestas para modificar el orden antiferromagnético de  $\text{LaFeO}_3$  es el uso de tierras raras. Rameshkumar et al. [8] hicieron la propuesta de utilizar  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Nb}^{3+}$  y hacer una comparación entre ambos dopantes. Los valores obtenidos de  $M_s$  y  $H_c$  fueron de 0.085 emu/g y 2796.3 Oe para las muestras dopadas con Sm en  $x=0.1$ . Para las de  $\text{Nb}^{3+}$  0.035 emu/g y 1111.4 Oe. Aunque los valores de magnetización no son muy elevados se hacen el planteamiento de que la ferrita de lantano puede cambiar su orden magnético en base a cambios en su estructura cristalina, por lo que buscar un catión de menor o mayor tamaño diferentes al Lantano o al Hierro puede hacer cambios en sus propiedades, sólo se debe de considerar características como número de valencia, radio iónico o su momento magnético puede modificar sus propiedades

Arman et al. [9] en 2021 investigo el efecto que tenía a la adicción de  $\text{Co}^{3+}$  en la estructura cristalina al añadir cationes de cobalto. Reporta la presencia de solamente una fase con grupo espacial  $Pnma$  reducciones en los valores en los valores de la celda cristalina, esos valores de reducción de la celda cristalina hacen modificaciones en los ángulos de enlace que hacen reducir los ángulos Fe-O-Fe que modifican las interacciones magnéticas y así modificando el orden magnético. Reporta valores de 2.54 emu/g para una concentración de cobalto de 0.01 mol.

## 1.2 Hipótesis

Para el desarrollo de esta tesis se plantean dos hipótesis, ambas tienen la intención de producir la frustración del orden antiferromagnético en la ferrita de lantano y generar orden ferromagnético manteniendo su comportamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente, a continuación, se describen ambas hipótesis:

- La sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por cationes de  $\text{Co}^{2+}$  provocará una distorsión de la

estructura cristalina, debido a que el cobalto tiene un radio iónico mayor (0.745 Å) que el del hierro (0.645 Å), ambos con el mismo número de coordinación. Por lo anterior, se espera que al sustituir  $\text{Fe}^{3+}$  con distintas concentraciones de  $\text{Co}^{2+}$  se conserve la estructura cristalina del material, pero con cierto nivel de distorsión estructural que promoverá cambios en la orientación de los momentos magnéticos, induciendo el orden ferromagnético del material, es posible que con ciertos niveles de dopaje se puedan formar otras estructuras cristalinas o incluso, la formación de otros compuestos a base de cobaltitas.

- Al sustituir posiciones de  $\text{Fe}^{3+}$  por un catión con diferente momento magnético, como es el  $\text{Co}^{2+}$ , se van a promover interacciones magnéticas de doble intercambio, las cuales son responsables de las interacciones ferromagnéticas y, por lo tanto, se modificará el orden antiferromagnético. Adicionalmente, el cobalto puede funcionar con diferentes estados de oxidación (+2/+3), modificando los mecanismos de interacción en función del estado de oxidación, motivo por el cual es esperable que el orden magnético cambie en función del nivel de dopaje.

### 1.3 Justificación

El presente estudio se enfoca en modificar las propiedades multiferroicas de la ferrita de lantano,  $\text{LaFeO}_3$  (ferroléctrico-antiferromagnético), para potencialmente ampliar su campo de aplicación, esto se hará mediante dopaje con cobalto para generar cambio de orden magnético pasando de antiferromagnético hacia ferromagnético, pero preservando su comportamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente. Debido a su estructura cristalina la ferrita de lantano es un material que tiene gran capacidad de modificar sus propiedades mediante dopaje, por lo tanto, es posible la modulación de sus propiedades magnéticas y eléctricas.

La organización espacial de los átomos de la  $\text{LaFeO}_3$  en la celda unitaria, es del tipo perovskita, la cual está caracterizada por una distribución aniones de oxígeno formando huecos octaédricos intersticiales en todos los vértices de la celda unitaria, siendo

ocupados por los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación 6 ( $\text{FeO}_6$ ), mientras que los cationes de lantano,  $\text{La}^{3+}$ , se ubican en el centro de la celda rodeado por 8 octaedros de  $\text{FeO}_6$ . La presencia de cationes magnéticos,  $\text{Fe}^{3+}$ , en posiciones intersticiales es de gran importancia, debido a que de este elemento depende la mayor parte del comportamiento magnético y eléctrico. Particularmente, la estructura magnética del material está determinada por los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$ , que son los únicos iones que aportan momento magnético de espín en la estructura de la  $\text{LaFeO}_3$ . Sumado a lo anterior, hay que destacar que la distribución iónica dentro de la  $\text{LaFeO}_3$ , la hace muy susceptible de ser dopada, puesto que los espacios intersticiales donde se ubican los cationes son los suficientemente grandes como para que se puedan sustituir por una gran variedad de cationes, lo que se espera que permita modular las propiedades eléctricas y magnéticas en la  $\text{LaFeO}_3$ . Atribuido a esta misma distribución de huecos del tipo  $\text{FeO}_6$  en la estructura cristalina, se generan transiciones electrónicas, debido a los enlaces con los oxígenos de esta configuración octaédrica, promoviendo interacciones magnéticas de superintercambio y doble intercambio, responsables del orden magnético en el material. Se suma a lo anterior, la posibilidad de modular sus propiedades eléctricas y magnéticas mediante distorsión de la estructura cristalina mediante dopaje con cationes de radio iónico diferente al del hierro.

Con base en lo anteriormente comentado, la frustración del orden antiferromagnético del material objeto de estudio, ampliaría las aplicaciones tecnológicas de este tipo de materiales, se puede promover mediante modificación de la estructura magnética o de la estructura cristalina, lo cual dependerá del catión que se está empleando para la sustitución. En esta propuesta de investigación se ha seleccionado el  $\text{Co}^{2+}$  como catión, debido a que al ser un catión con un radio iónico distinto en tamaño y estado de oxidación respecto al  $\text{Fe}^{3+}$ , es factible esperar la formación de soluciones sólidas estables, y debido a que presenta un momento magnético diferente este modifique su estructura magnética, frustrando el orden antiferromagnético que caracteriza a este material.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo general**

Frustrar el orden antiferromagnético que presenta la ferrita de lantano ( $\text{LaFeO}_3$ ) conservando su comportamiento ferroeléctrico, mediante dopaje con cationes de  $\text{Co}^{2+}$ , para obtener un material multiferroico a temperatura ambiente, con potencial para ser utilizado en dispositivos electrónicos donde se requieran comportamientos ferroeléctrico y ferromagnético simultáneamente.

### **1.3.2 Objetivo específico**

Para alcanzar el objetivo general, se deberán lograr los siguientes objetivos específicos:

- Realizar la revisión bibliográfica sobre los conceptos básicos de estructura cristalina y magnética, para comprender el efecto de los cationes metálicos magnéticos apropiados para frustrar el orden antiferromagnético presentado por la ferrita de lantano.
- Sintetizar, mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, polvos de ferritas de lantano dopada con distintas concentraciones de  $\text{Co}^{2+}$
- Determinar el efecto del dopaje con  $\text{Co}^{2+}$  sobre la estructura cristalina de las ferritas sintetizadas, empleando difracción de rayos X y refinamiento Rietveld, para conocer particularmente las distorsiones estructurales, tales como cambios de parámetros de red y ángulos de enlace.
- Analizar el efecto del dopaje sobre el orden magnético de la LFO, mediante el uso de magnetometría de muestra vibrante y su análisis teórico, para establecer si se confirma la hipótesis planteada en esta propuesta de tesis.
- Analizar el comportamiento eléctrico de la ferrita de lantano para determinar el efecto del dopaje con cobalto sobre sus propiedades dieléctricas y definir si se han conseguido mejoras en su estado multiferroico.

## **Capítulo II. Marco Teórico**

### **2.1 Propiedades magnéticas**

En este apartado se describen los conceptos fundamentales relacionados con las propiedades magnéticas de los materiales, con la finalidad de disponer de aquellas bases teóricas necesarias para comprender los fenómenos estudiados en el desarrollo de esta tesis.

#### **2.1.1 Orden magnético de los materiales**

El orden magnético que presentan los materiales depende de la estructura cristalina [10], es decir de la ubicación espacial de sus átomos en la celda unitaria y de la orientación de los momentos magnéticos que aporta cada uno de ellos [11]. La magnetización u orden magnético de un material depende de la forma en que interactúan y se orientan dichos momentos magnéticos cuando están sometidos a campos magnéticos externos [1,4,11]. Existen diferentes estados magnéticos dependiendo de la forma en la cual se encuentran ordenados los momentos magnéticos.

El orden ferromagnético se presenta cuando los momentos magnéticos se orientan en la misma dirección que el campo magnético aplicado [12]. Mientras que en el orden antiferromagnético se caracteriza por la ausencia de magnetización neta, ya que los momentos magnéticos se orientan en direcciones antiparalelas [13].

#### **2.1.2 Dominios magnéticos, paredes de Bloch**

En los materiales ferromagnéticos por fenómenos termodinámicos relacionados con el efecto de la entropía se forman dominios magnéticos, los cuales son regiones donde los momentos magnéticos que aportan los átomos de los elementos [14], que por su configuración electrónica y de acuerdo con las reglas de Hund [15] y el principio de exclusión de Pauli [16], contienen orbitales con electrones desapareados y su momento de espín está orientado en la misma dirección dentro de cada dominio, tal como se muestra en la Figura 2.1 El tamaño y la forma de los dominios magnéticos son los

responsables de la magnetización del material cuando se le aplica un campo magnético externo [17].

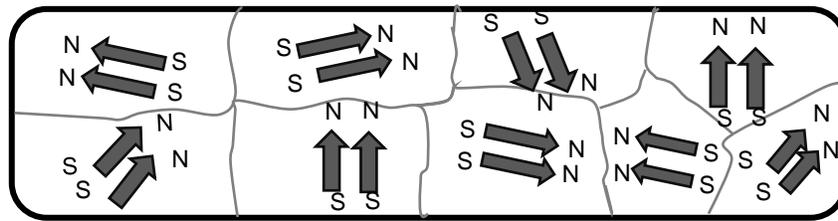


Figura 2.1 - Representación de los dominios magnéticos que puede presentar un material [17]

### Dominios magnéticos, paredes de Bloch

Las regiones que separan a los dominios magnéticos se denominan paredes de dominio [18]. Una pared es una zona de transición entre dos dominios magnéticos y físicamente es la separación entre dos regiones o más dentro del mismo material [48]. Dependiendo de su simetría, las paredes de dominio magnéticas pueden ser clasificadas como:

- a. *Pared de Néel*: Los momentos magnéticos rotan dentro del plano perpendicular a la pared, describiendo una cicloide [19].
- b. *Pared de Bloch*: Define una zona de transición donde los momentos magnéticos rotan dentro del plano paralelo a la pared, describiendo una hélice [19].

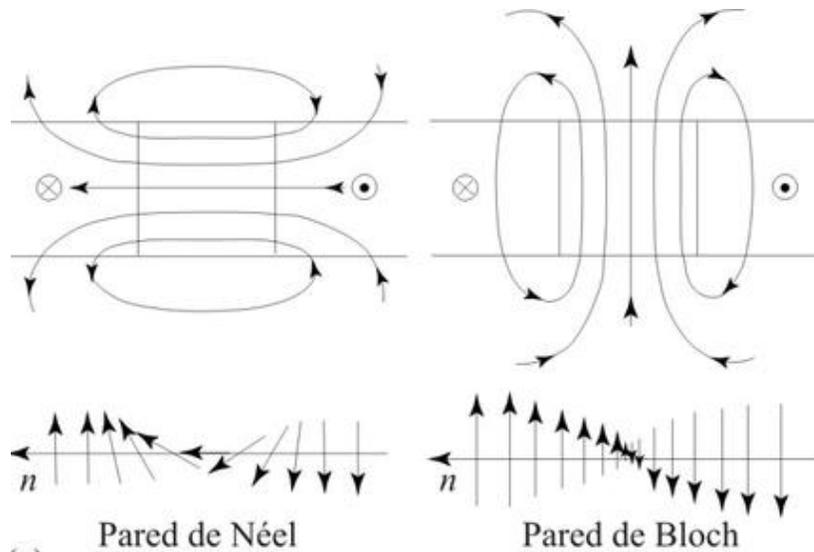


Figura 2.2 - Representación de los tipos de paredes [20]

Una vez explicada la organización de los espines en dominios y la presencia de las paredes de dominio, en la figura 2.2 se pueden observar las diferencias entre dos tipos de paredes de dominio, en particular en la parte inferior de dicha figura, el desplazamiento de paredes de dominio en función del tipo (Neel o Bloch), lo cual deberá determinar el comportamiento magnético del material.

### **2.1.2 Ciclos de histéresis magnéticos**

Los ciclos de histéresis magnéticos describen el comportamiento magnético del material cuando es sometido a un campo magnético externo, y en particular describe la respuesta magnética, medida como magnetización ( $M$ ) o inducción ( $B$ ), en función de la intensidad de campo magnético externo ( $H$ ) al que se somete el material [18][21].

En la figura 2.3 se realiza la descripción de un ciclo de histéresis de un material ferromagnético teórico, donde se observa que es una curva tiene una forma sigmoidal que nos permite describir las propiedades magnéticas de los materiales, las cuales son:

- Magnetización saturación: Es la magnetización de un material cuando el campo magnético externo es lo suficientemente fuerte como para alinear todos los momentos magnéticos en una sola dirección, y por lo tanto es la máxima magnetización que puede alcanzar el material analizado a la temperatura de estudio, se representa por  $M_s$ . Es el punto más alto descrito en ciclo de histéresis [19][21].
- Coercitividad o campo coercitivo: Es la intensidad de campo magnético necesario para reducir la magnetización a cero después de haber alcanzado la saturación, se representa por  $H_c$ . Se describe en el ciclo en la separación entre los dos extremos cuando la magnetización cruza el eje  $x$  (campo aplicado), por lo que el ensanchamiento de esta región determina cuanta energía se necesita para poder desmagnetizar un material. Entre más grande sea el campo, mayor energía se necesitará para desmagnetizarlo [19][22].
- Magnetización remanente: Es la magnetización que existe en el material después de reducir el valor del campo magnético aplicado a cero, se representa

por  $M_r$ . Es la capacidad del material de retener una parte de la magnetización sin la necesidad de un campo aplicado [22].

La forma y tamaño del ciclo de histéresis puede variar dependiendo de las condiciones en las que se mide: composición química del material, su estructura cristalina, la temperatura, los defectos, etcétera [10][18][19]. Generalmente, el valor del campo coercitivo condiciona el rango de aplicaciones tecnológicas del material [22], de esta forma se establece la siguiente clasificación de los materiales ferromagnéticos.

- *Materiales magnéticos blandos*: Son materiales caracterizados por tener un campo coercitivo muy pequeño, por lo tanto [22], responden rápido ante variaciones del campo aplicado,  $H$ , y permiten su aplicación como sensores [23] o para transferencia de energía en forma de campo magnético, como en el caso de capacitores [24].
- *Materiales magnéticos duros*: Son materiales que presentan un campo coercitivo grande [22], lo cual permite su uso como almacenadores de información en discos duros en informática o generadores de electricidad o motores eléctricos [15][17].

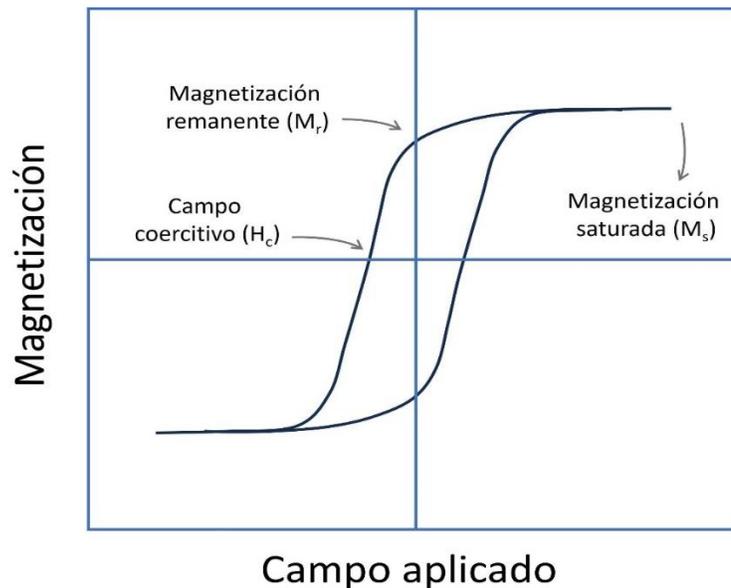


Figura 2.3 - Representación de un ciclo de histéresis para un material ferromagnético y sus principales puntos.

### 2.1.4 Susceptibilidad magnética

Es una propiedad característica de los materiales, y representa a la constante de proporcionalidad entre el campo aplicado y la magnetización [17][22], por lo tanto, es una medida del grado de sensibilidad a la magnetización de un material que se encuentra sometido a la influencia de un campo magnético, representando la pendiente de la curva del ciclo de histéresis magnética en cada punto. Matemáticamente se expresa con la siguiente fórmula [25]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{ec. 2.1})$$

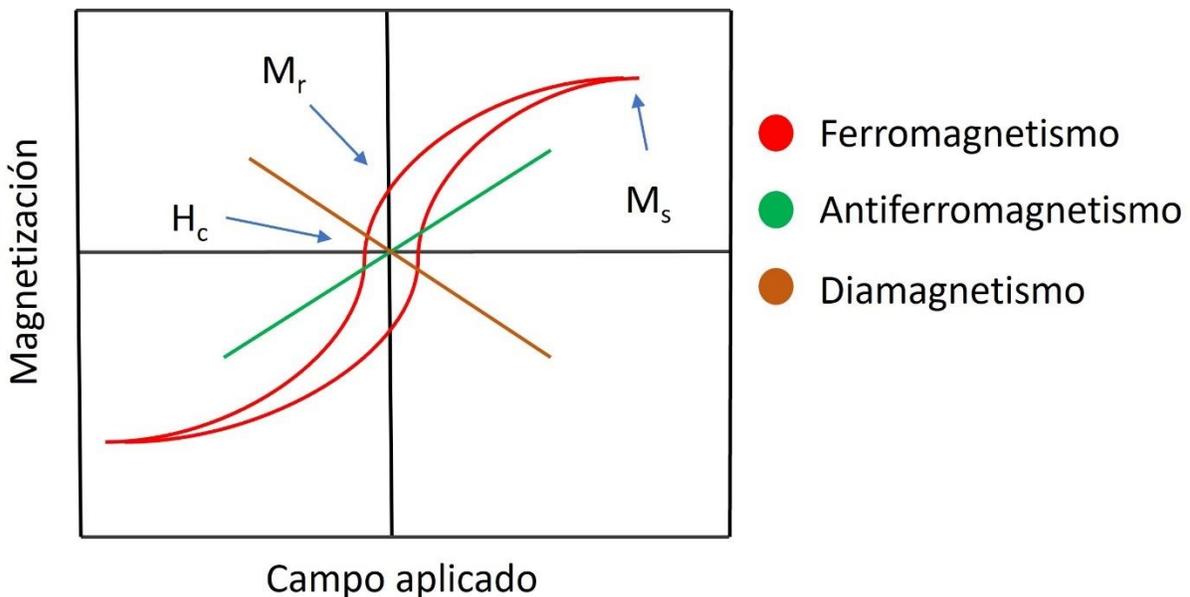
Donde:

$\chi$  = susceptibilidad magnética.

M = Magnetización del material.

H = Intensidad del campo magnético.

A partir de la definición de la susceptibilidad, se puede describir el orden magnético considerando la forma del ciclo de histéresis y los valores de susceptibilidad magnética, como se muestran la figura 2.4, en la que se presentan diferentes ciclos de histéresis en función del comportamiento del material [19].



*Figura 2.4 – Ciclos de histéresis magnética que caracteriza los diferentes comportamientos magnéticos que presentan los materiales.*

Ferromagnéticos: Las propiedades ferromagnéticas son debidas a que los espines de los electrones internos desapareados se alinean dentro de la red cristalina al aplicar un campo H [19]. Al aplicar un campo magnético a un material ferromagnético desmagnetizado dado que su permeabilidad y la susceptibilidad magnética son superiores a uno, el campo en el interior del material es mayor al campo magnético aplicado. Esto se debe a que los momentos magnéticos dentro de los dominios del material se orientan con el campo magnético exterior reforzándolo [20-22].

Los materiales ferromagnéticos pierden sus propiedades por encima de la temperatura de Curie, la cual es una temperatura de transición de orden ferromagnético a paramagnético, esta temperatura es distinta para cada material [26].

Antiferromagnetismo: En este caso se tienen materiales con un estado en el cual los momentos magnéticos de sus átomos son opuestos, de manera que el momento magnético neto es nulo [13]. Este estado hace difícil que el material se magnetice, aunque de todas formas adopta una permeabilidad relativa ligeramente mayor que 1. Al igual que el ferromagnetismo, la interacción antiferromagnética cambia con un incremento de temperatura [19]. La temperatura por encima de la cual no se aprecia el anti ferromagnetismo se llama temperatura de Néel. Por encima de esta temperatura los materiales presentan un cambio hacia orden paramagnético [5][27].

Paramagnético: Dentro de esta categoría se encuentran aquellos materiales cuya suma neta de los momentos magnéticos de sus átomos o moléculas es muy pequeña. Estos materiales tienen un comportamiento magnético muy débil [28].

Si se aplica un campo magnético exterior lo suficientemente elevado, los momentos magnéticos de los materiales paramagnéticos se tienden a ordenar de forma paralela al mismo. Por tanto, los dipolos se orientan en la misma dirección y sentido que el campo aplicado, por lo que la susceptibilidad magnética, aunque débil, es positiva, y la permeabilidad relativa es ligeramente mayor que cero [29].

Diamagnético: Un campo magnético externo actuando sobre los átomos de un material desequilibra ligeramente los electrones de los orbitales y crea pequeños dipolos

magnéticos en los átomos que se oponen al campo aplicado. La susceptibilidad en estos materiales suele ser pequeña y negativa [28][29].

## 2.2 Propiedades eléctricas

### 2.2.1 Polarización eléctrica, mecanismos de polarización

La polarización eléctrica de un material se origina por la separación de cargas eléctricas en dos regiones diferentes dentro de un material [30]. Esto se produce cuando se aplica un campo eléctrico, que puede ser producido entre dos placas metálicas con cargas opuestas (electrodos), lo que provoca una orientación de cargas en función de la dirección del flujo de electrones [31].

Este tipo de modificaciones hacen una distribución de cargas producido por efecto del campo eléctrico aplicado, en este caso se dice que el material está polarizado. Como se observa en la figura 2.5 a) se muestra la situación de un material que no está polarizado y todos los dipolos están en diferentes direcciones. En figura 2.5 b) se observa que, al aplicar un campo eléctrico distinto de cero, los dipolos del material se alinean en dirección del campo eléctrico. (Positivos con negativos y viceversa) [30][31].

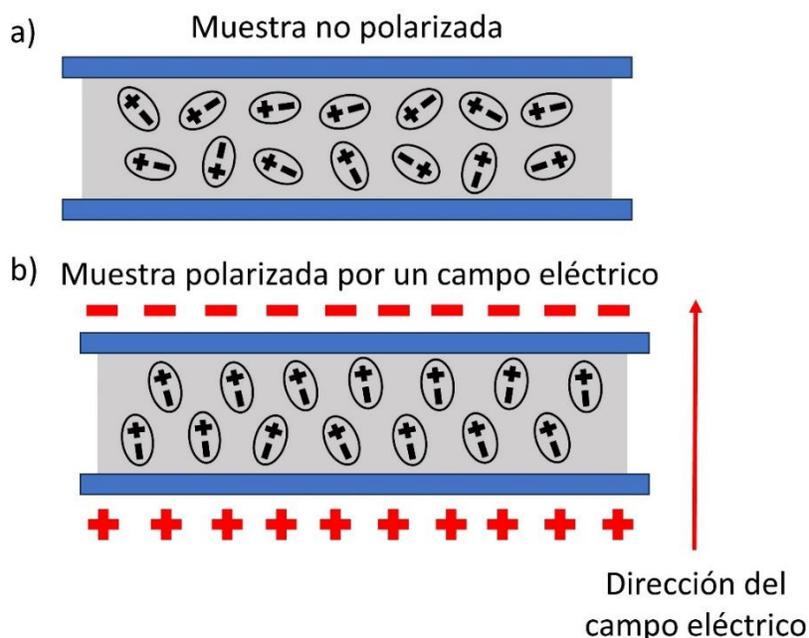


Figura 2. 5 – Orientación y diferencia entre un material polarizado y no polarizado.

### 2.2.2 Permitividad y permitividad relativa

La permitividad es la propiedad de un material que determina su capacidad de polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico. Se expresa con el símbolo  $\varepsilon$  y sus unidades son F/m [15][32].

La permitividad se puede expresar matemáticamente a través de un número complejo es decir con una parte real y una imaginaria [33]:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (\text{ec. 2.2})$$

Donde:

$\varepsilon$ : Permitividad del material

$\varepsilon'$ : Parte real (Permitividad relativa)

$\varepsilon''$ : Parte imaginaria (Perdidas)

La permitividad relativa  $\varepsilon_r$  (o constante dieléctrica) es la permitividad de un material expresada en relación con la permitividad eléctrica en el vacío  $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$  [33].

Un dieléctrico es un material aislante, mientras que la constante dieléctrica de un aislador mide la capacidad del aislador para poder almacenar energía en forma campo eléctrico, el valor de la permitividad en el vacío es de  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m [15].

### 2.2.3 Perdidas dieléctricas (Tan $\delta$ )

El factor de disipación o tangente de delta, Tan  $\delta$ , es un parámetro que se utiliza para medir la pérdida de energía en un material cuando está sometido a un campo eléctrico [34]. Se puede definir como la relación entre la componente imaginaria ( $\varepsilon''$ ) y la componente real ( $\varepsilon'$ ) de la permitividad dieléctrica del material. Matemáticamente se puede expresar como [35]:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{ec. 2.3})$$

La parte real ( $\varepsilon'$ ) está asociada con la capacidad de almacenamiento de energía, mientras que la parte imaginaria ( $\varepsilon''$ ) está relacionada con las pérdidas de energía en forma de calor ocasionada por las corrientes de fuga en el material dieléctrico. En cerámicos, la tangente delta es de importancia para aplicaciones eléctricas y electrónicas, ya que un bajo valor de tangente puede indicar que el material tiene bajas

perdidas dieléctricas, lo cual es deseable en aplicaciones como condensadores y aisladores [33][34].

## 2.3 Ferrita de lantano

### 2.3.1 Estructura cristalina

La ferrita de lantano cristaliza en condiciones normales en una estructura tipo ortorrómbica con grupo espacial  $Pnma$  [36]. Una de las particularidades es su organización de los átomos, la cual presenta una fórmula del tipo  $ABO_3$ . En “sitios A” por lo general está situado elementos de tierras raras como  $La^{3+}$ , mientras que el “sitio B” es ocupado por metales de transición como el  $Mn^{2+}$  [1],  $Ni^{2+}$  [3][36],  $Al^{3+}$  [7], por mencionar algunos. Se presenta en la figura 2.6 se presenta la celda unitaria de la ferrita de lantano.

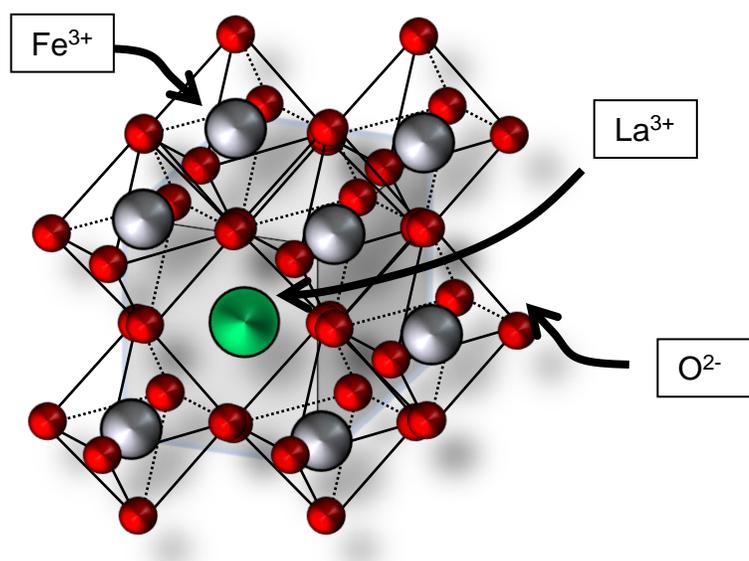


Figura 2.6 – Estructura cristalina tipo perovskita.

Tal como se puede observar en la Figura 2.6, en el caso de los “sitio A” se encuentra localizado en el centro de un tetraedro rodeado de seis aniones de oxígeno [4]. En contraste, los sitios B se ubican en el centro de un hueco o sitio octaédrico formado de seis aniones de oxígeno [36]. Este ordenamiento de los iones en la celda unitaria es muy importante, debido a que al momento de hacer la sustitución de los sitios B por un

cación de diferente radio iónico este puede deformarse, de igual forma que la red cristalina, aumentando o disminuyendo su tamaño (contracción o dilatación de la celda unitaria). [4][5][36] En esta misma figura es posible observar los huecos intersticiales octaédricos, los cuales, al contener en su interior a los iones magnéticos, en este caso el  $\text{Fe}^{3+}$ , son los responsables del comportamiento magnético del material [37]. Para efectos de esta investigación, es importante analizar el efecto de sustituciones de posiciones del  $\text{Fe}^{3+}$  por otros cationes, sobre distorsiones estructurales (que producen inclinaciones de los espines), a que influye directamente en el orden magnético del material.

### 2.3.2 Orden magnético e interacciones magnéticas

Con base en lo anteriormente comentado, las ferritas de lantano tipo perovskita son compuestos cerámicos que su estructura magnética es altamente dependiente de la temperatura y de la composición química del material [38]. La estructura magnética de las ferritas de la LFO se debe a la interacción entre los momentos magnéticos de los iones de hierro [36][37]. A temperaturas elevadas, la estructura magnética de estos materiales es paramagnética, lo que significa que los momentos magnéticos de los iones de hierro están orientados de forma aleatoria. A medida que la temperatura disminuye, los momentos magnéticos de los iones de hierro se alinean en la misma dirección, dando lugar a una estructura magnética ferromagnética. Sin embargo, a temperaturas aún más bajas, la estructura magnética puede cambiar, dependiendo de la composición química del material y su estructura cristalina [38].

Las interacciones magnéticas son fuerzas que influyen en la orientación y la magnitud del momento magnético en un material. Estas fuerzas son la base de muchas propiedades magnéticas, incluyendo la magnetización, la coercitividad y la anisotropía magnética.

Hay varios tipos de interacciones magnéticas, que incluyen:

1. **Intercambio:** Se da una interacción magnética entre átomos o iones magnéticos cercanos. El intercambio es una fuerza repulsiva que hace que los momentos

magnéticos se orienten en la misma dirección, lo que puede resultar en una magnetización completa del material [39].

2. **Anisotropía magnética:** La preferencia de los momentos magnéticos para orientarse en una dirección o plano en particular debido a la estructura cristalina o la forma de los cristales [40][41].
3. **Fenómeno de superintercambio:** la interacción magnética entre dos iones magnéticos a través de un puente no magnético, como un átomo de oxígeno. Puede darse también al intercambio entre cationes de distinto número de oxidación, lo que da lugar al intercambio de electrones entre elementos [37][39].

Dentro de las ferritas de lantano, el fenómeno de superintercambio es una interacción magnética a través de la cual los momentos magnéticos en los iones de hierro interactúan a través de los iones de oxígeno entre ellos [1][2][4]. Razón por la cual el modificar la estructura octaédrica puede dar cambios de estado magnético de antiferromagnético a ferromagnético.[9][36][39]

La interacción de anisotropía magnética se produce debido a la orientación preferencial de los momentos magnéticos en los iones de hierro en la ferrita. Esta orientación preferencial se debe a la estructura cristalina de la ferrita y puede dar lugar a diferentes efectos magnéticos [2][4][36][39].

### **2.3.3 Propiedades y aplicaciones**

Las ferritas de lantano son materiales magnéticos que pueden ser sintetizados por compuestos a bases de óxidos de hierro y lantano (óxidos precursores) [7][5][36]. Estos materiales pueden modificar sus propiedades magnéticas, como coercitividad, lo que significa que pueden ser resistentes a la desmagnetización. Gracias a estas propiedades, las ferritas de lantano se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones. Además, las ferritas de lantano tienen una alta resistencia a la oxidación, lo que las hace adecuadas para su uso en ambientes húmedos [23] y de alta temperatura [5].

Algunas de las aplicaciones más comunes son:

- Campo del magnetismo: Se utilizan en la fabricación de imanes permanentes debido a su alta coercitividad y baja pérdida de energía. Estos imanes se utilizan en motores eléctricos, altavoces, sensores, discos duros y otros dispositivos electrónicos [5][37].
- Campo de protección contra la interferencia electromagnética (EMI): Usadas en la fabricación de núcleos de ferrita para proteger los componentes electrónicos contra la interferencia electromagnética. Estos núcleos se utilizan en transformadores, inductores y otros dispositivos de filtro [21].
- Campo ambiental: Las ferritas de lantano se utilizan en la eliminación de metales pesados y otros contaminantes en aguas residuales y en la purificación de gases de combustión. También se utilizan en la producción de catalizadores para la eliminación de contaminantes orgánicos en el aire [41].

## 2.4 Métodos de síntesis

El método de preparación de la ferrita de lantano, dependerá de distintos factores como los materiales precursores, tamaño de partícula deseado, tiempo de preparación [27]. Como resultado, las propiedades de la ferrita dependerán del método empleado. Todas las rutas de síntesis permiten una correcta síntesis de material, pero se debe de tener el cuidado de tener control de parámetros de operación para evitar la aparición de fases secundarias u óxidos precursores para así garantizar la obtención del material deseado [38]. Como se comentó anteriormente, existen numerosos métodos de síntesis, cada uno de los cuales proporciona diferentes características, se describen a continuación algunos de los métodos más relevantes para la síntesis de este tipo de ferritas:

### 2.4.1 Método de Sol – Gel (ruta Pechini)

Es un proceso por medio acuoso usando el ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) con el uso de agente complejantes (sustancias que nos ayudan a unir iones de una solución en específico). Dentro de ellas se vierten nitrato de hierro  $Fe(NO_3)_3$ ; nitrato de lantano  $La(NO_3)_3$  y ácido nítrico  $HNO_3$  junto con agitación mecánica. Para posteriormente adicionarle etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ) para formar una resina. Esta se trata a

una temperatura de 450° C aproximadamente. Por último, las especies son calcinadas a temperaturas de 700° C, 750° C, 800° C, 850° C y 900° C durante 6 horas con rampas de calentamiento que van desde lo 2° por minutos, la temperatura de calcinación deberá de ser controlada con el fin de evitar la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , el cual tiene la facilidad de poder absorber agua [43].

#### **2.4.2 Molienda de alta energía**

Consiste en sintetizar la ferrita a partir de óxidos o sales de los metales que constituyen la ferrita (polvos precursores). Para ello se mezclan relaciones estequiométricas de los polvos precursores, y posteriormente se someten a molienda de alta energía [5][37], siendo la energía de los medios de molienda (balines de acero endurecido) quien produce la síntesis del nuevo material al aportar energía mecánica producida durante el movimiento del molino. Es por lo anterior, que los medios de molienda deben tener una alta densidad, ya que esto proporciona las colisiones más efectivas debido a su peso. La elección de este tipo de proceso se basa en el costo, la resistencia al desgaste y la posibilidad de introducir la menor contaminación en el polvo [37].

La molienda de alta energía es una técnica que se utiliza para producir polvos de materiales con propiedades mejoradas, en comparación con los materiales obtenidos por métodos convencionales [43], debido a la gran cantidad de distorsiones estructurales o formación de fases generadas. Algunas de las propiedades de los polvos obtenidos mediante molienda de alta energía son:

1. Tamaño de partícula micrométricos: Produce polvos con un tamaño de partícula más pequeño que los polvos obtenidos por otros métodos. Esto se debe a que la molienda implica la colisión de partículas, lo que conduce a la fractura y pulverización de los materiales [36].
2. Alta reactividad de los materiales molidos: Debido al tamaño de partícula reducido y a la gran cantidad de energía mecánica que se almacena en el material durante la molienda, los polvos obtenidos tienen una mayor área superficial específica, lo que les confiere una mayor reactividad química. Esto es particularmente útil en la síntesis de materiales cerámicos, donde se pueden obtener compuestos más puros y homogéneos [10].

3. Alta densidad: La molienda de alta energía también puede aumentar la densidad de los polvos debido a la compresión mecánica y la eliminación de porosidad [44].
4. Modificación de propiedades magnéticas: La molienda de alta energía puede modificar las propiedades magnéticas de los materiales debido a la distorsión estructural, la reducción del tamaño de partícula y la introducción de tensiones internas en el material [5][14][36][44].

## Capítulo III. Metodología experimental

En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo experimental que se desarrollará en la tesis, tal como se aprecia, la tesis se ha dividido experimentalmente en dos etapas principales, las cuales parten de un análisis teórico para determinar el efecto del dopaje con cobalto sobre sus propiedades, comenzando con una búsqueda bibliográfica y culminando con la determinación del nivel dopaje y efecto teórico sobre las propiedades de estructura cristalina y magnéticas que tendrá sobre el material.

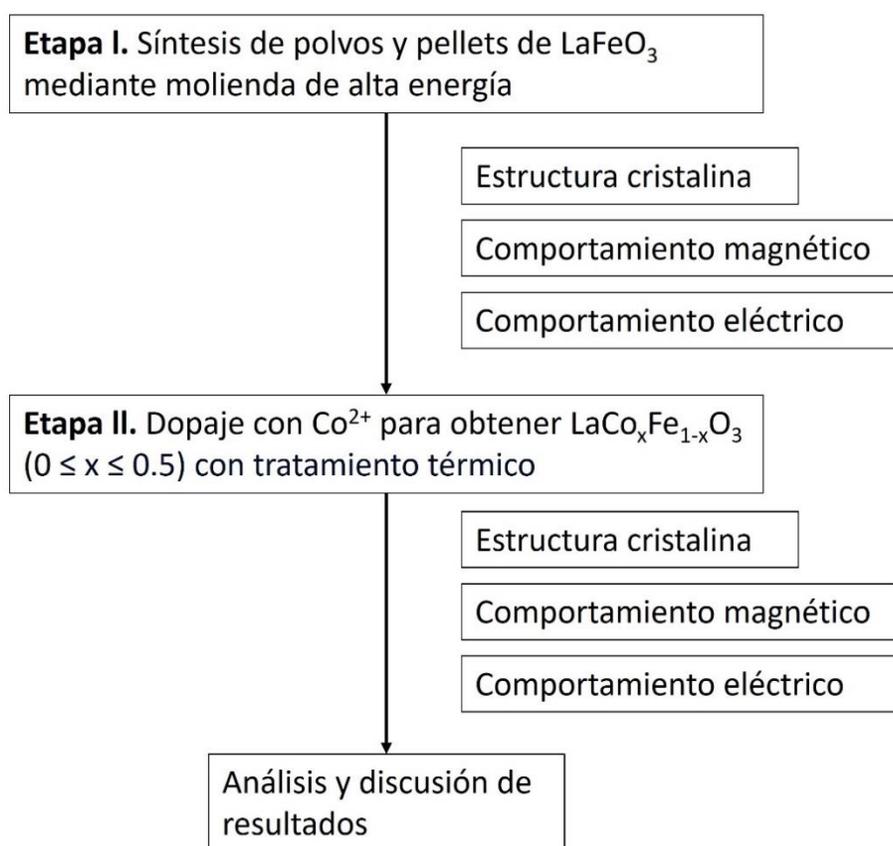
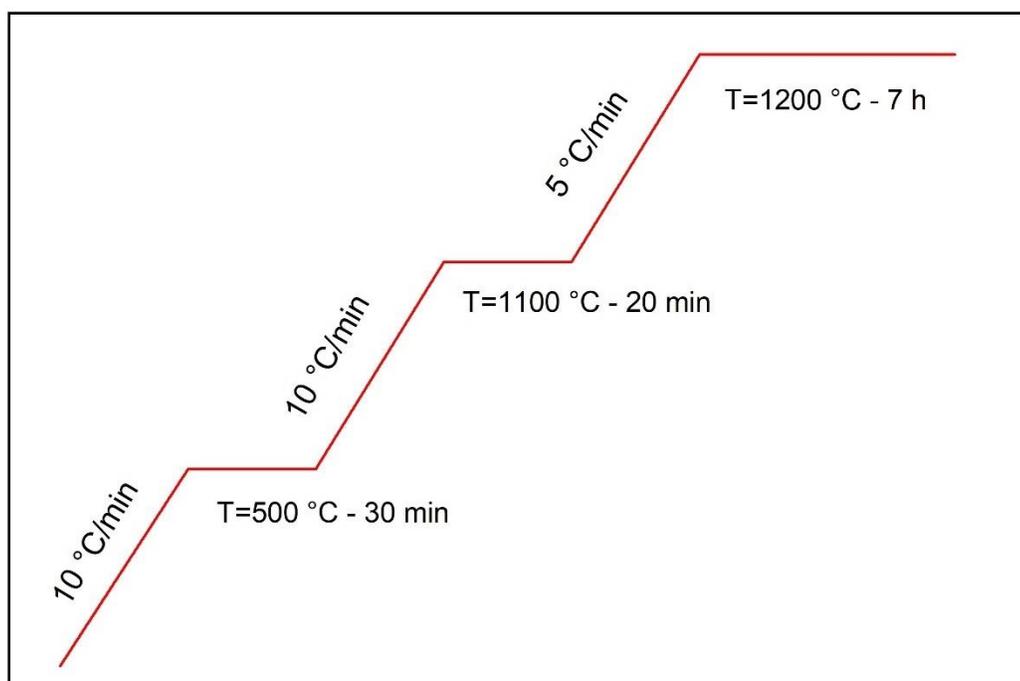


Figura 3. 1 - Diagrama de flujo experimental

Tal como se mencionó anteriormente, la tesis se divide en dos etapas, mismas que se describen a continuación:

*Etapa I:* Se hizo el análisis estequiométrico de la ferrita sin dopar y dopada para posterior mente se realizaron los cálculos de los pesos de polvos precursores, esta etapa se enfocó en establecer las condiciones de la síntesis y la del procesamiento de la  $\text{LaFeO}_3$ .

*Etapa II:* En esta segunda etapa, se evalúa el efecto de sustituciones de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Co}^{2+}$  sobre la estructura cristalina, así como propiedades eléctricas y magnéticas. Para ello, muestras estequiométricas de polvos precursores, se sometieron a molienda durante 5 h, empleando una relación bola:polvo de 10:1, posteriormente los polvos se compactaron a 1500 MPa para obtener probetas cilíndricas o pellets de 10 mm de diámetro, mismos que se someten a sinterización en un horno de tubo, en atmósfera oxidante (aire) a 1200 °C durante 7 h el diagrama de tratamiento térmico se muestra en la imagen 3.2. Los compactos obtenidos se caracterizan para evaluar el efecto del cobalto en la estructura cristalina, sus propiedades eléctricas, dieléctricas y magnéticas, cuyos equipos se describen a continuación en este mismo apartado.



*Figura 3. 2 - Tratamiento térmico utilizado para la sinterización de compactos (Descripción de las rampas de calentamiento y tiempos de operación)*

### 3.1 Materiales

Para llevar a cabo la reacción de sintetizar polvos de ferrita de lantano dopada con cobalto se utilizaron los reactivos que aparecen en la tabla 3.1, utilizando estos para llegar a un proceso más económico evitando hacer otros tipos de procesos.

Tabla 3. 1 – Óxidos precursores

Nombre precursor	Pureza (% peso)	marca	Peso molecular (g/mol)
Óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	99.9	Sigma-aldrich	159.69
Oxido de Cobalto ( $\text{CoO}$ )	99.9	Sigma-aldrich	74.93
Oxido de Lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )	99.9	Sigma-aldrich	325.81

### 3.2 Instrumentos

En este apartado se describen los instrumentos y equipos más relevantes que se emplearon para llevar a cabo el desarrollo experimental de este trabajo de tesis, tanto para la síntesis y procesamiento de los materiales, como la caracterización eléctrica y magnética de los mismos, se describen en detalle los equipos empleados a continuación:

#### 3.2.1 Molino de alta energía

Los molinos de alta energía son sistemas electromecánicos constituidos por un motor eléctrico y elementos mecánicos para producir movimientos cíclicos y suministrar energía cinética a los medios de molienda y los reactivos, adicionalmente cuentan con un dispositivo de control que regula el tiempo de molienda. La molienda o activación superficial, se realiza en el interior de los viales que contienen las bolas y los reactivos, los viales son sujetos en prensas móviles y son agitados enérgicamente de manera cíclica, describiendo trayectorias en el espacio parecidas a un ocho o el signo infinito durante un intervalo de tiempo determinado. La energía proporcionada mediante este tipo de molienda es suficiente para lograr ciertas reacciones y transformaciones en estado sólido. Así también, es posible utilizar la molienda de alta energía como un proceso facilitador de la reacción en estado sólido, activando superficialmente las partículas de los precursores, con la finalidad de disminuir la temperatura y/o tiempo

requerido para la difusión. El modelo de molino empleado es el mixer/mill 8000D, marca Spex Sample Prep, mostrado en la figura 3.2.



*Figura 3. 3 - Molino de alta energía SPEX Mixer/Mill mod 8000D.*

### **3.2.2 Horno eléctrico de mufla tubular**

Un horno eléctrico de mufla tubular es un dispositivo de calentamiento eléctrico, utilizado para realizar tratamientos térmicos, purificación y síntesis de materiales en un laboratorio. Este horno está constituido por: una cavidad cilíndrica o tubo, fabricada con un material refractario, un sistema de calentamiento conformado por resistencias eléctricas en forma de serpentines incrustados en una matriz térmicamente aislante y por un controlador electrónico de temperatura. Con lo anterior se logra hacer un tratamiento térmico con atmósfera controlada, en este caso, atmósfera oxidante (aire). El horno tubular se utilizó para tratar térmicamente a las muestras con la finalidad de proporcionar la energía suficiente para obtener la fase granate a partir de los polvos molidos. El horno utilizado fue un horno tubular de tres zonas marca Lindberg/Blue.



*Figura 3. 4 - Horno tubular Lindberg/Blue.*

### 3.2.3 Difracción de Rayos X

Es una técnica de caracterización de materiales de tipo no destructiva utilizada para materiales cristalinos. La interacción que ocurre entre los rayos X y los cristales de la muestra permite generar un patrón de difracción, este provee información del porcentaje de las fases presentes, así como la composición de las mismas, orientación preferencial de los cristales, y otros parámetros, tales como el tamaño promedio de los cristales, así como la existencia de fases amorfas.



*Figura 3. 5 – Equipo de difracción de RX (difractómetro)*

La difracción de rayos X se basa en la dispersión del haz de rayos X en el material a analizar. Lo que se busca es crear interferencias constructivas de las ondas, las cuáles serán adquiridas por el detector y posteriormente permitirán realizar la caracterización del material. El fenómeno de difracción se describe bajo la Ley de Bragg, donde se relacionan la longitud de onda de los rayos X con la distancia interplanar del arreglo cristalino. Esta ley permite determinar la separación entre los átomos en una red cristalina y, por lo tanto, la estructura atómica de la muestra. El equipo utilizado para esta investigación fue un difractómetro Bruker D8 Advance con una fuente de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$ ) mismo que se muestra en la figura 3.4.

### 3.3.4 Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica permite producir imágenes que corresponden a la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia en conjunto con la espectroscopia permiten la caracterización química/analítica elemental de materiales. Para la obtención de resultados MEB-EDS se utilizó un equipo de la marca HITACHI TM3030 equipado con un QUANTAX 75 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) para un análisis químico semicuantitativo.

### 3.3.5 Magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante es una técnica utilizada para medir y cuantificar las propiedades magnéticas de los materiales con una alta sensibilidad [8]. El principio del funcionamiento de un VSM es medir la fuerza magnética inducida en una muestra cualquiera cuando está vibrando a una frecuencia constante, bajo la presencia de un campo magnético estático y uniforme,  $H$ , creado entre los polos de un electroimán.

Cuando la muestra vibra con un movimiento sinusoidal se induce una señal eléctrica sinusoidal en el interior de la bobina de detección, que presentará la misma frecuencia de vibración y su amplitud será proporcional al momento magnético [6]. Para el presente trabajo se empleó el magnetómetro de muestra vibrante marca MicroSense EV7, mostrado en la Figura 3.5.



*Figura 3. 6 - Magnetómetro de muestra vibrante.*

### 3.3.6 Medidor LCR

El medidor LCR (inductancia, capacitancia y resistencia) permite medir el comportamiento dieléctrico de compactos en un rango de frecuencias desde 50 Hz hasta  $1 \times 10^5$  Hz. La determinación de la permitividad relativa, tangente de delta (pérdidas dieléctricas) y de la impedancia de los materiales con y sin dopaje, respecto a la frecuencia, permiten determinar el comportamiento dieléctrico del material respecto y el efecto del cobalto, permitiendo observar fenómenos de relajación eléctrica en el rango del equipo.



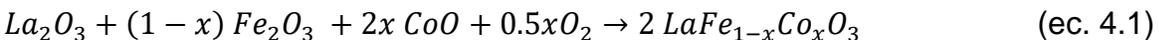
*Figura 3. 7 - Medidor LCR (Inductancia, Capacitancia y Resistencia)*

## Capítulo IV. Resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental, con el objetivo de evaluar cómo la adición de cobalto a la ferrita de lantano afecta su estructura cristalina y sus propiedades eléctrica y magnéticas. Para facilitar la comprensión, este capítulo se ha dividido en dos secciones. La primera de ellas se enfoca en la síntesis y procesamiento de la muestra, para conocer el efecto del método de síntesis en la estructura cristalina del material sintetizado, la ferrita de lantano con y sin dopaje con cobalto, para ello se empleó difracción de RX y microscopia electrónica. La segunda sección se enfoca en la evaluación y análisis de las propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas de los materiales, las cuales se mostrará que son dependientes de la estructura cristalina, tamaño de grano y composición química.

### 4.1 Síntesis de ferrita de lantano dopada con cobalto

Tal como se estableció en el apartado experimental de esta tesis, para la obtención de la ferrita se realizó la mezcla de polvos precursores siguiendo la siguiente estequiometría [36]:



La mezcla de polvos con diferente composición química de acuerdo al nivel de dopaje (x), se sometieron al proceso de molienda de alta energía durante un tiempo de 5 horas, empleando una relación en peso de bolas polvo 10:1. Los polvos fueron recuperados y compactados en una prensa hidráulica aplicando una presión de 1500 MPa durante 15 minutos para obtener compactos cilíndricos o pellets. Seguido, las muestras se sinterizaron mediante tratamiento térmico a 1200° C por 7 horas. En las tablas 4.1 y 4.2 se presentan los pesos y densidades obtenidas de los compactos antes (en verde) y después (sinterizados) del tratamiento térmico o sinterización.

Tabla 4. 1 - Comparación de los pesos de los compactos de LaFeO3 dopados con diferentes niveles de cobalto (x) antes y después del sinterizado a 1200° C durante 7h.

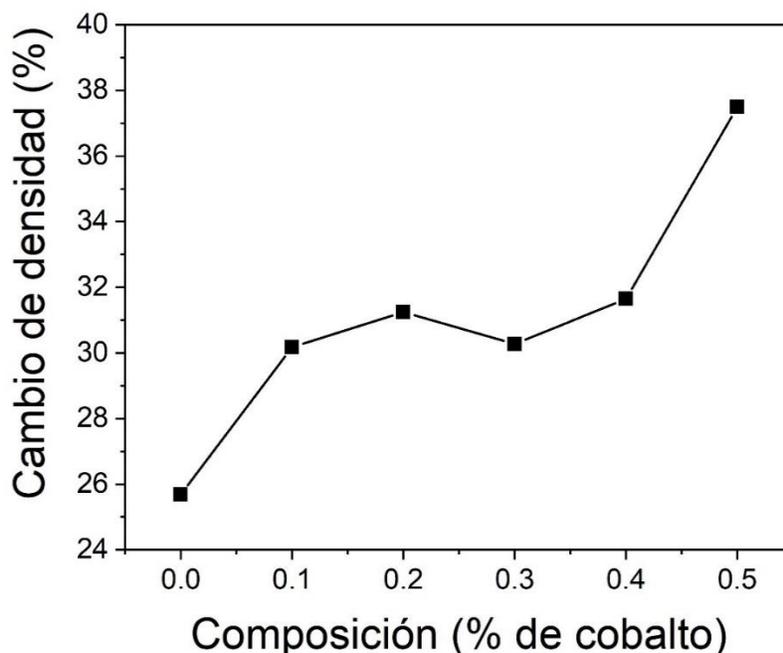
<b>Nivel de dopaje, x (mol Co)</b>	<b>Peso antes de la sinterización (g)</b>	<b>Peso después de la sinterización (g)</b>
0.0	0.4990	0.4772
0.1	0.5012	0.4744
0.2	0.5002	0.4769
0.3	0.4990	0.4777
0.4	0.4855	0.4719
0.5	0.4967	0.4845

Tabla 4. 2 - Comparación de la densidad de los compactos de LaFeO3 dopados con diferentes niveles de cobalto (x) antes y después del sinterizado a 1200° C durante 7h.

<b>Nivel de dopaje, x (mol Co)</b>	<b>Densidad antes de sinterizar (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad después de sinterizar (g/cm<sup>3</sup>)</b>
0.0	4.1662	5.2365
0.1	4.2044	5.4730
0.2	4.2325	5.5551
0.3	4.2684	5.5604
0.4	4.2931	5.6518
0.5	4.3086	5.9240

Tal como se aprecia en la Tabla 4.1, los compactos sometidos al proceso de sinterización presentan una reducción en peso y aumento en sus densidades. Esto se atribuye al proceso de difusión atómica durante la sinterización, la pérdida del lubricante de compactación y consecuente, una disminución de la porosidad. El proceso de sinterización se basa en la aplicación de un ciclo térmico de calentamiento y enfriamiento controlado, lo cual permite controlar la disminución de la porosidad mediante la difusión atómica entre las partículas unidas mecánicamente, generando verdaderas uniones químicas entre las partículas de polvo, y por lo tanto, incremento de la densidad de los compactos, lo cual es de suma importancia, especialmente por

su efecto en las propiedades eléctricas y dieléctricas. Este efecto de contracción durante la etapa de sinterizado se puede observar en la Figura 4.1, en la que se presenta la contracción de los compactos generada durante la sinterización en función del nivel de dopaje con cobalto.



*Figura 4.1 - Contracción de los compactos de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, por la sinterización a 1200 °C durante 7 h.*

Tal como se aprecia en la Figura 4.1, las densidades de las ferritas comienzan a aumentar conforme se incrementa la cantidad de cobalto, Esto se debe a que el dopaje puede ayudar a llenar vacancias y reducir defectos en la estructura cristalina. Esto resulta en una estructura más compacta y densa, ya que hay menos espacios vacíos dentro del material. Además, el tratamiento térmico puede promover el crecimiento de cristales más grandes y estables, lo que reduce la cantidad de límites de grano y aumenta la densidad del material.

#### **4.1.1 Estructura cristalina**

Tal como se indicó en el desarrollo experimental de esta tesis, la estructura cristalina de los materiales sintetizados se determinó mediante Difracción de Rayos X, técnica

que permite determinar las fases presentes en las muestras analizadas y si se analiza mediante refinamiento Rietveld.

En la figura 4.2 se muestran los difractogramas de los pellets sintetizados de ferrita de lantano con y sin dopaje con cobalto, lo que permite cualitativamente conocer las fases presentes en cada una de las muestras analizadas.

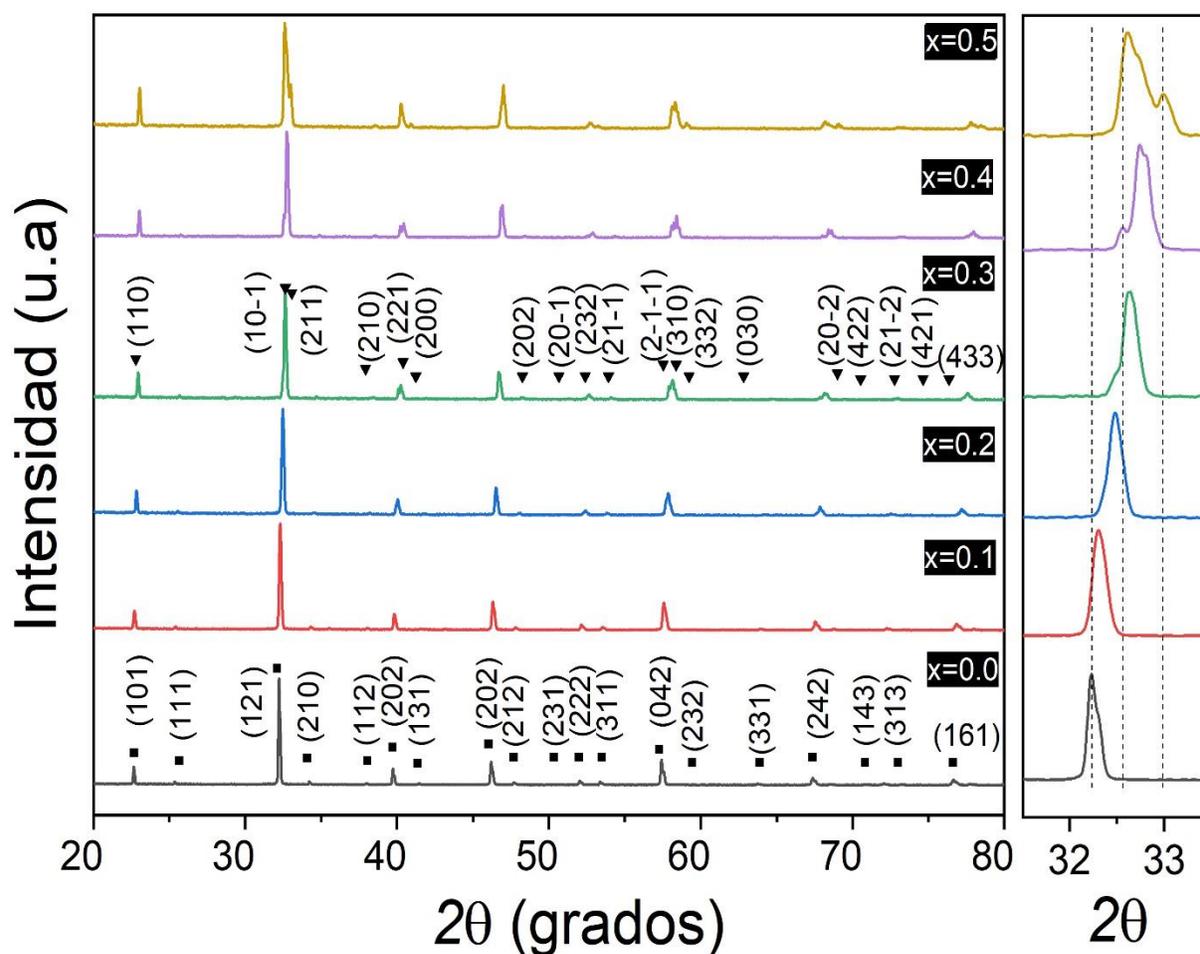


Figura 4.2 - Difractogramas de compactos de pellets de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, sinterizadas a 1200 °C durante 7 h.

En la figura 4.2 se puede apreciar que la ferrita sin dopaje ( $x=0$ ) presenta una estructura ortorrómbica con grupo espacial  $Pnma$  ( $\text{LaFeO}_3$ , COD # 1561805), sin la presencia de fases secundarias, lo cual garantiza el éxito del proceso de síntesis y procesamiento. En esta misma figura se aprecia que al introducir átomos de cobalto en la ferrita de

lantano, se produce un desplazamiento del ángulo de difracción (2-theta) hacia ángulos mayores, lo cual indica una contracción de los parámetros de red y por lo tanto de la celda unitaria. A pesar de la modificación de la celda unitaria, no se observa la presencia de una segunda fase para porcentajes de cobalto inferiores a 0.3 mol, superando este valor, se detectan otros picos, correspondientes a la formación de una fase secundaria, la cual se identificó como cobaltita de lantano con estructura romboédrica y grupo espacial  $R-3c$  (COD 1530874). Lo anterior es un indicativo que al introducir cobalto en la estructura de la ferrita de lantano hay un límite de solubilidad, a pesar de la semejanza entre ambos elementos en lo que hace referencia a tamaños, electronegatividad y estructura cristalina.

Para facilitar la comprensión, se presenta en la Figura 4.3 una representación elaborada en VESTA [45] de las celdas unitarias de las dos fases detectadas mediante difracción de RX, señalando la relevancia del cambio de un catión en la estructura cristalina que adopte material, lo cual está relacionado con las características de los cationes involucrados, en este caso  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ , a pesar de presentar la misma fórmula química,  $\text{ABO}_3$ .

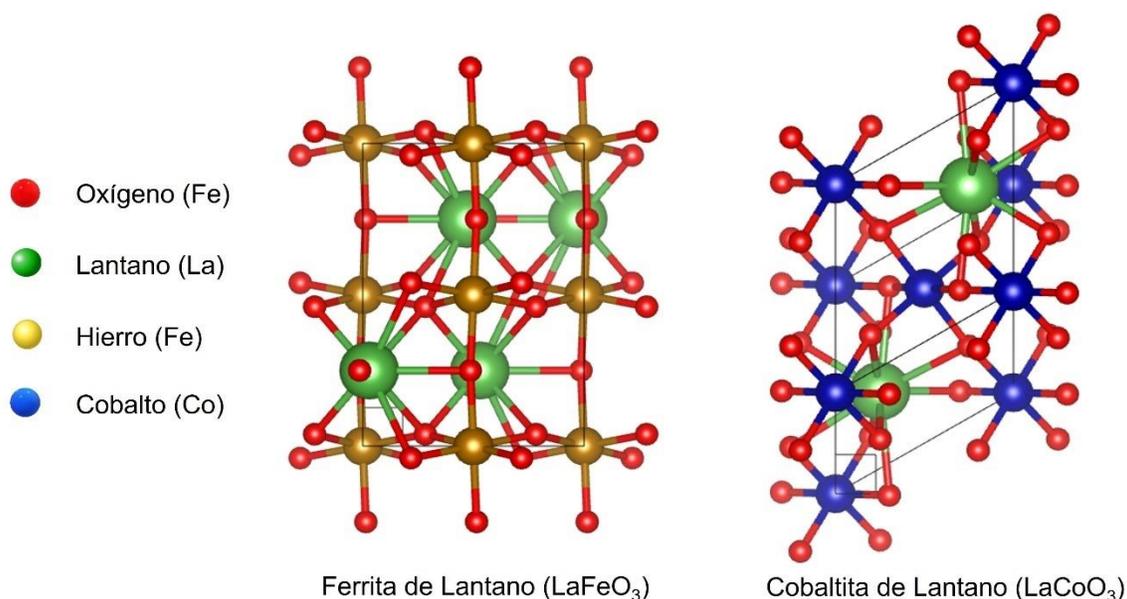


Figura 4.3 - Celda unitaria de la (a)  $\text{LaFeO}_3$  y (b)  $\text{LaCoO}_3$ , obtenidas mediante VESTA [4][45]

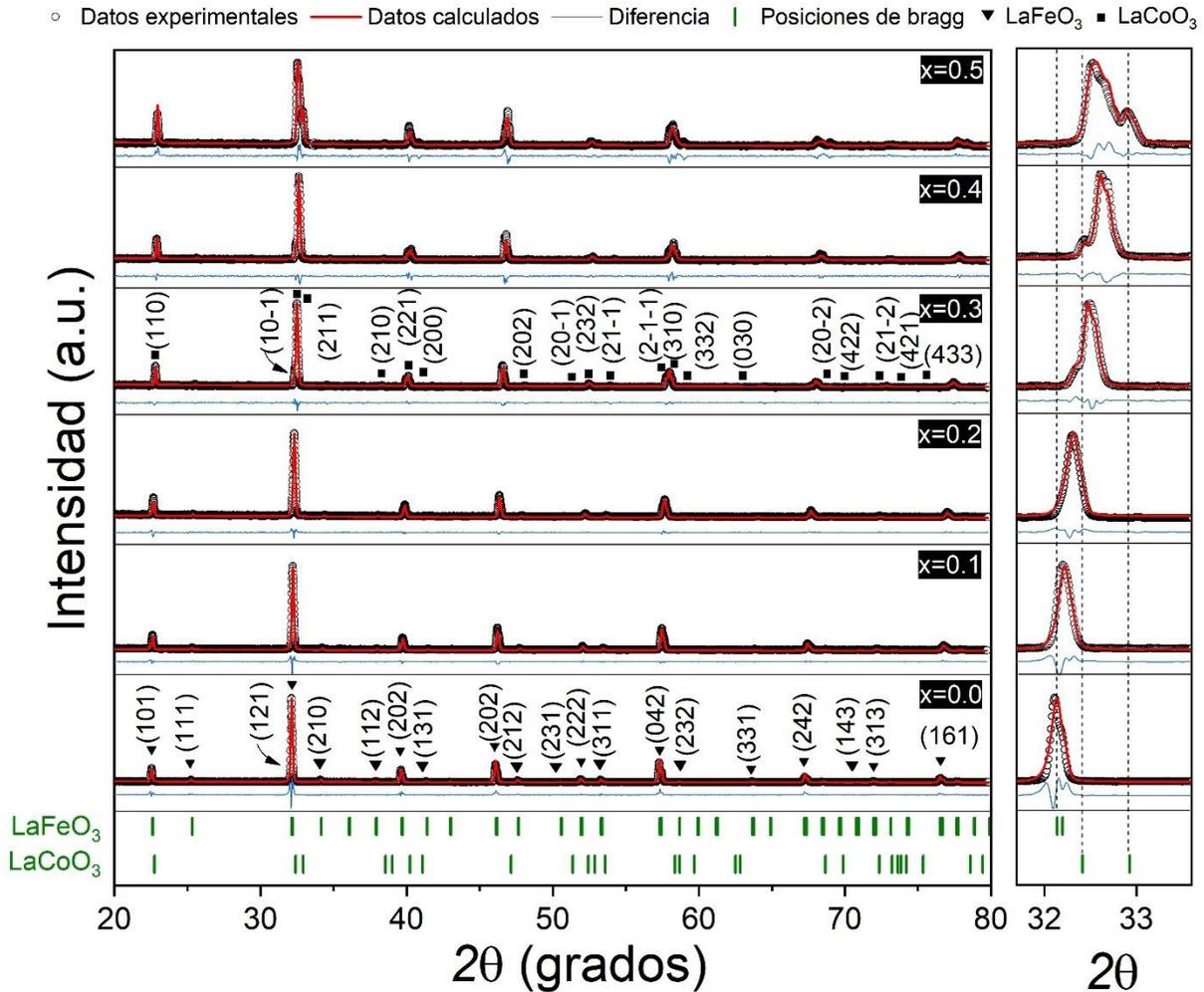


Figura 4.4 - Difractogramas y Refinamiento Rietveld obtenido a partir de DRX de pellets de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, sinterizadas a 1200 °C durante 7 h.

Tal como se observa en la Figura 4.4, donde se presenta el análisis mediante refinamiento de la muestra sin dopaje, (LaFeO<sub>3</sub> con x=0), se confirma la presencia de una única fase con estructura ortorrómbica y grupo espacial *Pnma* (COD 1561805). Y tal como se adelantó en el análisis cualitativo, no se detecta ningún pico adicional en el difractograma, lo que indica que la síntesis se llevó a cabo con éxito, sin la formación de fases secundarias ni la presencia de óxidos precursores sin reaccionar.

En los difractogramas correspondiente a las muestras dopadas con cobalto mostradas en la misma figura 4.4, se observan dos comportamientos en función en el nivel de dopaje: aquellas que presentan una única fase de ferrita de lantano (LaFeO<sub>3</sub>,

ortorrómbica  $Pnma$ ), lo cual ocurre con dopajes inferiores de 0.3 mol de Co, y aquellas que exhiben dos fases: una de ferrita de lantano y otra de cobaltita de lantano ( $\text{LaCoO}_3$ , romboédrica  $R3-c$ ), lo cual permite concluir en que el límite de solubilidad en ferritas sintetizadas mediante este método está 0.2 y 0.3 mol de Co. Este rango podría ser más estrecho dependiendo de la técnica empleada para su síntesis y procesamiento. De modo similar Kumar Raji et al. [1] investigaron el efecto del dopaje de ferrita de lantano con  $\text{Mn}^{3+}$ , reportaron que para un dopaje de  $x=0.25$  solo se presenta una única fase. Asimismo, Kumar-Raji et al. [2] realizaron estudios utilizando cationes de  $\text{Co}^{2+}$  y emplearon el método sol-gel para sus síntesis, encontrando que la LFO mantiene una única fase hasta un dopaje de  $x=0.25$ . Por lo tanto, podemos deducir que la formación de la fase de  $\text{LaCoO}_3$  puede iniciarse en el rango de  $0.25 \leq x \leq 0.3$ .

Adicionalmente en la parte derecha la Figura 4.4, y en las composiciones con mayores porcentajes de cobalto, particularmente con porcentajes entre  $x=0.3$  a  $x=0.5$  mol de Co, se observa que el pico principal de ambas fases se difracta en ángulos cercanos a  $32^\circ$ . Cabe destacar que este pico comienza a desplazarse hacia ángulos de difracción mayores y a ensancharse con la adición de cobalto a la ferrita, lo que indica que el tamaño de cristalino de la estructura cristalina se está reduciendo y los parámetros de red, también. Estos parámetros fueron determinados mediante el refinamiento Rietveld, los cuales se muestran en la Tabla 4.1, y son importantes debido a que proporcionan valores sobre la estructura cristalina, incluyendo los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$ , microdeformación y tamaño de cristalito.

Los tamaños de cristalito determinados muestran que este disminuye a medida que aumenta el nivel de dopaje, como se evidencia en la tabla 4.1, donde los valores de la celda cristalina comienzan a decrecer. Aunque la hipótesis inicial sugiere que el dopaje con  $\text{Co}^{2+}$  podría aumentar el tamaño de cristal, debido a su mayor radio iónico en comparación con el de  $\text{Fe}^{3+}$  en la misma coordinación ( $0.754 \text{ \AA}$  para  $\text{Co}^{2+}$  frente a  $0.645 \text{ \AA}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ ), el cobalto tiene la capacidad de cambiar de estado de oxidación para equilibrar las cargas de los elementos circundantes, siempre que el sistema lo requiera. Por lo tanto, existe la posibilidad de que el cobalto se presente como  $\text{Co}^{3+}$ , que tiene un radio iónico más pequeño ( $0.61 \text{ \AA}$ ) [2] por lo tanto justifica los resultados obtenidos de contracción de la celda unitaria.

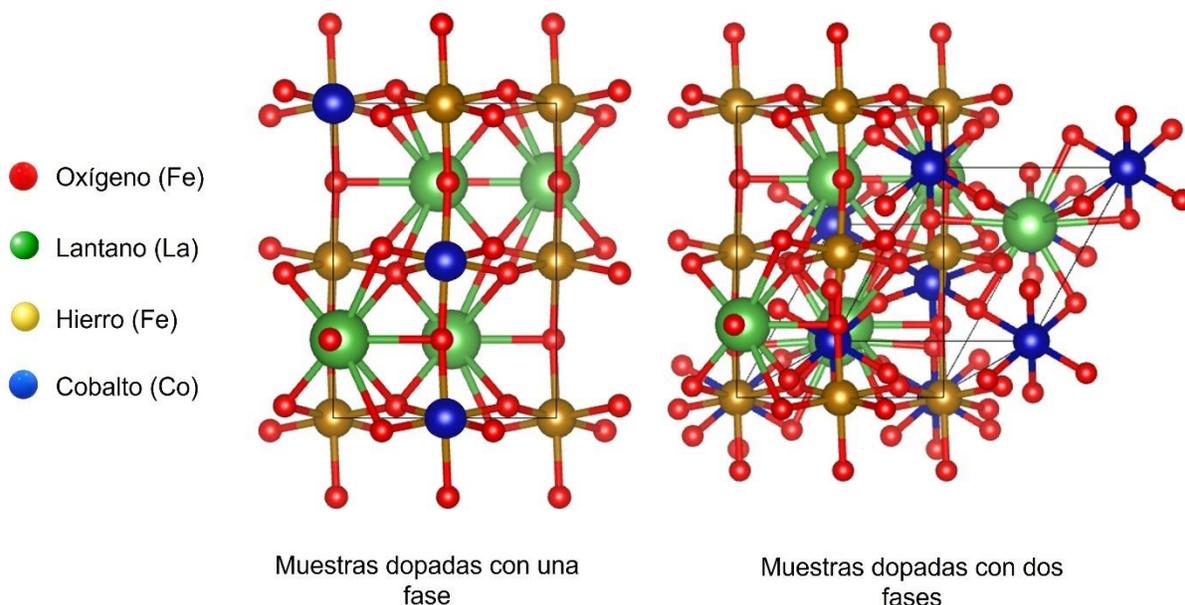
Tabla 4.3 - Refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de los compactos sinterizados.

Contenido de Co <sup>2+</sup> (mol)	Fases (grupo espacial)	% de fase	Parámetros de red (Å)			Volumen (Å <sup>3</sup> )	Microdeformación (x10 <sup>-4</sup> )	Ajustes	
			a	b	c			χ <sup>2</sup>	R <sub>wp</sub>
0.0	LaFeO <sub>3</sub> (Pnma)	100	5.549 ± 2.024 10 <sup>-3</sup>	7.8536 ± 3.4785 10 <sup>-3</sup>	5.5688 ± 2.2047 10 <sup>-3</sup>	242.68	7.8062	0.9943	4.699
0.1	LaFeO <sub>3</sub> (Pnma)	100	5.5469 ± 1.414 10 <sup>-3</sup>	7.8359 ± 2.0529 10 <sup>-3</sup>	5.5493 ± 1.5245 10 <sup>-3</sup>	241.20	7.0320	0.7012	15.584
0.2	LaFeO <sub>3</sub> (Pnma)	100	5.5502 ± 9.7345 10 <sup>-3</sup>	7.8426 ± 1.3444 10 <sup>-3</sup>	5.5104 ± 1.0078 10 <sup>-3</sup>	239.85	6.7387	0.9732	4.779
0.3	LaFeO <sub>3</sub> (Pnma)	99.70	5.5313 ± 1.6843 10 <sup>-4</sup>	7.7857 ± 2.6829 10 <sup>-4</sup>	5.4990 ± 1.8216 10 <sup>-4</sup>	236.81	6.5002	0.5506	14.079
	LaCoO <sub>3</sub> (R-3c)	0.30	5.3416 ± 2.024 10 <sup>-3</sup>	-	-	152.41	6.0128		
0.4	LaFeO <sub>3</sub> (Pnma)	69.11	5.4722 ± 2.4425 10 <sup>-4</sup>	7.7669 ± 3.3371 10 <sup>-4</sup>	5.4962 ± 2.2238 10 <sup>-4</sup>	233.60	4.3354	0.6744	15.411
	LaCoO <sub>3</sub> (R-3c)	30.89	5.4795 ± 2.7845 10 <sup>-4</sup>	-	-	164.52	4.7751		
0.5	LaFeO <sub>3</sub> (Pnma)	40.73	5.4400 ± 3.9434 10 <sup>-4</sup>	7.7360 ± 0.0010	5.5086 ± 4.9914 10 <sup>-4</sup>	231.82	6.8045	0.7469	17.058
	LaCoO <sub>3</sub> (R-3c)	59.27	5.4846 ± 4.4453 10 <sup>-4</sup>	-	-	164.98	11.4377		

Adicionalmente, los valores de microdeformación incluidos en la Tabla 4.1 muestran reducción en la tensión de la celda unitaria a medida que se va incrementado a la cantidad de cobalto, esto se debe de igual manera a la diferencia de los radios iónicos entre del Cobalto y el Hierro. Uno de los efectos significativos del dopaje es la reducción de las microdeformaciones presentes en la red cristalina del material. Las microdeformaciones se refieren a distorsiones en la estructura cristalina que pueden modificar las propiedades físicas del material, particularmente las interacciones magnéticas son muy susceptibles a este efecto. Los átomos del dopante introducidos en la red cristalina pueden ocupar posiciones intersticiales o sustituir átomos anfitriones, creando un entorno más estable y homogéneo. Este proceso de dopaje puede aliviar tensiones internas y disminuir deformaciones locales, resultando en una reducción de las microdeformaciones. El dopaje puede disminuir la concentración de defectos cristalinos, como vacancias y dislocaciones. La disminución de vacancias y dislocaciones a través del dopaje contribuye a una estructura más uniforme y menos propensa a distorsiones.

Otro de los valores que se obtiene a partir del refinamiento son las posiciones de los

átomos, los cuales pueden ser simulados en VESTA software [45], que es un programa en cual permite hacer una visualización en 3D acerca de la estructura cristalina y hacer un modelo de la geometría de la celda en función del dopaje, tal como se presentó en la Figura 4.3, y por lo tanto ayuda a comprender su geometría y en conjunto con el refinamiento nos ayuda a complementar y visualizar sus modificaciones. Es por lo anterior que en la Figura 4.5 se presenta la celda unitaria de la ferrita de lantano dopada con Co simulada en VESTA.



*Figura 4.5 - Celda unitaria de la  $LaFeO_3$  dopada con Co y obtenida mediante VESTA [45]*

A través de la simulación de la celda unitaria, se determinan los parámetros de red (longitudes y ángulos de enlace entre los diferentes átomos) que permiten entender el comportamiento, específicamente el magnetismo, puesto que la estructura magnética, entendida como la distribución de los espines magnéticos en la estructura cristalina, depende de un modo directo de los parámetros de red y particularmente de los ángulos entre los enlaces, debido a que son los responsables del orden antiferromagnético tipo G denominado superintercambio magnético en la ferrita. Tal como se mencionó en el marco teórico de esta tesis, la interacción entre los espines a través de un enlace  $Fe^{3+}$ -O- $Fe^{3+}$  es del tipo antiferromagnético, por lo que cambiar este alguno de los hierros por un catión de cobalto, cambiará las distancias y ángulos de enlace, que a su vez cambiar

las interacciones magnéticas, pasando de un estado antiferromagnético, dominado por las interacciones de doble intercambio a interacciones ferromagnéticas, debido a que no se cancelarían completamente sus espines magnéticos [36][37], resultando en un ferromagnético débil. Para cuantificar y evidenciar el cambio en la celda unitaria, se determinaron los ángulos y distancias de enlace, especificados en la Figura 4.5 mediante simulación en VESTA, mismos que se incluyen en la tabla 4.4.

*Tabla 4.4 - Valores de los ángulos y distancias de enlace obtenidos por VESTA, simulación obtenida a través de los patrones de difracción.*

Contenido de cobalto	Ángulo de enlace Fe-O-Fe (grados)		Distancia de enlace Fe-O (Å)	
	Fe-O1-Fe	Fe-O2-Fe	Fe-O1	Fe-O2
0	136.53	160.86	2.1133	1.7217
0.1	157.64	156.67	2.0011	1.9851
0.2	161.96	155.90	1.9877	2.4446
0.3	175.02	157.64	1.6483	2.0089
0.4	119.82	175.24	2.2441	2.0673
0.5	165.73	145.39	1.9491	2.2591

Los datos presentados en la tabla 4.4 indican que a concentraciones de cobalto menores a  $x=0.3$ , se produce una disminución en el ángulo Fe-O1-Fe y a su vez, un aumento del ángulo Fe-O2-Fe. De la misma forma, en términos de longitud de enlace, se observa una disminución del Fe-O1 y un aumento del Fe-O2 en el mismo nivel de dopaje. Así que con base en los resultados de DRX, el cobalto reduce las distancias de enlace en una dirección mientras que en otra la aumenta, como si se produjera una deformación anisotrópica, la cual se refiere a una deformación que varía dependiendo de la dirección en la que se mide. El dopaje puede tener un impacto significativo en las deformaciones de un material. Estos factores modifican las longitudes de enlace y los ángulos entre el Fe-O-Fe, generando una inclinación del octaedro  $\text{FeO}_6$  en los ejes tanto en el eje X como en el Z, lo que produce el giro de espín magnético, responsable del comportamiento magnético [4][37].

#### **4.1.2 Morfología superficial de los compactos**

Para este análisis de la morfología superficial de los compactos, se obtuvieron micrografías con el uso de microscopía electrónica, empleando electrones retrodispersos, los cuales permiten observar cambios atribuidos a la densidad de los diferentes granos y describir cómo el cobalto modifica alguna de sus propiedades como la densidad (porosidad) y tamaño de grano. El objetivo de este análisis fue identificar y evaluar el tamaño de grano, la morfología y la homogeneidad, además de identificar defectos en el material como lo pueden ser grietas o porosidades.

En la Figura 4.6 se presentan las micrografías de las la superficie de los compactos sinterizados de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto, Tal como se aprecia en las micrografías, todas los pellets sintetizados, independiente del nivel de dopaje, muestran granos equiaxiales con formas poligonales, con ángulos de  $120^\circ$  entre partículas y a su vez, se aprecia que cobalto promueve el crecimiento del tamaño de grano y la densificación de los compactos, observando que los pellets correspondiente a la ferrita de lantano sin dopar, poseen un tamaño de grano promedio alrededor de 3 micrómetros, mientras que pequeñas proporciones de cobalto incrementan el tamaño obteniendo granos hasta de  $25\ \mu\text{m}$ , para la muestra dopada con 0.1 mol de Co, valores muy superiores a los reportados por Janbutrach et. al [7] y Kumar Raji et. al [2], quien indican que los tamaños de grano de la ferrita sin dopar oscilan entre los 60 a los 75 nanómetros.

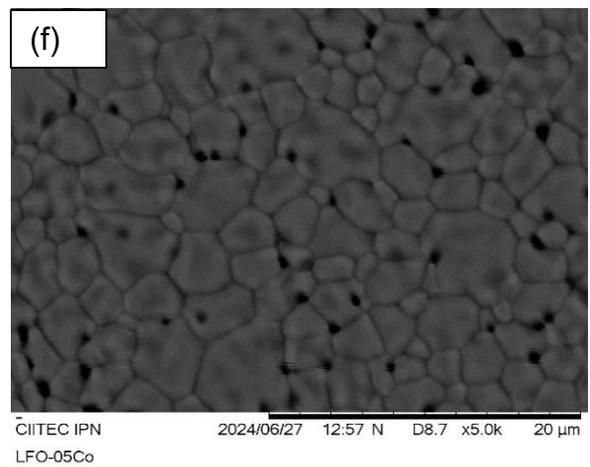
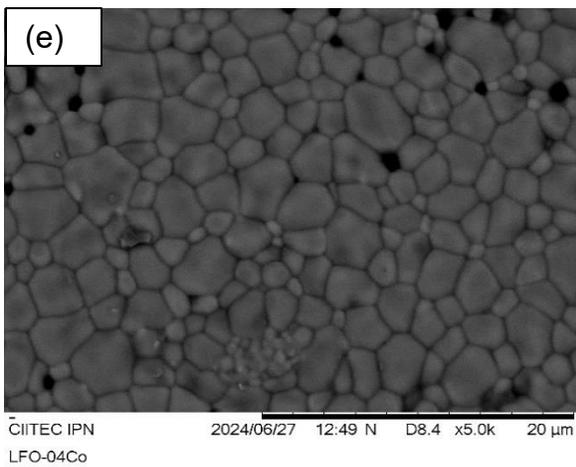
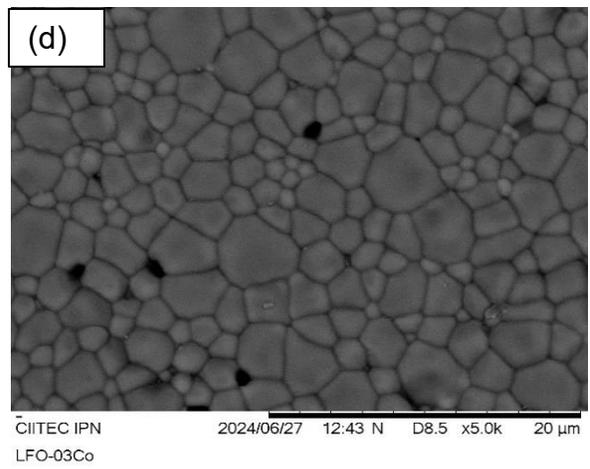
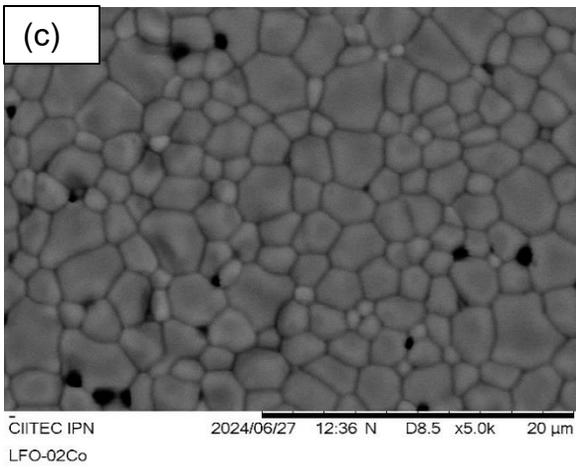
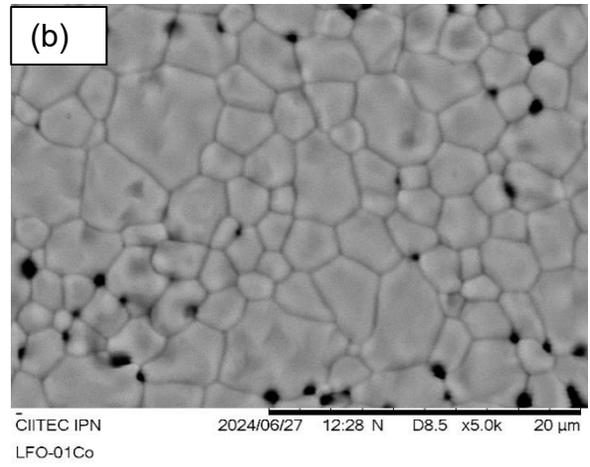
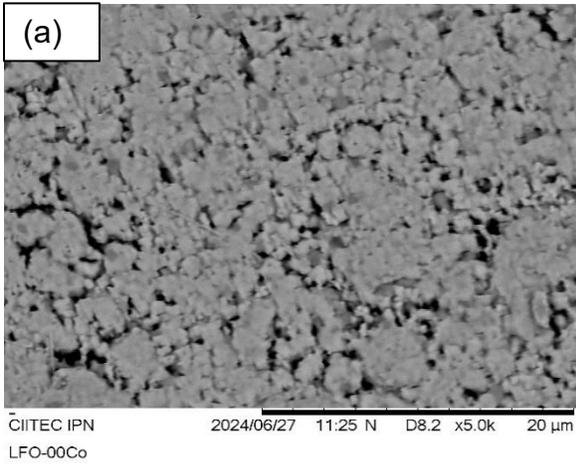


Figura 4.6 - Micrografías de la superficie de pellets de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto, desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, sinterizadas a 1200 °C durante 7 h.

La superficie puede mostrar algunas irregularidades o porosidad dependiendo del proceso de sinterización.

Las muestras dopadas presentan cambios muy significativos en los tamaños respecto a la muestra sin dopar, e incluso en los límites de grano, que quedan mucho más definidos con la presencia del cobalto. La muestra que presenta el tamaño de grano más grande es la muestra con dopaje  $x=0.1$  mol de Co, como se aprecia en la figura 4.b, la cual tiene tamaño que oscila entre los 15 a los 45 micrómetros, mientras que la muestra de  $x=0.5$  mol de Co, mostrada la figura 4f, es la que llega a presentar los tamaños de granos más pequeños, entre los 2 a los 7 micrómetros. Es de esperar que las muestras más densas tiendan a ser las que presenten un tamaño de grano más grande debido a que los materiales con granos más grandes tienden a tener menos bordes de grano por unidad de volumen, lo que puede facilitar un mayor grado de densificación durante la sinterización. Mientras que el material tiene granos más pequeños, hay más bordes de grano por unidad de volumen. Estos bordes de grano pueden actuar como barreras para la densificación durante el proceso de sinterización, resultando en una mayor cantidad de porosidad residual y, por lo tanto, una menor densidad aparente del material. Sin embargo, la relación no siempre tiende a ser así y puede variar dependiendo de varios factores, como el método de procesamiento del material, la composición química y las condiciones de sinterización.

De forma general, las muestras presentan granos bien definidos sin la presencia de grietas, ni fisuras y un bajo grado de porosidad, además de que se tiene una distribución homogénea en todas las muestras dopadas.

Para determinar de manera cuantificada los tamaños de grano, se realizó el análisis de imagen de las micrografías mediante el software ImagenJ lo que permitió conocer las distribuciones de tamaño de grano de los materiales en función del nivel de cobalto, mismas que se presentan en la Figura 4.7.

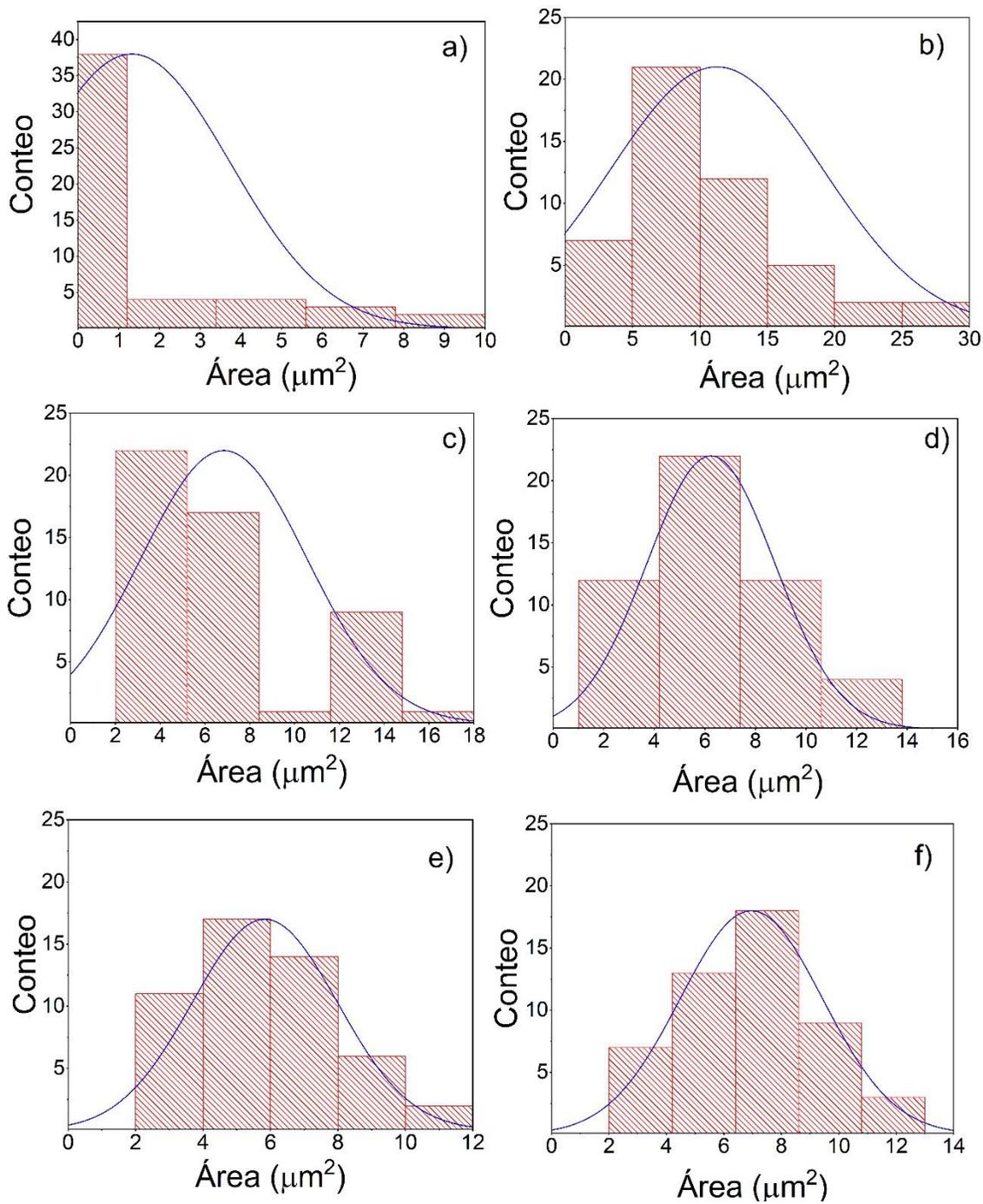


Figura 4. 7 – Distribución de tamaños de grano determinadas a partir de análisis de imagen de las micrografías de la superficie de pellets de LFO dopadas con diferentes niveles de cobalto, desde 0 hasta 0.5 mol de cobalto, sinterizadas a 1200 °C durante 7 h.

La distribución del tamaño de grano es un indicador de la homogeneidad del material. Un histograma de la distribución del tamaño de grano permite visualizar la relación que tiene el crecimiento de tamaños de grano a modificar la cantidad de cobalto. En la figura 4.7 se muestran la distribución de tamaños de grano que incrementan en relación con la cantidad de dopaje. De forma general, las gráficas tienen un comportamiento gaussiano, la cual se va recorriendo dependiendo de la cantidad de cobalto. En la figura 4.7a se muestra la distribución de la ferrita sin dopar y podemos ver que los tamaños oscilan entre los 2 a los 5 micrómetros, por otra parte, el tamaño de grano promedio aumenta con la concentración de cobalto. En la figura 4.7.b muestra la distribución para la muestra con 0.1 mol de cobalto, se observa que la distribución del tamaño aumenta a tamaños que oscilan entre los 5 a los 25 micrómetros. Por otra parte, en la figura 4.7.c que muestra los tamaños de grano en concentración de cobalto  $x=0.2$ , se observa que los tamaños de partícula se reducen en comparación con la muestra  $x=0.1$ . en las cuales oscilan entre los 2 a los 14 micrómetros. Estas reducciones pueden estar asociadas a la sinterización a temperaturas elevadas proporciona la energía térmica necesaria para que los átomos se difundan y los granos crezcan. Esto facilita la movilidad entre átomos. Además, la introducción de ciertos dopantes puede alterar la energía de activación para la difusión, facilitando el crecimiento de grano. Para las muestras que contienen dos fases, en la figura 4.7.e y 4.7.f con las composiciones en las cuales se mantienen dos fases oscilan en tamaños entre los 4 a 10 micrómetros. La distribución del tamaño de grano puede ser diferente para cada fase, esto se puede ver para la ferrita que muestra los tamaños de grano más grande. Mientras que, para aquellas que contienen dos fases pueden tener tamaños de grano más pequeños.

#### **4.1.3 Análisis elemental de distribución de elementos químicos**

Para proporcionar un análisis más completo de la composición de los materiales sinterizados y en particular conocer la distribución de los diferentes elementos químicos en el compacto, se llevó a cabo un análisis mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) en microscopía electrónica, la cual proporcionó un panorama acerca de la distribución de los elementos químicos en función de la composición. Se presentan los resultados obtenidos en las Figura 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12.

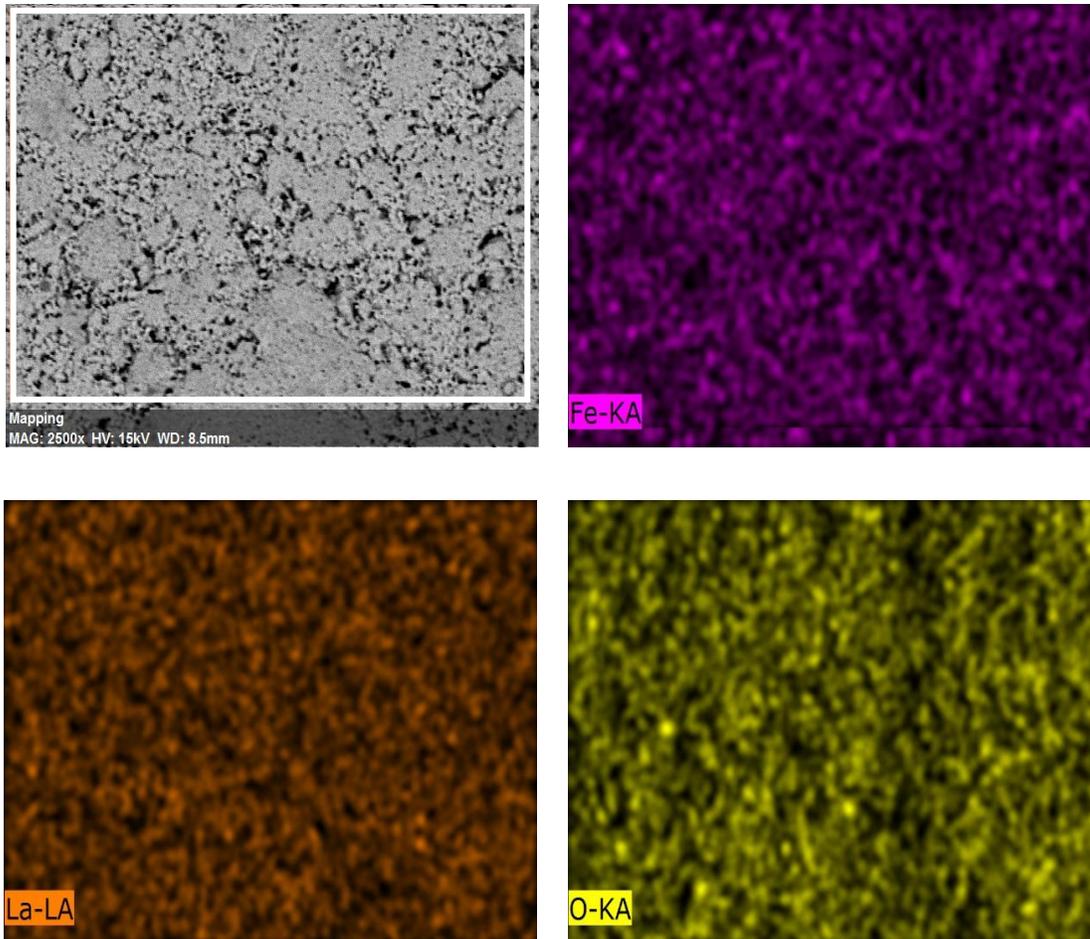


Figura 4. 8 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO sin dopar.

En la figura 4.8 muestra que el material solamente presenta  $\text{LaFeO}_3$  sin la presencia de una fase secundaria o la de óxidos precursores. Datos que podemos comprobar con difracción de rayos X. Las zonas oscuras en la imagen están representadas por ausencia de material, por lo que podemos decir que la muestra en  $x=0$  tiene un alto grado de porosidades.

Para las siguientes composiciones se hace la descripción ya el con el cobalto siendo contabilizado, lo que podemos ver en la figura 4.8.f es la adicción de cobalto y a medida que se va incrementado su cantidad, este dentro de los espectros representado con el color verde se observa que va incrementando su intensidad en color, señal de que se aumentando su contenido, caso contrario con el hierro representado de color purpura, el cual va disminuyen, debido a la relación estequiométrica. En la tabla 4.5 se observan

la el porcentaje de cada elemento presente en cada rango de composición.

*Tabla 4.5 - Porcentaje de la composición elemental*

<b>Contenido de Co</b>	<b>Elemental (% atómico)</b>			
	<b>La</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>O</b>
0	23.99	18.46	0	57.55
0.1	20.11	18.74	2.14	59.01
0.2	21.1	18.94	3.09	56.87
0.3	19.18	13.9	7.05	59.87
0.4	20.65	13.24	9.21	56.90
0.5	20.37	11.56	11.12	56.95

A medida que se va incrementado la cantidad de cobalto, también se ve una reducción en el porcentaje de oxígeno, cuando un átomo de oxígeno falta en la estructura, crea una vacancia que puede alterar la distribución de cargas y la estabilidad de la red cristalina. Esto puede llevar a cambios en las propiedades del material que pueden afectar en el momento de hacer algún ensayo, esta disminución se ve más a dopajes mayores a  $x=0.3$  en donde se tiene la presencia de dos fases y por lo tanto una mayor cantidad de defectos que no pueden ser vistos superficialmente, además estos defectos pueden tener un impacto significativo en las propiedades del material, como su conductividad.

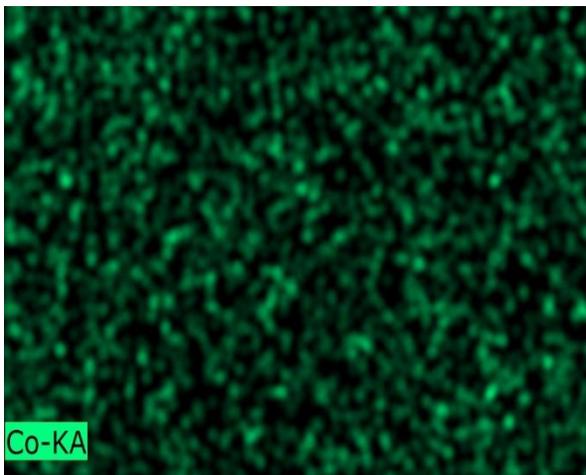
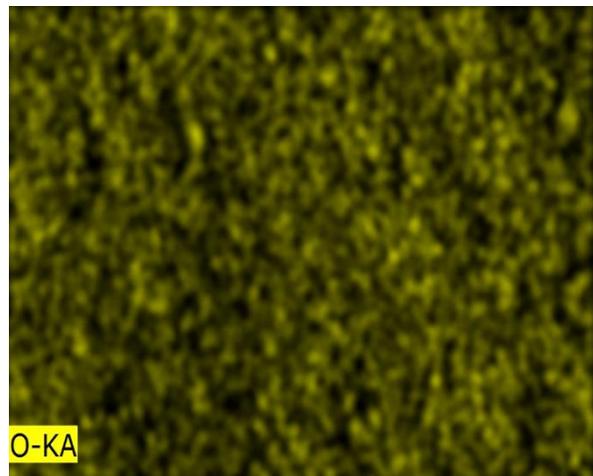
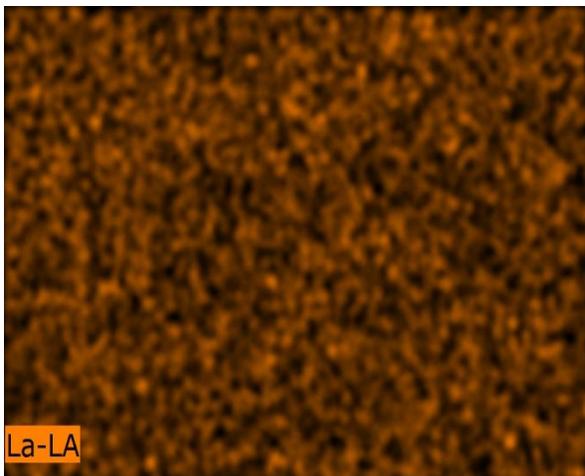
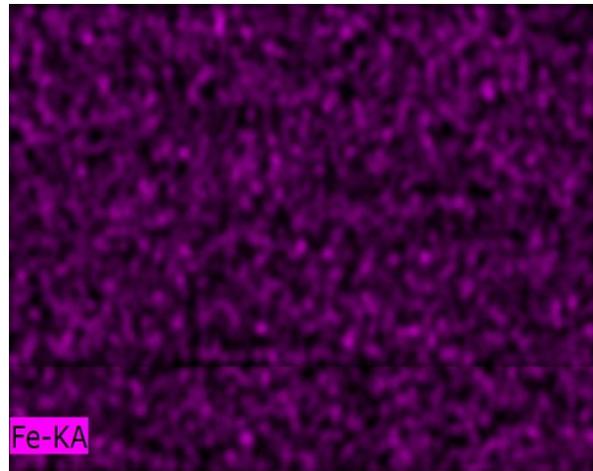
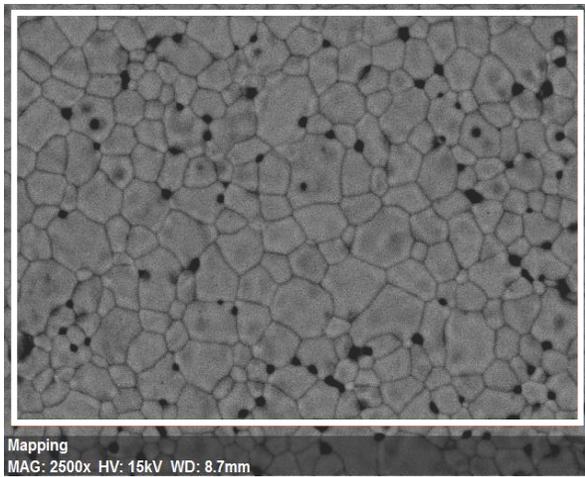


Figura 4. 9 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO dopado con 0.2 mol de Co.

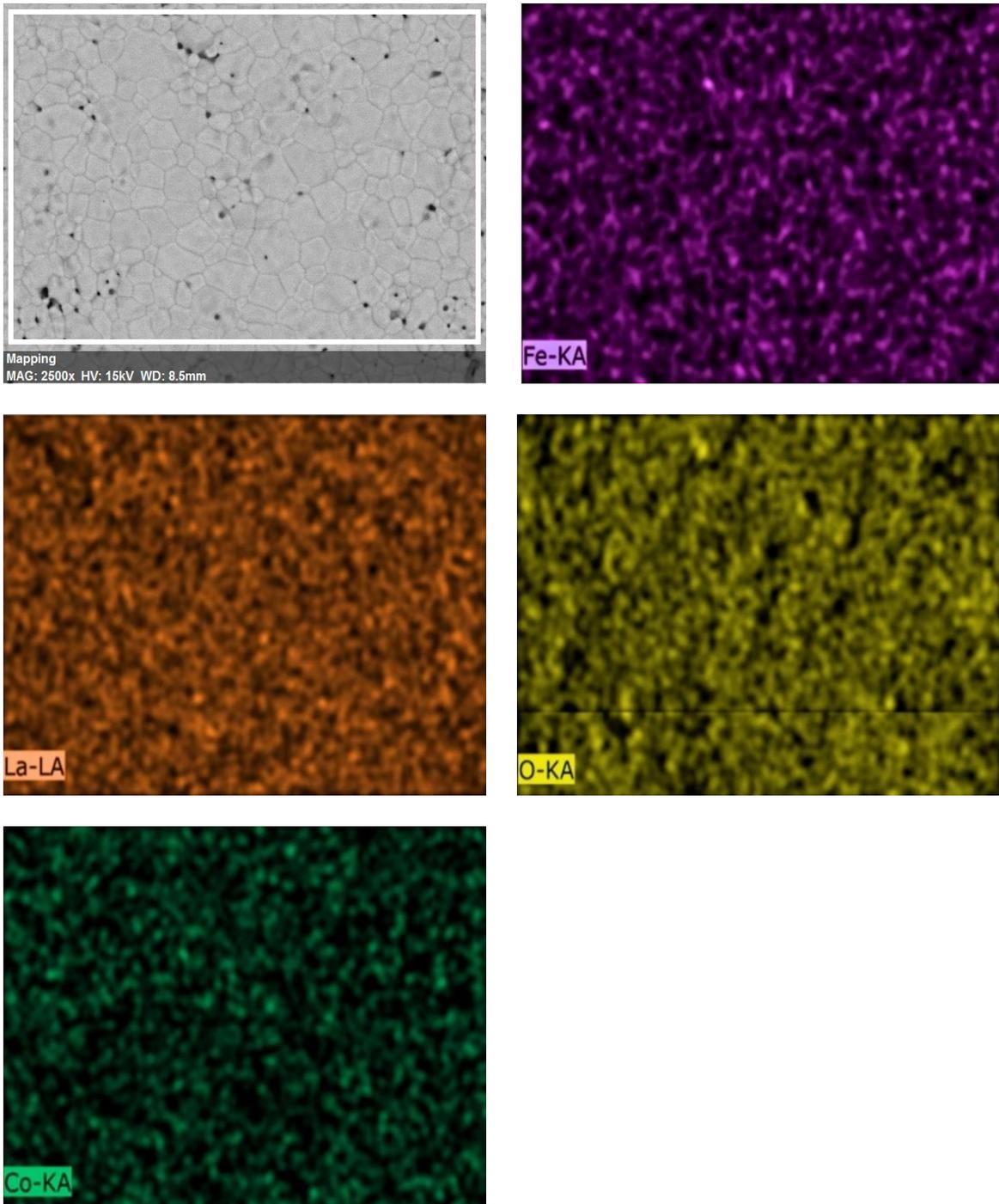


Figura 4. 10 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO dopado con 0.3 mol de Co.

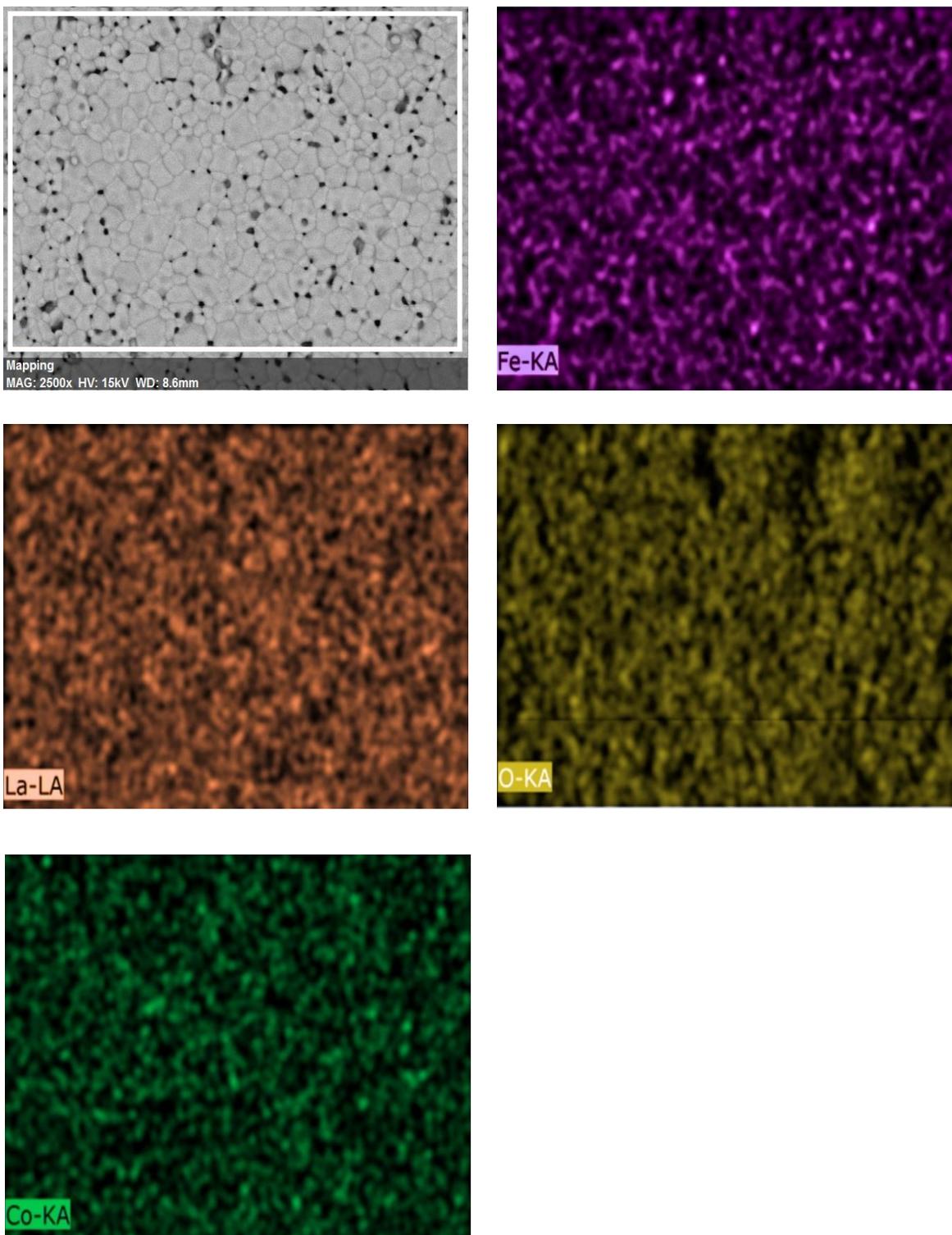


Figura 4. 11 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO dopado con 0.4 mol de Co.

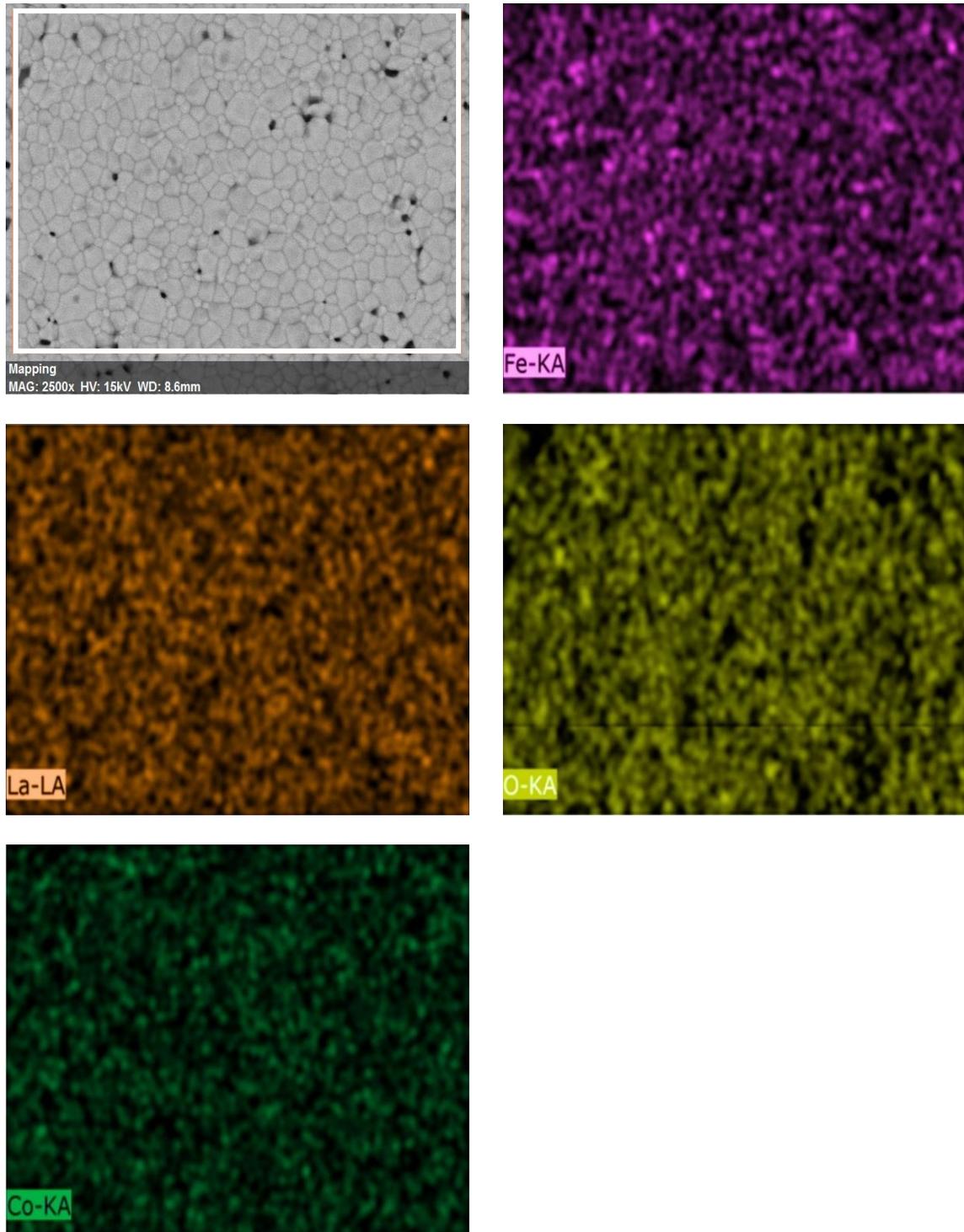


Figura 4. 12 – Distribución de elementos Fe, La y O obtenido mediante EDS-SEM en el pellet sintetizado de LFO dopado con 0.5 mol de Co.

## 4.2 Propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas.

### 4.2.1 Propiedades magnéticas: ciclo de histéresis.

Uno de los objetivos de mayor relevancia de este trabajo de tesis es la inducción de comportamiento ferromagnético en un material antiferromagnético, la  $\text{LaFeO}_3$ , lo cual se espera lograr mediante dopaje y consecuente distorsión de la estructura cristalina. Para su evaluación, tal como se explicó detalladamente en el capítulo experimental, se determinaron los ciclos de histéresis magnético de cada una de las muestras con y sin dopaje, se presentan los resultados en la Figura 4.13 y 4.14.

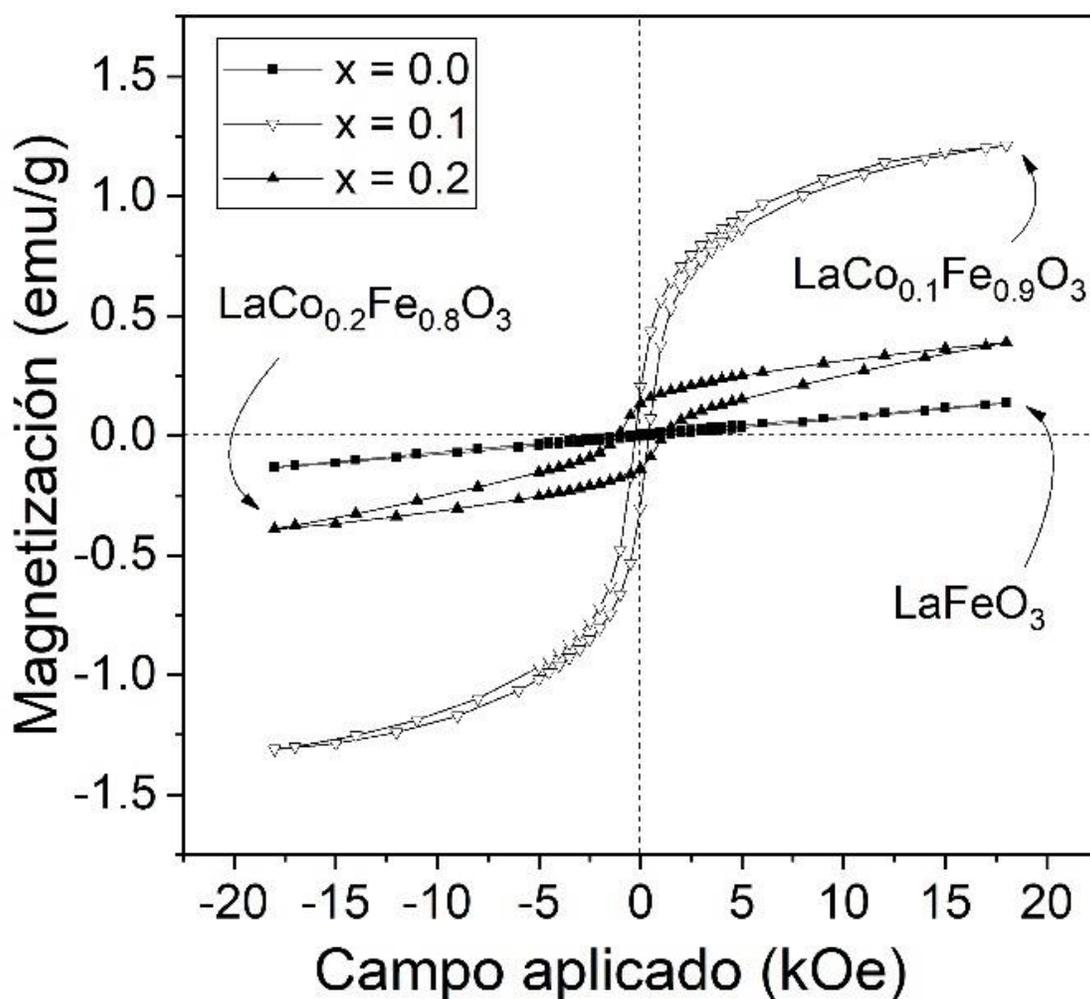


Figura 4.13 - Ciclos de histéresis de pellets de LFO dopado con diferentes niveles de dopaje con cobalto: 0, 0.1 y 0.2 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h.

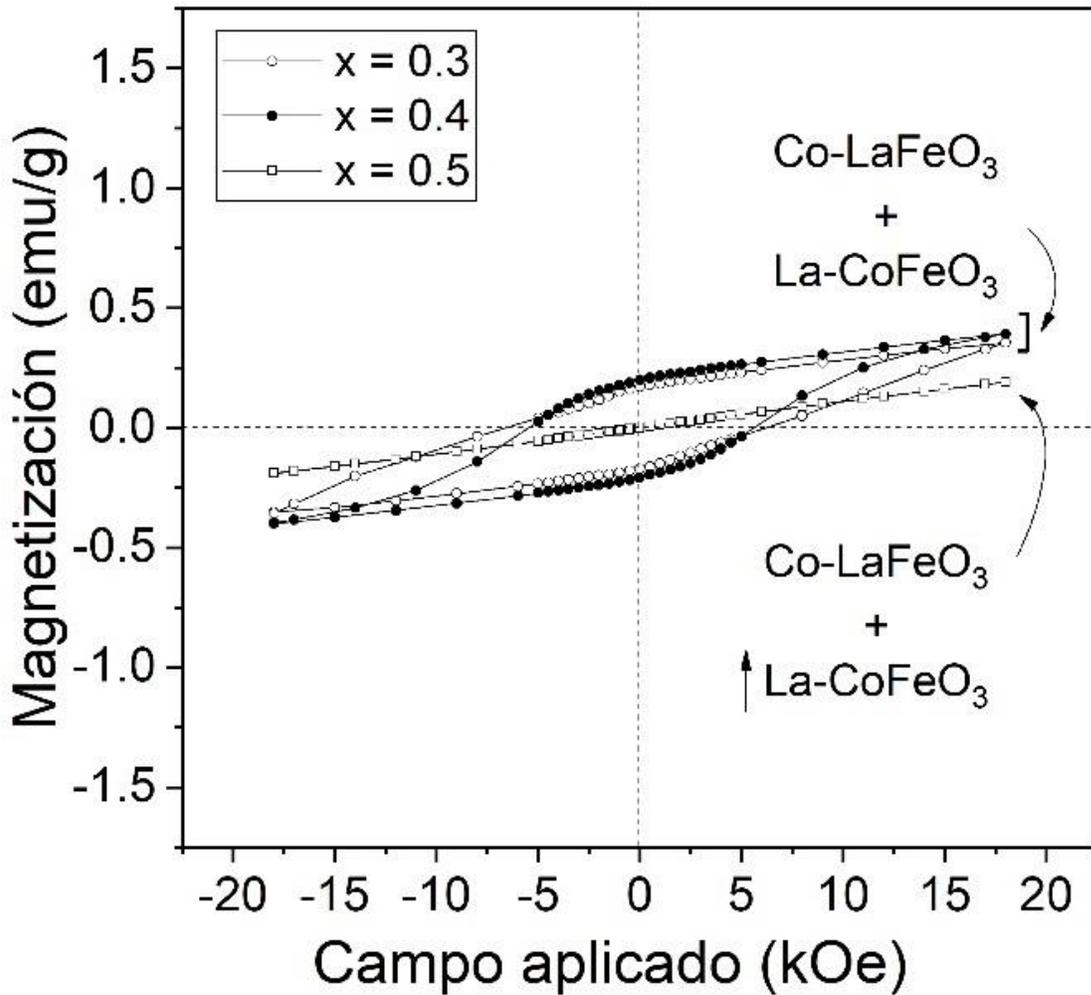


Figura 4.14 - Ciclos de histéresis de pellets de LFO dopado con diferentes niveles de dopaje con cobalto: 0.3, 0.4 y 0.5 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h.

Tal como se aprecia en la Figura 4.13, que incluye el ciclo de histéresis magnético de la muestra de LFO sin dopar y con bajos dopajes, el ciclo de histéresis magnético de la LFO sin dopar presenta una línea recta con pendiente positiva, el cual corresponde al comportamiento es el típico de un material antiferromagnético, lo cual es congruente por lo reportado en otros estudios y característico de la ferrita de lantano [5][36], con una susceptibilidad magnética alrededor de 9.494 kg/m<sup>3</sup> [5].

En contraste, las muestras dopadas con diferentes dopajes (0.1 y 0.2 mol), muestran un cambio significativo en el comportamiento magnético, donde los ciclos son lazos

curvos con histéresis (coercitividad), cambiando los valores de remanencia y coercitividad en función del nivel de dopaje. Las muestras con niveles de dopaje inferiores a 0.3 mol, las cuales se identificaron como monofásicas en la caracterización de la estructura cristalina, muestran comportamiento ferromagnético, alcanzando un máximo de 1.21 emu/g magnetización específica a 18 kOe la muestra con 0.1 mol de cobalto, pero un valor de coercitividad cercanos 560 Oe. Al incrementar la cantidad de dopaje, la  $x=0.2$  los valores de magnetización comienzan a disminuir. En la tabla 4.1 se describen los valores obtenidos durante los ensayos de magnetización.

*Tabla 4.6 – Parámetros magnéticos obtenidos a partir de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente a un campo aplicado de 18 kOe.*

<b>Contenido de cobalto (X)</b>	<b>M<sub>s</sub> a 18 kOe (emu/g)</b>	<b>M<sub>r</sub> (emu/g)</b>	<b>H<sub>c</sub> (Oe)</b>	<b>χ<sub>m</sub> (x10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>/kg)</b>
0.0	0.136	-	-	9.494
0.1	1.212	0.2040	246	-
0.2	0.3883	0.1347	1102	-
0.3	0.3551	0.1708	6360	-
0.4	0.3916	0.1989	5414	-
0.5	0.1907	-	-	13.313

Cuando se incrementa el nivel de dopaje, 0.3, 0.4 y 0.5 mol de cobalto, el comportamiento cambia, los valores de magnetización saturada comienzan a disminuir. La presencia de dos fases diferentes puede causar una dispersión no uniforme del campo magnético aplicado. Esto puede dificultar que todos los momentos magnéticos se alineen correctamente, disminuyendo la magnetización. Los cambios estructurales y los defectos en la interfase de las dos fases pueden actuar en las paredes de los dominios magnéticos, impidiendo su movimiento y reduciendo la magnetización. En general se aprecia que los valores de magnetización específica a 18 kOe disminuyen conforme se aumenta los niveles de cobalto. Por otra parte, los valores de coercitividad incrementan al incrementar el dopaje de cobalto. La introducción de

cobalto puede fortalecer las interacciones de espín entre los átomos en la red cristalina. Estas interacciones más fuertes dificultan el cambio de la orientación de los momentos magnéticos, aumentando la resistencia a la desmagnetización y, por lo tanto, la coercitividad. Otro caso es aquella donde los tamaños de granos más pequeños tienen una mayor densidad de fronteras de grano, que actúan como barreras para el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos, aumentando la coercitividad. Esto se puede ver en las densidades calculadas, donde se ve que la densidad de los compactos va incrementando. Además, en las imágenes de microscopía y en su distribución de partículas se ven que tiene los tamaños más pequeños de partículas.

El cambio de orden magnético puede ser atribuido al incremento de las interacciones de super intercambio que aumentan debido a modificaciones en la estructura cristalina. Como se reporte en la tabla 4.4, los valores de los ángulos de enlace en Fe-O1-Fe comienza a incrementar mientras que el ángulo Fe-O2-Fe empieza a reducirse. Dentro del mismo análisis se muestra que las distancias entre Fe-O1 y Fe-O2 se reducen, lo que hace que la distancia entre metales de transición localizados en los sitios B de la estructura se reduzca, y por lo tanto, que la transferencia de electrones de un sitio a otro sea más favorable [37]. Por otro lado, como se mostró en DRX existe una reducción de la celda cristalina debido a cambios en el número de oxidación de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{4+}$ , por lo que existe combinaciones en los tipos de enlace. En la ferrita sin dopar tiene enlaces de tipo  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  la que es responsable del antiferromagnetismo en la ferrita. Para la ferrita con sustitución cationes puede existir diversas combinaciones como pueden ser  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}\text{-O-Fe}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$ , por mencionar algunas [2]. Cada uno de los cationes tiene un radio iónico y un momento magnético distinto, por lo que en el sitio octaédrico puede existir un cierto grado de inclinación que evita la cancelación total de los espines magnético, propiciando con ellos las interacciones de tipo Dzyaloshinskii-Moriya [36].

#### **4.2.2 Propiedades dieléctricas y eléctricas**

En la figura 4.15 se presenta el comportamiento de la permitividad relativa frente a la frecuencia, para la LFO en los distintos rangos de dopaje con cobalto. Tal como se puede extraer de la Figura 4.15, los valores de permitividad relativa que presenta la muestra sin dopar se encuentran por valores cercanos a los 400 como se ve en la imagen 4.6, conforme se va incrementando el valor de dopaje comienzan a bajar. Para las muestras de 0.1 y 0.3 los valores a bajas frecuencias se encuentran en valores por debajo de los 100, al aumentar los valores de frecuencias la muestra comienza a mantenerse constante a frecuencias mayores a  $10^2$ . Para los valores de  $x=0.2$  incrementa hasta los valores por arriba de los valores los 100. Para las muestras dopadas donde se tienen dos fases presentes en  $x=0.4$  y  $x=0.5$  se encuentran valores cerca de los  $10^6$ . Esos valores de permitividad son de valores falsos que pueden ser atribuidos por la presencia de defectos en el material como lo son porosidades, límites de grano. Como se vio en la parte de la microscopía, al tener una mayor cantidad de defectos pueden crear sitios de polarización adicionales en el material. Las vacancias pueden actuar como centros de atrapamiento para electrones, aumentando la polarización bajo un campo eléctrico y, por ende, la permitividad. Otros tipos de defectos, como dislocaciones o impurezas, también pueden alterar la distribución de cargas en el material. Estos defectos pueden introducir estados de energía adicionales que facilitan la polarización (iónica) cuando se aplica un campo eléctrico.

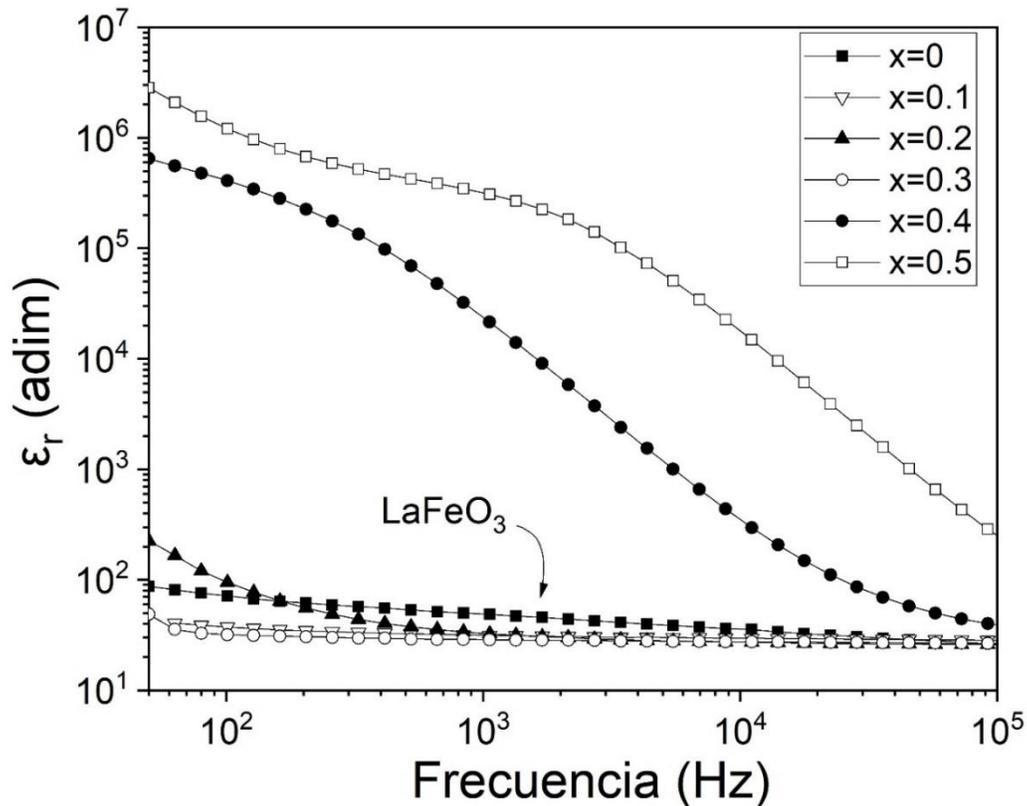


Figura 4. 15 – Variación de la permitividad relativa con la frecuencia de pellets de LFO dopado con diferentes niveles de dopaje con cobalto: 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h.

Con relación a las pérdidas dieléctricas, evaluadas como la  $\tan\delta$ , en la Figura 4.16 se presenta su comportamiento en función de la frecuencia y la composición. Las pérdidas dieléctricas están relacionadas con los defectos en el material. Cuando un material tiene vacancias de oxígeno u otros defectos, pueden causar una disipación de energía cuando el material está sometido a un campo eléctrico alterno. Estas pérdidas dieléctricas se manifiestan como calentamiento y disminución de la eficiencia en dispositivos electrónicos. Caso que ocurre en composiciones mayores a  $x=0.3$ . La presencia de defectos, como vacancias de oxígeno, puede aumentar estas pérdidas, afectando el rendimiento del material. Cuando se aplica un campo eléctrico alterno, las cargas eléctricas tienden a acumularse. Esta acumulación de carga genera una polarización adicional, que se traduce en un incremento de la permitividad, a este efecto se conoce como el efecto Maxwell-Wagner [4][36]. Caso contrario a las muestras con

dopaje por dejado de  $x=0.3$ . Los cuales tienen valores bajos de permitividad y bajos valores de pérdidas dieléctricas, lo que puede traducirse como un material que tiene una muy baja disipación de energía cuando está sometido a un campo eléctrico alterno. Esto es crucial en aplicaciones como capacitores, donde la eficiencia energética es fundamental. Esto se debe a materiales que cuentan con estructuras cristalinas ordenadas y estables que tienden a tener menos defectos y vacancias, ya que hay menos sitios para la acumulación y disipación de carga. Esto se puede ver en las imágenes de microscopía en donde se ve un material en su mayoría sin defectos.

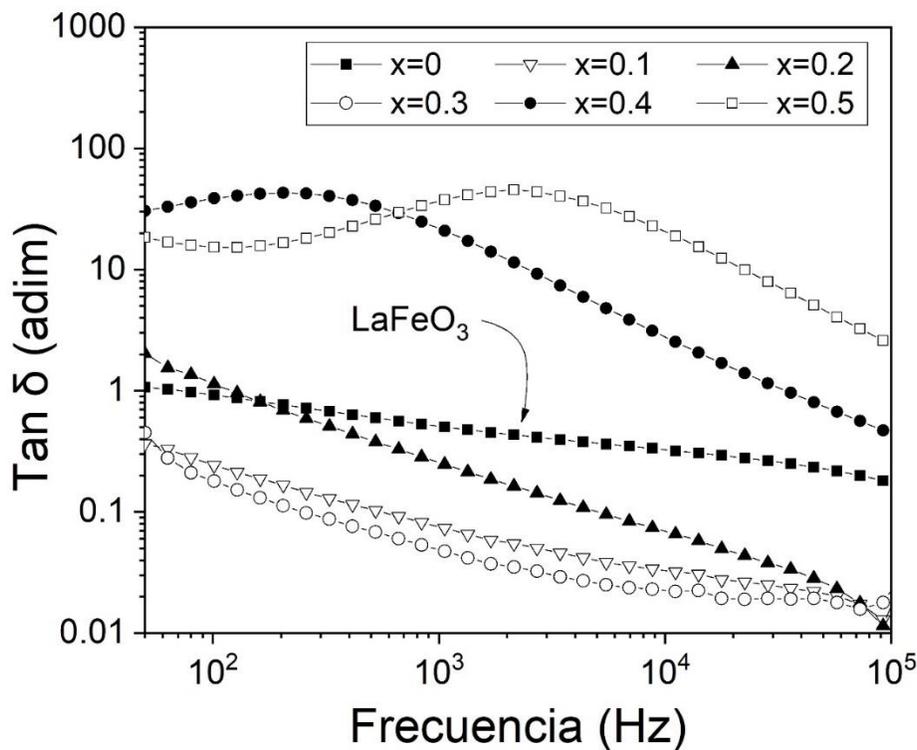


Figura 4.16 - Variación de  $\tan \delta$  con la frecuencia de pellets de LFO dopado con diferentes niveles de dopaje con cobalto: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h.

Realizar un ensayo para la determinación de la permitividad en función de la temperatura es crucial para entender cómo las propiedades dieléctricas de un material cambian bajo diferentes condiciones térmicas. Temperatura afecta la movilidad de los dipolos en el material. Un ensayo de permitividad puede revelar cómo estos dipolos se alinean o desalinean en función de la temperatura, proporcionando información sobre el comportamiento de polarización. En la Figura 4.17 se presenta la variación de la

permitividad en función de la frecuencia y la temperatura.

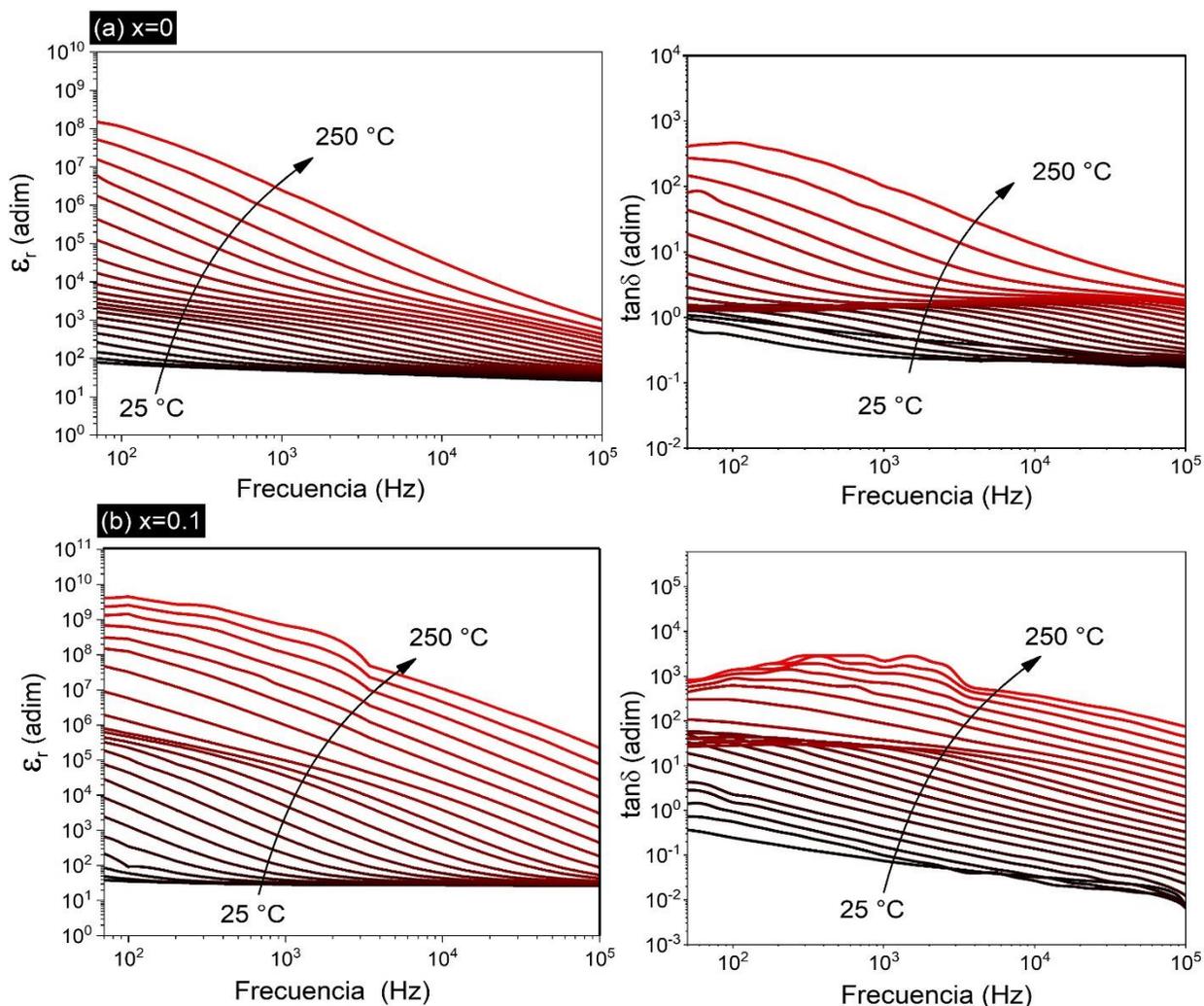


Figura 4. 17 - Variación de la permitividad relativa y  $\tan \delta$  con la frecuencia y la temperatura de pellets de LFO dopado con cobalto: 0.0 y 0.1 mol, sinterizados a 1200 °C durante 7 h.

La determinación del efecto de la temperatura sobre la permitividad relativa se realizó exclusivamente para la muestra sin dopar y para la muestra con dopaje de  $x=0.1$ . Para ambos casos se muestran que los valores de permitividad y las pérdidas dieléctricas aumentan con la temperatura. La permitividad de un material generalmente varía con la temperatura debido a cambios en la movilidad de los dipolos y los iones en su estructura. A bajas temperaturas, los dipolos tienen menor movilidad, lo que resulta en una menor polarización del material. Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta, los dipolos pueden orientarse más fácilmente en respuesta a un campo

eléctrico aplicado, incrementando la permitividad del material [4]. Las pérdidas dieléctricas, que representan la disipación de energía en forma de calor cuando un material está sometido a un campo eléctrico alterno, también tienden a aumentar con la temperatura. Esta disipación de energía se debe a varios factores como fenómenos de relajación donde los dipolos no pueden seguir el campo [3].

### **4.2.3 Propiedades ferroeléctricas.**

Para completar la caracterización del comportamiento de los materiales sinterizados, se realizó el análisis del comportamiento ferroeléctrico, para lo cual se determinaron las curvas de polarización eléctrica de los materiales, se muestran los resultados en las figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 y 4.23.

Las curvas de polarización eléctrica es una herramienta fundamental para estudiar y entender las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de un material. En esta sección se presentan y discuten las curvas de polarización obtenidas para la ferrita de lantano dopada y sin dopar. La polarización del material se ha evaluado en función del campo eléctrico aplicado aumentando conforme avanza el ensayo, así proporcionando una visión integral de sus propiedades ferroeléctricas.

En la figura 4.16 se muestran los ciclos de polarización para la muestra sin dopar. La curva muestra una forma ovalada, con una amplia separación entre el inicio y el fin de los ensayos, lo que indica una gran cantidad de pérdidas. Conforme se va incrementado el campo eléctrico, los ciclos comienzan a ensancharse.

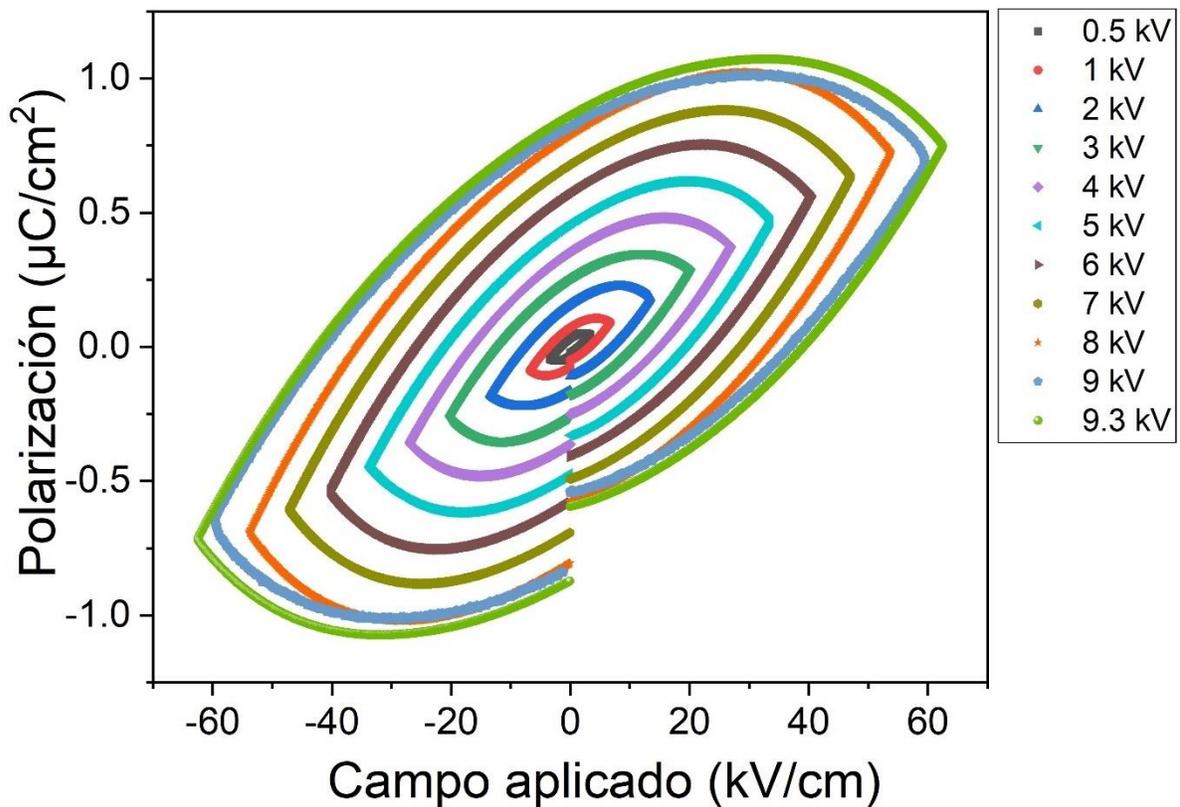


Figura 4. 18 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano sin dopar, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz.

La presencia de un agrandamiento del ciclo de histéresis cuando el campo es retirado indica que el material tiene polarización remanente, lo que significa que conserva una parte de su polarización incluso cuando el campo eléctrico se reduce a cero. La coercitividad, el campo eléctrico necesario para reducir la polarización a cero, se puede derivar del punto donde la curva cruza el eje Y. En este caso, la coercitividad es de aproximadamente 40 kV/cm para el campo aplicado más alto (9.3 kV), indicando una fuerte resistencia del material a la despolarización. La polarización remanente se observa en el valor donde la curva cruza el eje X cuando el campo eléctrico es cero. Este valor es de 0.8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Las curvas de polarización permiten analizar cómo diferentes dopantes afectan las propiedades eléctricas y ferroeléctricas del material, ayudando a optimizar su composición para aplicaciones específicas. En la figura 4.17 se muestra los ciclos de polarización para la muestra dopada con cobalto en composición  $x=0.1$

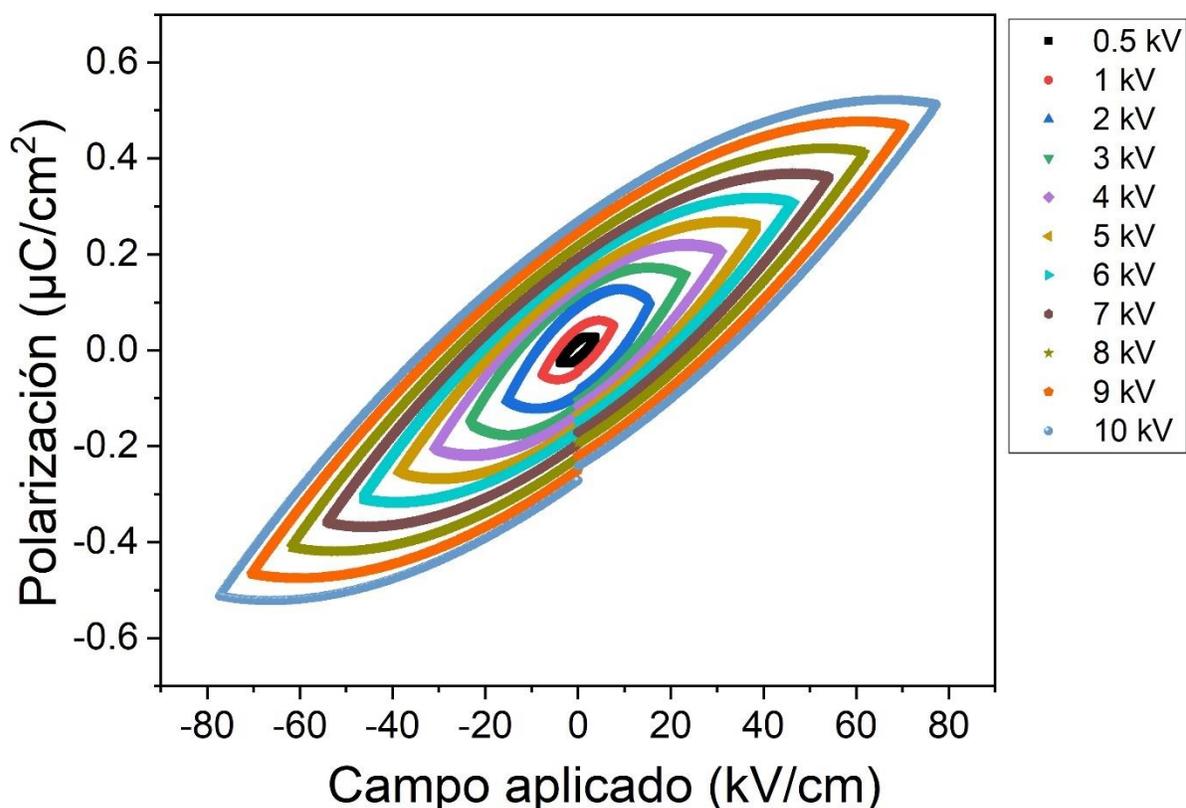


Figura 4. 19 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.1 mol de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz.

La curva de histéresis observada para la ferrita dopada con cobalto muestra una mayor amplitud en comparación con la ferrita sin dopar en comparación al campo eléctrico, ya que la ferrita dopada logra valores de análisis de 10 kV mientras que la ferrita sin dopar sólo llegó a un campo de 9.3 kV. Esto sugiere una mejora en las propiedades ferroeléctricas debido al dopaje con cobalto. Otro dato a considerar es el cambio en las formas de los ciclos, la cual nos describen cambios en su comportamiento. La coercitividad, es decir, el campo eléctrico necesario para reducir la polarización a cero,

es más alta en la ferrita sin dopar en comparación con la dopada con cobalto. Esto indica que la ferrita sin dopar tiene una mayor resistencia a la despolarización. La saturación de la polarización (Máximo punto de polarización posible) se alcanza a menores campos eléctricos en el material dopado, lo que sugiere una alineación más efectiva de los dipolos bajo la influencia del campo. Logrando una polarización de  $0.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Las curvas de polarización obtenidas demuestran que la ferrita de lantano dopada con cobalto conserva las propiedades ferroeléctricas con un cambio significativo en los valores de polarización remanente y coercitividad. Además, la mejora en la polarización y la reducción en las pérdidas energéticas debido al dopaje con cobalto indican que este material tiene la capacidad de poder ser utilizado como un material ferroeléctrico [4].

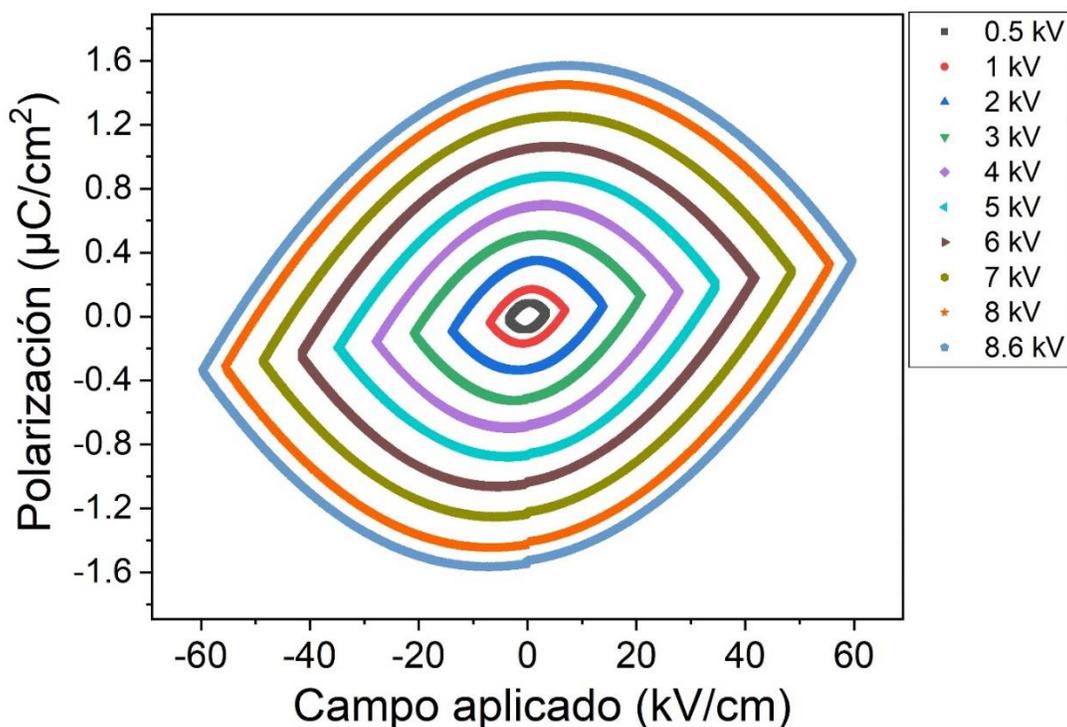


Figura 4. 20 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.2 mol de Co, sinterizados a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 7 h a 10 Hz.

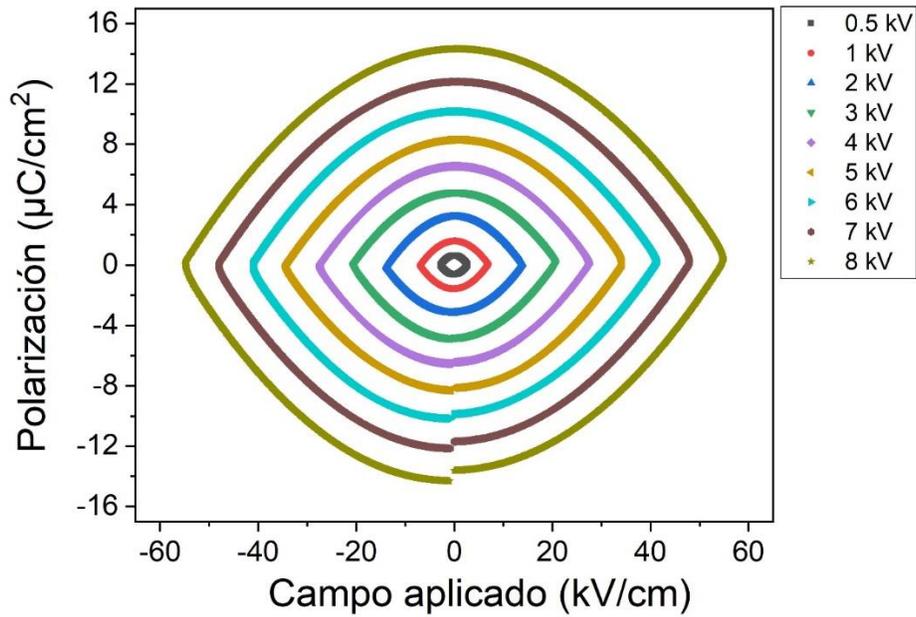


Figura 4. 21 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.3 mol de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz.

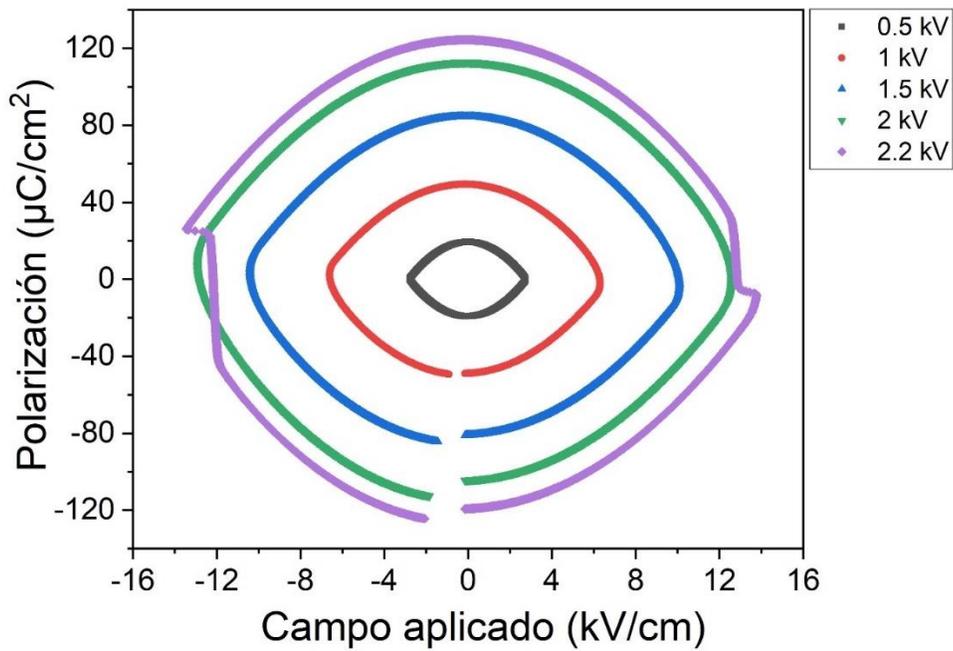


Figura 4. 22 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.4 mol de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz.

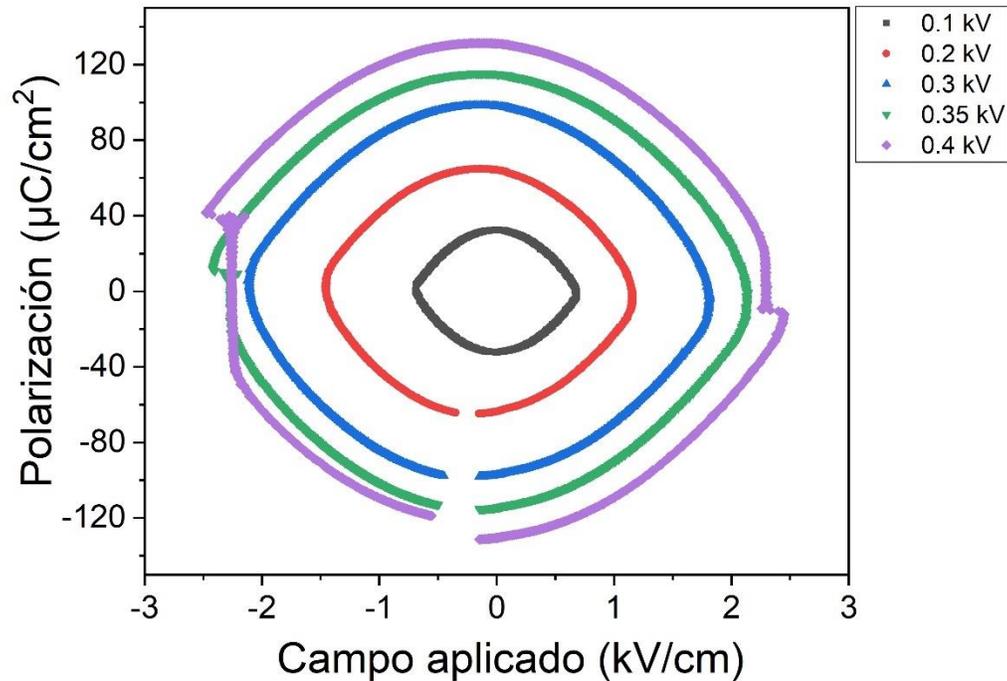


Figura 4. 23 - Curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con 0.5 mol de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 10 Hz.

Finalmente, en la Figura 4.24 se muestra un comparativo del comportamiento ferroeléctrico de todas las muestras, donde es más sencillo observar las diferencias de comportamiento observados. La figura 4.24.a muestra un orden ferroeléctrico débil, en comparación con la figura 4.24.b se muestra una reducción en la coercitividad y en su polarización con respecto a la muestra no dopada. Esta reducción puede atribuirse a mecanismos de compensación de cargas entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{Co}^{2+}$ , además de las distorsiones en la estructura cristalina.

Para el resto de composiciones, se ve que las curvas de polarización comienzan a hacerse más ovaladas. Una curva de histéresis más ovalada puede indicar una mayor dispersión en la respuesta del material, posiblemente debido a una mayor cantidad de vacancias y defectos. Esto puede afectar la eficiencia energética del material, ya que la energía es disipada. Además, se ve un incremento en la coercitividad lo que indica que se necesita un campo eléctrico más fuerte para despolarizar el material. Esto sugiere que el cobalto está aumentando la resistencia del material al cambio de polarización.

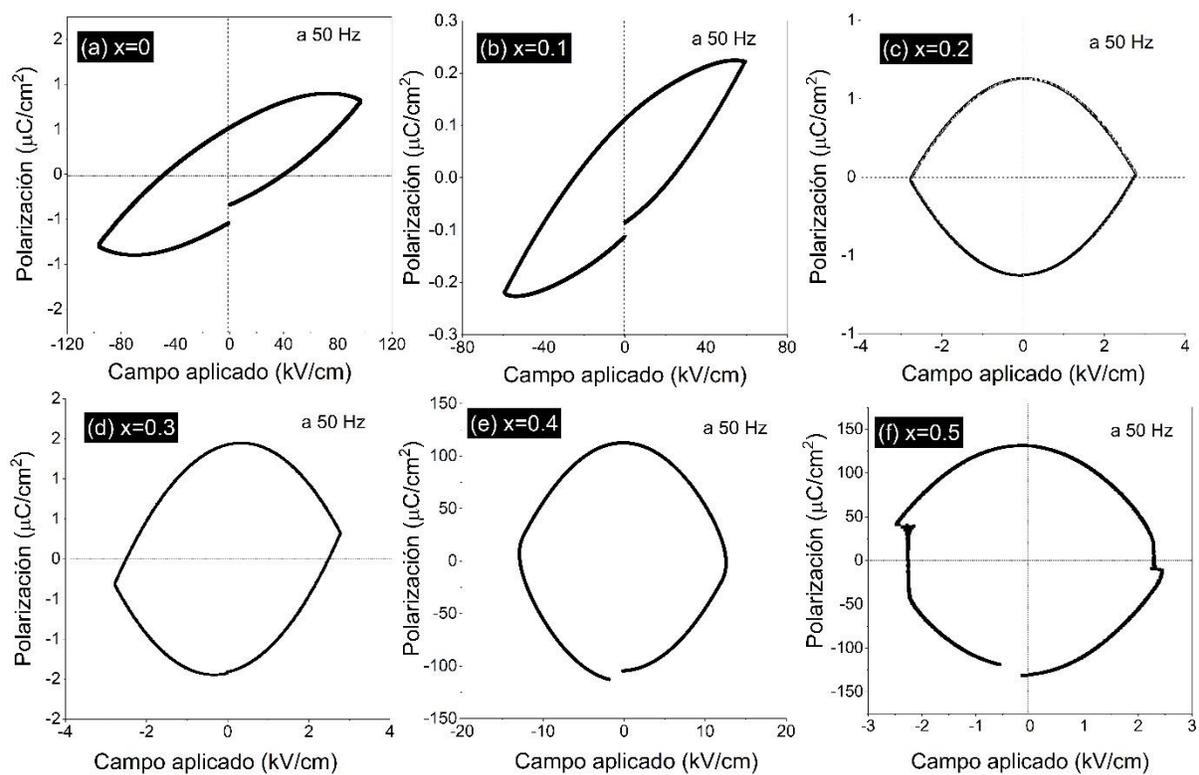


Figura 4. 24 - Comparativo entre las curvas de polarización eléctrica de pellets de ferrita de lantano con diferentes porcentajes de Co, sinterizados a 1200 °C durante 7 h a 50 Hz.

## Conclusiones

Se sintetizó exitosamente ferrita de Lantano ( $\text{LaFeO}_3$ ) sustituyendo posiciones de  $\text{Fe}^{3+}$  con cationes de  $\text{Co}^{2+}$  en un intervalo de concentración de  $0 \leq x \leq 0.5$  con incrementos de 0.1 mol, empleando un método de síntesis económico, versátil y sencillo, la molienda de alta energía durante 5 h, para posteriormente hacer compactación a 1500 MPa de los polvos y sinterización a 1200 °C durante 7 horas. La caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) evidenció que la ferrita de lantano, sin sustituciones catiónicas, presentó una estructura de tipo ortorrómbica y con un grupo espacial *Pnma*, sin la presencia de óxidos precursores o fase secundarias, característica que se mantienen con niveles de sustitución de cobalto por debajo de 0.3 mol. Para sustituciones iguales y mayores a 0.3 mol de cobalto, se confirmó la formación de una segunda fase cristalina, identificada como cobaltita de lantano ( $\text{LaCoO}_3$ ) con una estructura cristalina romboédrica y de grupo espacial *R-3c*. Además, se observó en los difractogramas que el aumento de la cantidad de cobalto en la estructura produce un desplazamiento del pico principal, localizado a 32° aproximadamente, hacia ángulos mayores, debido a que el hierro realiza un mecanismo de compensación de cargas para mantener la estabilidad química en la ferrita, realizando un cambio de carga de  $\text{Fe}^{3+}$  (0.64 Å) a  $\text{Fe}^{4+}$  (0.585 Å), lo que provoca una contracción de la celda cristalina debido a diferencia de radios iónicos. La determinación de los parámetros de red y porcentaje de fases se llevó a cabo mediante refinamiento Rietveld, confirmando la presencia de una fase para sustituciones menores a 0.3 mol de cobalto y de dos fases en concentraciones iguales o superiores a 0.3 mol de cobalto. Mediante el proceso de simulación con Vesta se confirmó un aumento en el ángulo Fe-O1-Fe, así como una reducción del ángulo Fe-O2-Fe y en las distancias de enlace (Fe-O1 y Fe-O2), atribuido a la sustitución de posiciones de  $\text{Fe}^{3+}$  con cationes de  $\text{Co}^{2+}$ , confirmando que el cobalto modifica la estructura cristalina del material induciendo con ello el mecanismo de Dzyaloshinskii-Moriya, mismo que modifica la estructura magnética del material. Empleando microscopía electrónica de barrido se constató que el cobalto incrementa el tamaño de grano de la ferrita de lantano y disminuye la porosidad, lo cual impacta en las propiedades magnéticas y eléctricas. Mediante análisis por espectroscopia de energía dispersiva, EDS, se confirmó que los materiales presentaron una distribución

de elementos químicos homogéneos corroborando que no hay pérdidas de cobalto durante la sinterización y que la cantidad de hierro se reduce a medida que el cobalto aumenta.

La caracterización magnética revela que las ferritas dopadas con cobalto presentan comportamiento ferromagnético con una magnetización específica ( $M_s$ ) de 1.212 emu/g a 18 kOe para la muestra con 0.1 mol de cobalto, concentración con el valor más alto de magnetización debido a la formación de interacciones de doble intercambio fomentadas por modificación de la estructura cristalina y al aumento de sustitución de cationes realizadas entre cationes de  $Fe^{3+}$  por cationes de  $Co^{2+}$  y  $Fe^{4+}$ . Por otra parte, el campo coercitivo comienza a incrementar conforme se va incrementando la cantidad de cobalto, debido a la pérdida de simetría de la estructura ortorrómbica y la formación de  $LaCoO_3$ , aspectos confirmados mediante DRX. Cuando la sustitución llega a 0.5 mol de cobalto, la ferrita vuelve a mostrar un comportamiento antiferromagnético, característico de esa composición.

Para la caracterización dieléctrica se analizó la permitividad relativa con respecto a la frecuencia. Los valores de permitividad relativa para las muestras con sustituciones iguales y menores a 0.3 mol de cobalto se ve una disminución de la permitividad relativa y que se mantiene constante durante el aumento de la frecuencia en comparación con la ferrita pura. Mientras que para las composiciones de 0.4 y 0.5 mol de cobalto presenta los valores más altos de permitividad junto con valores altos de tangente delta debido a la generación de portadores de carga. Para la caracterización dieléctrica en función de la temperatura se describe un incremento tanto en la permitividad como en las pérdidas dieléctricas al incremento de la temperatura, debido que al suministrarle calor a las muestras se facilita el transporte de cargas dentro del material, lo que le hace más difícil la retención de energía y la dispersión de la misma en forma de calor. Para la parte de conductividad, para concentraciones iguales y menores a 0,3 mol de Cobalto la conductividad aumenta a medida que la frecuencia incrementa, este comportamiento se debe a que frecuencias altas los portadores no tienen tiempo de interactuar con defectos en la estructura. Mientras que para las muestras en 0.4 y 0.5 mol de Cobalto muestran una tendencia constante durante todo el rango de frecuencia debido a las dos fases presentes, generando una mayor cantidad de defectos o vacancias que producen

un incremento de los portadores de carga, y por tanto, en la conductividad del material. Por último, de los ciclos de polarización eléctrica se observó que la coercitividad comienza a incrementar conforme se incrementa la cantidad de cobalto. La reducción de la coercitividad ferroeléctrica entre la muestra sin sustitución catiónica y la muestra 0.1 mol de Co se ve una reducción en el campo coercitivo debido a deformaciones de la estructura cristalina. Mientras que para concentraciones mayores a 0.1 se ve un ensanchamiento en la coercitividad de los ciclos debido al mecanismo de compensación de cargas el cual genera vacancias en la estructura, lo que facilita el transporte de cargas. Para las muestras 0.4 y 0.5 mol de cobalto las muestras presentan ciclos con formas circulares debido a las dos fases presentes y dado el carácter de conductor eléctrico de la cobaltita de lantano, su capacidad de polarización eléctrica se deteriora.

Con base en lo anterior se puede decir que la muestra con 0.1 mol de cobalto es la que muestra los valores más interesantes de esta investigación, debido a que muestra un comportamiento multiferroico al tener los valores más altos de magnetización específica en comparación con las demás muestras y una permitividad relativa que se mantiene constante durante todo el rango de frecuencia con bajas pérdidas dieléctricas, por lo que es un material que puede trabajar a temperatura ambiente sin la presencia de segundas fases y puede ser utilizados en áreas donde se requiere de un almacenamiento de energía

## Bibliografía

- [1] R. Kumar-Raji, T. Ramachandran, M. Muralidharan, R. Suriakarthick, M. Dhilip et. al. Twitching the inherent properties: the impact of transition metal Mn-doped on LaFeO<sub>3</sub>-based perovskite materials. *Journal of Mater Science: Materials in Electronics*. Vol. 32 (2021) 25528-25544 <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07018-7>
- [2]. R. Kumar-Raji, V. Kurapati, T. Ramachandran, M. Muralidharan, R. Suriakarthick, M. Dhilip, F. Hamed, Tweaking the red emission, magneto, and dielectrical properties of perovskite type-LaFeO<sub>3</sub> in the presence of Co substitution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Vol. 31 (2020) 7998-8014. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03340-8>
- [3]. M.A. Matin, M.N. Hossain, M.N. Rhaman, F.A. Mozahid, M.A. Ali, M.A. Hakim, M.F. Islam. Dielectric and optical properties of Ni-doped LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *SN Applied Sciences*, 1 (2019) 1479. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1453-9>
- [4] N. Bhakta, A. Mitra, A. Mallick, S. Sadhukhan, A. Bajorek, P.K. Chakrabarti, Rietveld analysis, enhanced magnetic, dielectric and ferroelectric properties of Gd<sup>3+</sup> and Ti<sup>4+</sup> co-doped LaFeO<sub>3</sub> multiferroic, *Materials Science and Engineering: B*. Vol. 264 (2021) 114810. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114810> .
- [5] L.I. Olivares-Lugo, F. Sánchez-De Jesús, O. Rosales-González, C.A. Cortés-Escobedo, A. Barba-Pingarrón, A.M. Bolarín-Miró, Evidence of magnetodielectric coupling in bismuth doped lanthanum ferrite obtained by high-energy ball milling, *Physica B: Condensed Matter*. Vol. 643 (2022) 414190. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414190> .
- [6] J.A. Euzébio-Paiva, P.C. Cajas-Daza, F.A. Rodrigues, J.F. Ortiz-Mosquera, C.R. Moreira-Da Silva, M. Montero-Muñoz, R.A. Muñoz-Meneses, Synthesis and electrical properties of strontium-doped lanthanum ferrite with perovskite-type structure. *Ceramics International*. Vol. 46 (2020) 18419-18427. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.212>
- [7]. Y. Janbutrach, S. Hunpratub, E. Swatsitang. Ferromagnetism and optical properties of La<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> nanopowders. *Nanoscale Research Letters*, 9 (2014)

498. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-498>
- [8]. R. Rameshkumar, T. Ramachandran, K. Natarayan, M. Muralidharan, F. Hamed, V. Kurapati, Fraction of Rare-Earth (Sm/Nd)-Lanthanum Ferrite-Based perovskite ferroelectric and magnetic nanopowders. *Journal of Electronic Materials*. Vol. 48 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-018-06897-7>.
- [9]. M. M. Arman, M. A. Ahmed, Effects of vacancy co-doping on the structure, magnetic and dielectric properties of LaFeO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles. *Applied Physics A*. Vol. 128 (2022) <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05623-9>
- [10]. Y. Ramírez-Rodríguez, A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, L. E. Hernández-Cruz, A. Barba-Pingarrón, Estructura cristalina y caracterización magnética de Na<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> obtenida mediante mecano-síntesis. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*. Vol. 3 (2016) <https://doi.org/10.29057/aactm.v3i3.9630>
- [11] A. Michaud. On the Electron Magnetic Moment “Anomaly”. *International Journal of Engineering Research and Development*. Vol. 7, (2013) 21-23 <http://ijerd.com/paper/vol7-issue3/E0703021025.pdf>
- [12] M. A. Carbonell, M. Flórez, E. Martínez, J. Álvarez, Aportaciones sobre el campo magnético: Historia e influencia en sistemas biológicos. Vol. 12 (2017) 143-159 <http://dx.doi.org/10.21676/23897864.2282>
- [13] C. Luna-Criado, R. Murillo-Ortiz, D. Castañeda-Rodríguez, E. D. Barriga Castro, R. Mendoza Reséndiz. Fenómenos magnéticos en nanopartículas de materiales antiferromagnéticos. *Revista materiales avanzados*. N° 39 (2023) 21-28 [https://revista.iim.unam.mx/index.php/materialesa\\_avanzados/article/view/6](https://revista.iim.unam.mx/index.php/materialesa_avanzados/article/view/6)
- [14] C. A. Moreno-Taboada, L. Y. Cruz Moreno, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés Escobedo, M. Ramírez-Cardona, A. M. Bolarín-Miró. Papel del Sr<sup>2+</sup> en las propiedades magnetocalóricas de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. Vol. 8 (2021) 1-4 <https://doi.org/10.29057/aactm.v8i8.7585>
- [15] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Sexta edición. ISBN: 978-607-481-620-4
- [16] R. Chang, W. College. *Química*. Séptima edición. ISBN: 970-10-3894-0
- [17] G. A. Pérez-Alcázar. *Imanes permanentes: características, aplicaciones y futuro*.

- Ciencias Físicas Vol. 40 (2016) 221-233 <http://dx.doi.org/10.18257/raccefyn.361>
- [18] P. M. Landeros Silva. Propiedades magnéticas de nanoestructuras con simetría cilíndrica (2007) <https://www.researchgate.net/publication/269710785>
- [19] J. M. D. Coey. Magnetism and magnetic materials. Cambrindge University Press. (2010) ISBN: 9780511845000
- [20] Propiedades estructurales y magnéticas de la aleación Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> obtenida por solidificación rápida - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Figura-23-a-Distribucion-de-la-magnetizacion-en-una-pared-de-Neel-y-una-pared-de-fig2\\_266446192](https://www.researchgate.net/figure/Figura-23-a-Distribucion-de-la-magnetizacion-en-una-pared-de-Neel-y-una-pared-de-fig2_266446192)
- [21] M. J. Roldán Herraiz. Nanohilos Magnéticos con Geometría Modulada: Simulaciones Micromagneticas y Medidas Experimentales. Universidad de Oviedo (2016) <https://www.researchgate.net/publication/308721304>
- [22] P. De Lózar-Mena. Mejora de la Coercitividad y Remanencia Magnética de las Aleaciones De Hierro Y Niquel. Departametnto de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte. Universidad de Sevilla (2016) <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/90968/fichero/TFG+Pablo+de+Lózar+Mena.pdf>
- [23]. Z. Zhang, F. Li, Y. Zheng, Highly sensitive resistive humidity sensor based on strontium-doped lanthanum ferrite nanofibers, Sensors and Actuators A: Physical. Vol. 358 (2023) 114435. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2023.114435>.
- [24] N. Saikia, R. Chakravarty, S. Bhattacharjee, R.L. Hota, R.K. Parida, B.N. Parida. Synthesis and characterization of Gd-doped LaFeO<sub>3</sub> for device application. Materials Science in Semiconductor Processing. Vol. 151 (2022) 106969. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106969>.
- [25] J. C. González, A. Ososrio, A. Bustamante. La suceptibilidad mangética en materiales superconductores. Revista de Investigación de Física. Vol. 12 (2009) 6-14 <https://doi.org/10.15381/rif.v12i02.8708>
- [26] P. Dager, J. C. Tróchez, E. Ortiz. Observación de la tempreatura de curie en el TGA y medida de la contribución magnética al calor específico del Níquel. Revista Colombiana de Física. Vol. 36 (2004) <https://www.researchgate.net/publication/258021828>

- [27] L. I. Olivares-Lugo, A. M. Bolarín-Miró, A. Martínez-Luévanos, M. Ramírez-Cardona, F. Sánchez-De Jesús. Multiferrocidad en LaFeO<sub>3</sub> sinterizada mediante molinada de alta energía. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*. Vol. 8 (2021) 20-24 <https://doi.org/10.29057/aactm.v8i8.7586>
- [28] Spaldin N.A. (2011) *Magnetic materials*, Cambridge University Press, 274
- [29] Getzlaff Mathias, (2006), *Fundamentals of Magnetism*, Springer Berlin, vol I, 388, <https://doi.org/10.1007/978-3-540-31152-2>
- [30] C. Elissalde, J. Ravez, *Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations*. *Journal of Material Chemistry*. Vol. 11(2001) 1957–1967. <https://doi.org/10.1039/B010117F>
- [31] A. Tiwari, P. Jain, O. Subohi, Dielectric and electrical properties of Barium and Nickel doped LaFeO<sub>3</sub>. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10 (2021) <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac2b3f>
- [32] L. Phor, V. Kumar. Structural, magnetic and dielectric properties of lanthanum substituted Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Ceramics International*. Vol. 45 (2019) 22972-22980 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.341>
- [33] D. Ortega González, Y. González Morales, P. Arzola Morris. Cálculo de la permitividad dieléctrica compleja de los materiales absorbentes con pérdidas. *Revista de Ingeniería Electrónica, Automática y Comunicaciones*. Vol. 39 (2018) 35-48 ISSN: 1815-5928 <http://scielo.sld.cu/pdf/eac/v39n1/eac04118.pdf>
- [34] E. E. Zalaya Ensayos Dieléctricos No Destructivos en Máquinas Rotativas de Media Tensión – Ensayos de tangente delta y capacidad. *Nova Miron S. A.* <https://www.novamiron.com.ar/Ensayo%20de%20tangente%20delta%20y%20capacidad.pdf>
- [35] C. Jesica-Anjeline, D. P. Mali, N. Lakshminarasimhan. High dielectric constant of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-LaFeO<sub>3</sub> nanocomposite: Interfacial conduction and dielectric loss. *Ceramics International*. Vol 47 (2021) 34278-34288 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.338>
- [36] X. J. Téllez-Tovar, J, C, Aguirre-Espinosa, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, A. M. Bolarín-Miró. Induction of ferromagnetism in multiferroic LaFeO<sub>3</sub> by doping with Ni<sup>2+</sup>. Vol. 35 (2024) 1406

<https://doi.org/10.1007/s10854-024-13170-7>

- [37] D. Treves, M. Eibschütz, P. Coppens, Dependence of superexchange interaction on  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$  linkage angle, *Physics Letters*, Vol. 18 (1965) 216-217. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(65\)90294-5](https://doi.org/10.1016/0031-9163(65)90294-5).
- [38] Y. Goto, T. Kitamura, T. Takada, S. Kachi. Phase diagram of the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* (1960) <https://doi.org/10.2497/jjspm.7.227>
- [39] I. González García, F. Sánchez-De Jesús, O. Rosales-González, C. A. Cortés-Escobedo, A. M. Bolarín-Miró. Comportamiento magnetocalórico en manganitas lantano-estrocio dopadas con cobalto. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*. Vol.10 (2022) 109-112: <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iEspecial7.9932>
- [40] A. Das, B. Kumar-Bestha, P. Bongurula, V. Gorige. Correlation between size, shape and magnetic anisotropy of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles. *Nanotechnology*. Vol.31 (2020) 33 s <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8fe8>
- [41] C. Srinivas, M. Deepty, S. A. V. Prasad, G. Prasad, E. Ranjith-Kumar, S. Singh-Meena, N. V. Seetala, D. D. Williams, D. L. Sastry. Study of structural, vibrational, elastic and magnetic properties of uniaxial anisotropic Ni-Zn nanoferrites in the context of cation distribution and magnetocrystalline anisotropy. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 873 (2021) 159748 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159748>
- [42]. M. Humayun, H. Ullah, M. Usman, A. Habibi-Yangjeh, A. Ali-Tahir, C. Wang, W. Luo, Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: Preparation, properties, and applications. *Journal of Energy Chemistry*. Vol. 66 (2022) 314-338. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.08.023>
- [43] K. Hernández-Vitola, R. Montenegro-Bula, M. Barrera-Vargas. Estudio preliminar de  $\text{LaFeO}_3$  tipo perovskita para ser utilizada como soporte de partículas metálicas de oro. *Revista de Investigaciones – Universidad de Quindío*. Vol. 24 (2013) 30-36 <https://ojs.uniquindio.edu.co/ojs/index.php/riuq/article/view/190>
- [44] O. Rosales-González, F. Sánchez-De Jesús, F. Pedro-García, C. A. Cortés-Escobedo, M. Ramírez-Cardona, A. M. Bolarín-Miró, Enhanced Multiferroic of

- YFeO<sub>3</sub> by doping with Bi<sup>3+</sup>, Materials (2019) <https://doi.org/10.3390/ma12132054>
- [45] Momma, K., Izumi, F.: VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. J. Appl. Cryst. 44,1272 (2011) <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [46] D. Triyono, U. Hanifah, H. Laysandra. Structural and optical properties of Mg-substituted LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by a sol-gel method. Results in Physics. Vol. 16 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.102995>
- [47] M. A. Ahmed, A. A. Azab, E. H. El-Khawas, Structural, magnetic and electrical properties of Bi doped LaFeO<sub>3</sub> nano-crystals, synthesized by auto-combustion method. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Vol. 26 (2015) <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3556-4>