



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**TESIS**

**INDUCCIÓN DEL ACOPLAMIENTO MAGNETOELÉCTRICO  
EN EL MULTIFERROICO  $\text{LaFeO}_3$ , MEDIANTE DOPAJE PARA  
SU MODULACIÓN Y CONTROL**

Para obtener el grado de

**Doctora en Ciencias de los Materiales**

PRESENTA

Lic. Ximena Jocelyn Téllez Tovar

Director de tesis:

Dr. Félix Sánchez De Jesús

Codirectora de tesis:

Dra. Ana María Bolarín Miró

Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, enero de 2026.



**Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**  
**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**  
*School of Engineering and Basic Sciences*

Mineral de la Reforma, Hgo., a 11 de diciembre de 2025

**Número de control:** ICBI-D/3213/2025

**Asunto:** Autorización de impresión.

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

El Comité Tutorial de la tesis titulada "Inducción del acoplamiento magnetoeléctrico en el multiferroico  $\text{LaFeO}_3$ , mediante dopaje para su modulación y control" realizado por la sustentante Ximena Jocelyn Téllez Tovar con número de cuenta 318299 perteneciente al programa del Doctorado en Ciencias de los Materiales (directo), 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 Bolrín Miró  
Codirectora

  
Dra. María Isabel Reyes Valderrama  
Titular

  
Dr. Omar Rosales González  
Suplente

  
Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI

GVR/IBO

"Amor, Orden y Progreso"

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, vergara@uaeh.edu.mx



2025



uaeh.edu.mx

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Materiales Particulados del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM) del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería (ICBI) perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), bajo la dirección del Dr. Félix Sánchez De Jesús y la Dra. Ana María Bolarín Miró, con el apoyo de la Dra. María Isabel Reyes Valderrama y del Dr. Omar Rosales González, miembros del comité tutorial.

El desarrollo de esta investigación fue posible gracias al apoyo económico de la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado, proporcionada por la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), con el número de beca 2021-000018-02NACF-13512, dentro del programa 000432 - Doctorado en Ciencias de los Materiales; así como al respaldo del proyecto del Fondo de Ciencia de Frontera titulado *“Inducción del acoplamiento magnetoeléctrico en multiferroicos impropios del tipo ferritas”* con la referencia CF-2023-G-76.

A las miradas que me recuerdan que la ciencia también se  
escribe con amor, quienes me enseñan cada día que la  
curiosidad y la alegría son motores poderosos para potenciar  
cualquier teoría. Este trabajo lleva impresa su fuerza,  
paciencia y su ternura...

...EKD

## **Agradecimientos**

Agradezco a mi familia por la paciencia, comprensión y fortaleza, que ha sido el motor que me impulsa a seguir adelante. Este trabajo es también fruto de su amor y la confianza que han depositado en mí.

A mi papá, Porfirio, por estar a mi lado con apoyo incondicional y confianza en mí, por recordarme siempre el porqué de mis objetivos, este logro también es tuyo porque cada paso ha sido seguro gracias a tu respaldo.

Agradezco a Evolet, Khloe y Dante, quienes han sido guardianes de mi capacidad de sorpresa, recordándome la importancia de la paciencia, el amor y la esperanza. Este trabajo también es para ustedes, porque cada esfuerzo y cada logro tiene como propósito ofrecerles un futuro mejor. Han sido mi mayor inspiración.

Agradezco a Daniel por la compañía en este camino, por alentarme a seguir y por estar presente en los momentos más importantes. Este logro también refleja tu esfuerzo y tu confianza, pues sin tu respaldo habría sido más difícil alcanzar esta meta.

A mi amigo Diego y a la señora Lilia por brindarme su protección, cariño y por procurar mi bienestar como solo ellos saben.

A mis primas Diana, Jacquelin y Paulina, por su cariño, compañía y apoyo. Gracias por estar presentes en los momentos más difíciles de mi vida y también en los más felices, por sus palabras de aliento, los abrazos, las risas y los bailes que fueron un curita para mi alma. Su cercanía y afecto han sido un sostén en este camino, por ello, este trabajo también les pertenece.

A mis tías Leticia, Adriana y María por sus palabras de aliento, sus gestos de generosidad y sus muestras de afecto que han fortalecido mi espíritu.

A mi abuela Ángela por ser un faro en mi vida siempre preocupándose porque no me saltara comidas y a mi abuelo Porfirio por su ejemplo de perseverancia que me deja como legado.

Agradezco a mis directores, Dr. Félix Sánchez De Jesús y Dra. Ana María Bolarín Miró por creer en mí y darme la oportunidad de aprender de ellos, por su guía, paciencia y dedicación a lo largo de este trayecto. Gracias por compartir conmigo su conocimiento y experiencia, por orientarme en cada etapa de investigación y por motivarme a alcanzar siempre un nivel más alto de rigor académico. Su acompañamiento ha sido fundamental para la culminación de este paso en mi vida y para mi formación como investigadora.

A mi comité tutorial, Dra. María Isabel Reyes Valderrama y Dr. Omar Rosales González, por sus observaciones, sugerencias y apoyo constante, que enriquecieron mi formación académica y fortalecieron la calidad de esta investigación.

A los doctores que me recibieron durante mis estancias académicas, por su generosidad de compartir su tiempo, conocimientos y experiencia, gracias por abrirme las puertas, por su orientación en el desarrollo de nuevas habilidades y por enriquecer mi formación profesional, Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo y Dr. Ricardo Menchaca Méndez, gracias.

A mis compañeros de laboratorio, a quienes con mayor certeza puedo llamar amigos, gracias por su apoyo, colaboración y amistad durante el desarrollo de este trabajo. Me llevo las risas, las pláticas, las convivencias y el cariño que transformaron cada frustración en oportunidad de aprendizaje y unión. Gracias por estar presentes tanto en los éxitos cotidianos como en las pruebas fallidas, siempre con la disposición de afrontarlas y encontrar soluciones. Yan, Ale, Luis, Julio, Chris, Fidel, Joel, gracias.

Finalmente, agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por formarme profesionalmente como Licenciada en Física y Tecnología Avanzada en el Área Académica de Matemáticas y Física y ahora por formarme como Doctora en Ciencias de los Materiales, con el apoyo financiero de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación.

## Resumen

Este trabajo de investigación se centra en la síntesis y caracterización de LFO ( $\text{LaFeO}_3$ ) con cobalto y níquel en sitios de hierro, con el propósito de inducir y modular el acoplamiento magnetodieléctrico a temperatura ambiente. Se prepararon muestras con concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}$  en un rango de 0.1 a 0.5 mol ( $\Delta x=0.1$ ) y con  $\text{Co}^{2+}$  en el rango de 0.025 a 0.1 mol ( $\Delta x=0.025$ ), mediante el método de síntesis molienda mecánica de alta energía asistido por tratamiento térmico de recocido. El análisis de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX) y refinamiento Rietveld confirmó la formación de una fase ortorrómbica única con grupo espacial  $\text{Pnma}$ , sin fases secundarias ni presencia de óxidos precursores, mientras que simulaciones estructurales revelaron distorsiones octaédricas progresivas asociadas a la sustitución y dopaje catiónico y, al procesamiento, particularmente al tratamiento térmico.

Las propiedades magnéticas caracterizadas mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) mostraron que la sustitución catiónica modifica el orden antiferromagnético de la ferrita, induciendo ferromagnetismo. En el caso del  $\text{Co}^{2+}$ , se obtuvo una magnetización específica máxima de 1.24 emu/g para  $x=0.075$ , mientras que el  $\text{Ni}^{2+}$ , por su parte, promovió un cambio hacia un ferromagnetismo débil, atribuido tanto a la inclinación octaédrica (IO), que corresponde a la rotación de las unidades octaédricas dentro de la estructura cristalina (octahedral tilting\* en inglés), como a la inclinación de espín (IE), fenómeno en el cual los espines se desvían ligeramente de la coparalelidad, adoptando un pequeño ángulo alrededor de su eje (spin canting\* en inglés), y a la frustración de la cicloide magnética, alcanzando una coercitividad máxima de 7565 Oe a 1200°C. El análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) evidenció un aumento en el tamaño de grano con cobalto y una densificación progresiva con níquel, correlacionada con mayor estabilidad de dominios y reducción de la microdeformación.

En cuanto a las propiedades dieléctricas, las ferritas dopadas con cobalto mostraron una disminución en la permitividad relativa y en el factor de disipación, atribuida a distorsiones locales de la red, mientras que las ferritas con níquel exhibieron comportamiento semiconductor con altos valores de permitividad conforme aumentaba la concentración, asociado a la presencia de oxígeno adsorbido y a la oxidación parcial de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{4+}$  confirmada por XPS. La espectroscopía de impedancia reveló la existencia de acoplamiento magnetodieléctrico en ambos sistemas, con un máximo para  $\text{Co}^{2+}$  en  $x=0.025$  (variación de

la permitividad entre 70 y 26 en el rango de 50-1000 Hz) y una modulación térmica óptima para Ni entre 900 y 1000°C, donde se equilibran el ancho de banda electrónico y la IO.

Los resultados confirman que la sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$  y el dopaje con  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{LaFeO}_3$  permite obtener materiales multiferroicos a temperatura ambiente, con propiedades magnéticas y dieléctricas modulables mediante la concentración de dopante y el tratamiento térmico. Estos hallazgos abren la posibilidad de ampliar el rango de aplicaciones tecnológicas de las ferritas de lantano como en el ámbito de los sensores con sensores magnetodieléctricos, que operen a temperatura ambiente, memorias multiferroicas con bajo consumo de energía y alta densidad, dispositivos de microondas y telecomunicaciones que deban tener la capacidad de ajustar la permeabilidad magnética y dieléctrica y en actuadores y transductores magnetoeléctricos, así como, podrían proporcionar las bases para el desarrollo de un modelo semiempírico que explique los mecanismos de coercitividad y acoplamiento magnetodieléctrico en estos sistemas.

## Abstract

This research focuses on the synthesis and characterization of lanthanum ferrite ( $\text{LaFeO}_3$ ) with cobalt and nickel at iron sites, with the purpose of inducing and modulating magnetodielectric coupling at room temperature. Samples were prepared with  $\text{Ni}^{2+}$  concentrations in the range of 0.1 to 0.5 mol ( $\Delta x=0.1$ ) and  $\text{Co}^{2+}$  in the range of 0.025 to 0.1 mol ( $\Delta x=0.025$ ), using the high-energy mechanical milling synthesis method assisted by thermal annealing treatment.

X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement analysis of the crystal structure confirmed the formation of a single orthorhombic phase with space group  $Pnma$ , without secondary phases or precursor oxides. Structural simulations revealed progressive octahedral distortions associated with cationic substitution and doping, as well as with processing, particularly heat treatment.

Magnetic properties characterized by vibrating sample magnetometry (VSM) showed that cationic substitution modifies the antiferromagnetic order of the ferrite, inducing ferromagnetism. In the case of  $\text{Co}^{2+}$ , a maximum specific magnetization of 1.24 emu/g was obtained for  $x=0.075$ , while  $\text{Ni}^{2+}$ , on the other hand, promoted a shift towards weak ferromagnetism attributed both to octahedral tilting (OT), which corresponds to the rotation of octahedral units within the crystal structure (octahedral tilting\*), as well as spin tilting (IE), a phenomenon in which the spins deviate slightly from coparallelism, adopting a small angle around their axis (spin canting\*), and magnetic cycloid frustration, reaching a maximum coercivity of 7565 Oe at 1200°C. Microstructural analysis using scanning electron microscopy (SEM) revealed an increase in grain size with cobalt and progressive densification with nickel, correlated with greater domain stability and a reduction in microstrain.

Regarding dielectric properties, cobalt-doped ferrites showed a decrease in relative permittivity and dissipation factor, attributed to local lattice distortions, while nickel-doped ferrites exhibited semiconductor behavior with high permittivity values as concentration increased, associated with the presence of adsorbed oxygen and the partial oxidation of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{4+}$ , confirmed by XPS. Impedance spectroscopy revealed the existence of magnetodielectric coupling in both systems, with a maximum for  $\text{Co}^{2+}$  at  $x=0.025$  (permittivity variation between 70 and 26 in the 50-1000 Hz range) and optimal thermal modulation for

Ni between 900 and 1000°C, where the electronic bandwidth and octahedral tilt are in equilibrium.

The results confirm that cationic substitution with  $\text{Ni}^{2+}$  and doping with  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{LaFeO}_3$  allows for the production of multiferroic materials at room temperature, with magnetic and dielectric properties that can be modulated by dopant concentration and heat treatment. These findings open the possibility of expanding the frange of technological applications for lanthanum ferrites and provide a basis for the development of a semi-empirical model that explains the mechanisms of coercivity and magnetodielectric coupling in these systems.

# Contenido

|                                                                   |      |
|-------------------------------------------------------------------|------|
| Índice de Figuras .....                                           | VIII |
| Índice de Tablas .....                                            | XI   |
| Introducción .....                                                | 1    |
| Capítulo I. Fundamentos.....                                      | 3    |
| 1.1 Antecedentes .....                                            | 3    |
| 1.2 Planteamiento del Problema .....                              | 7    |
| 1.3 Justificación .....                                           | 8    |
| 1.4 Objetivos.....                                                | 10   |
| 1.4.1 Objetivo General .....                                      | 10   |
| 1.4.2 Objetivos Específicos .....                                 | 10   |
| 1.5 Hipótesis.....                                                | 11   |
| 1.6 Alcances y limitaciones .....                                 | 12   |
| Capítulo II. Marco Teórico.....                                   | 14   |
| 2.1 Propiedades ferroicas .....                                   | 14   |
| 2.1.1 Ferroelectricidad.....                                      | 14   |
| 2.1.2 Antiferromagnetismo.....                                    | 16   |
| 2.1.2.1 Superintercambio .....                                    | 18   |
| 2.1.3 Ferromagnetismo .....                                       | 19   |
| 2.1.3.1 Interacciones de doble intercambio.....                   | 21   |
| 2.1.4 Ferroelasticidad .....                                      | 23   |
| 2.2 Desarrollo de los Materiales Multiferroicos en el tiempo..... | 24   |
| 2.3 Materiales Multiferroicos .....                               | 25   |
| 2.3.1 Materiales Multiferroicos Tipo I .....                      | 27   |
| 2.3.2 Materiales Multiferroicos Tipo II .....                     | 28   |
| 2.3 Ferrita de lantano.....                                       | 30   |
| 2.3.3 Métodos de síntesis.....                                    | 35   |
| 2.3.4 Molienda de alta energía.....                               | 35   |
| Capítulo III. Metodología Experimental .....                      | 39   |
| 3.1 Desarrollo experimental.....                                  | 39   |
| 3.2 Materiales precursores .....                                  | 43   |
| 3.2.1 Cálculos estequiométricos.....                              | 44   |
| 3.3 Equipos de síntesis .....                                     | 46   |

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.1 Molino de alta energía.....                                                    | 46  |
| 3.3.2 Prensa Hidráulica .....                                                        | 47  |
| 3.3.3 Horno de mufla tubular .....                                                   | 48  |
| 3.3.4 Horno eléctrico de mufla tubular .....                                         | 49  |
| 3.4 Caracterización .....                                                            | 49  |
| 3.4.1 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) .....                         | 49  |
| 3.4.2 Difracción de rayos X (DRX).....                                               | 51  |
| 3.4.3 Microscopía electrónica de barrido .....                                       | 52  |
| 3.4.4 Magnetometría de muestra vibrante (MMV) .....                                  | 53  |
| 3.4.4 Propiedades dieléctricas y eléctricas .....                                    | 54  |
| 3.4.5 Pruebas ferroeléctricas .....                                                  | 55  |
| 3.4.6 Acoplamiento magnetodieléctrico .....                                          | 56  |
| 3.5 Procedimientos .....                                                             | 57  |
| 3.5.1 Molienda de alta energía.....                                                  | 57  |
| 3.5.2 Preparación de compactos .....                                                 | 57  |
| 3.5.3 Tratamiento térmico .....                                                      | 57  |
| Capítulo IV. Resultados y Discusión.....                                             | 59  |
| 4.1 Sustitución catiónica con $\text{Ni}^{2+}$ .....                                 | 60  |
| 4.1.1 Evaluación de viabilidad de dopaje con níquel en $\text{LaFeO}_3$ (0-0.5)..... | 60  |
| 4.1.1.1 Análisis de Hume-Rothery .....                                               | 60  |
| 4.1.1.2 Análisis de sustitución catiónica .....                                      | 61  |
| 4.1.1.3 Hipótesis .....                                                              | 63  |
| 4.1.2 Composición química .....                                                      | 63  |
| 4.1.3 Estructura cristalina .....                                                    | 69  |
| 4.1.4 Morfología superficial .....                                                   | 74  |
| 4.1.5 Propiedades magnéticas .....                                                   | 76  |
| 4.1.6 Propiedades dieléctricas .....                                                 | 79  |
| 4.1.7 Propiedades eléctricas .....                                                   | 81  |
| 4.1.8 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ .....                             | 83  |
| 4.1.8.1 Estructura cristalina.....                                                   | 83  |
| 4.1.8.2 Morfología superficial .....                                                 | 89  |
| 4.1.8.3 Propiedades magnéticas.....                                                  | 92  |
| 4.1.8.4 Propiedades dieléctricas.....                                                | 101 |

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.8.5 Propiedades eléctricas.....                                                   | 104 |
| 4.1.9 Acoplamiento magnetodieléctrico .....                                           | 106 |
| 4.2 Dopaje catiónico con $\text{Co}^{2+}$ .....                                       | 108 |
| 4.2.1 Evaluación de viabilidad de dopaje con cobalto en $\text{LaFeO}_3$ (0-0.1)..... | 109 |
| 4.2.1.1 Análisis de Hume-Rothery .....                                                | 109 |
| 4.2.1.2 Análisis de sustitución catiónica .....                                       | 110 |
| 4.2.1.3 Hipótesis .....                                                               | 111 |
| 4.2.2 Estructura cristalina .....                                                     | 111 |
| 4.2.3 Morfología superficial .....                                                    | 115 |
| 4.2.4 Propiedades magnéticas .....                                                    | 116 |
| 4.2.5 Propiedades dieléctricas .....                                                  | 118 |
| 4.2.5.1 Polarización eléctrica.....                                                   | 123 |
| 4.2.6 Acoplamiento magnetodieléctrico .....                                           | 124 |
| Capítulo V. Conclusiones .....                                                        | 127 |
| 5.1 Conclusión $\text{Ni}^{2+}$ .....                                                 | 127 |
| 5.2 Conclusión $\text{Co}^{2+}$ .....                                                 | 129 |
| 5.3 Conclusión del proyecto de tesis .....                                            | 130 |
| Anexo A. Scripts utilizados en el procesamiento y ajuste de datos .....               | 132 |
| Ajuste polinomial de tercer grado.....                                                | 132 |
| Ajuste Cole-Cole .....                                                                | 135 |
| Modelo Stoner–Wohlfarth modificado .....                                              | 138 |
| Energía efectiva de anisotropía ( $E_{\text{eff}}$ ) .....                            | 141 |
| Modelo de energía de anisotropía con $K_1$ y $K_2$ .....                              | 142 |
| Ajuste de Nyquist .....                                                               | 143 |
| Anexo B. Productos Obtenidos .....                                                    | 147 |
| Producción científica .....                                                           | 147 |
| Difusión científica .....                                                             | 148 |
| Divulgación científica: .....                                                         | 149 |
| Referencias .....                                                                     | 151 |

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.1</b> Estructura tipo perovskita típica de materiales con fórmula $ABO_3$ .....                                                                                     | 3  |
| <b>Figura 2.1</b> Comportamiento ferroeléctrico .....                                                                                                                           | 14 |
| <b>Figura 2.2</b> Diagrama de materiales multiferroicos ( $LaFeO_3$ ).....                                                                                                      | 30 |
| <b>Figura 2.3</b> Orden antiferromagnético tipo G .....                                                                                                                         | 32 |
| <b>Figura 2.4</b> Tipos de esfuerzos presentes en la molienda.....                                                                                                              | 37 |
| <b>Figura 3.1</b> Diagrama de Metodología Experimental para la sustitución catiónica con $Ni^{2+}$ 40                                                                           |    |
| <b>Figura 3.2</b> Diagrama de flujo del procedimiento de síntesis y procesamiento para la sustitución catiónica con $Ni^{2+}$ .....                                             | 40 |
| <b>Figura 3.3</b> Polvos precursores en vial de acero.....                                                                                                                      | 41 |
| <b>Figura 3.4</b> Diagrama de Metodología Experimental para la sustitución catiónica con $Co^{2+}$ .....                                                                        | 42 |
| <b>Figura 3.5</b> Diagrama de flujo del procedimiento de síntesis y procesamiento para la sustitución catiónica con $Co^{2+}$ .....                                             | 42 |
| <b>Figura 3.6</b> Molino de alta energía SPEX 8000-D.....                                                                                                                       | 47 |
| <b>Figura 3.7</b> Prensa hidráulica ENERPAC IPE-5005 .....                                                                                                                      | 48 |
| <b>Figura 3.8</b> Horno de mufla tubular Thermolyne 21100.....                                                                                                                  | 49 |
| <b>Figura 3.9</b> Horno eléctrico tubular Lindberg/Blue .....                                                                                                                   | 49 |
| <b>Figura 3.10</b> Espectrómetro Thermo Scientific K- $\alpha$ para XPS .....                                                                                                   | 50 |
| <b>Figura 3.11</b> Difractómetro Bruker D-8 con radiación de cobre ( $Cu K\alpha$ , $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$ ) .....                                                      | 51 |
| <b>Figura 3.12</b> Sistema FEI Quanta FEG 250 .....                                                                                                                             | 52 |
| <b>Figura 3.13</b> Sistema HITACHI TM3030 .....                                                                                                                                 | 53 |
| <b>Figura 3.14</b> Magnetómetro de muestra vibrante MicroSense EV7.....                                                                                                         | 54 |
| <b>Figura 3.15</b> Medidor LCR Hioki Hi-Tester 3532-50 .....                                                                                                                    | 55 |
| <b>Figura 3.16</b> Sistema Premier II de Radiant Technologies .....                                                                                                             | 56 |
| <b>Figura 3.17</b> Rampa de calentamiento para la ferrita con níquel .....                                                                                                      | 58 |
| <b>Figura 3.18</b> Rampa de calentamiento para la ferrita con cobalto.....                                                                                                      | 58 |
| <b>Figura 4.1</b> Análisis de sustitución catiónica en la LFO con sustitución catiónica de $Ni^{2+}$ en sitios $Fe^{3+}$ . Mecanismo 1.....                                     | 62 |
| <b>Figura 4.2</b> Análisis de sustitución catiónica en la LFO con sustitución catiónica de $Ni^{2+}$ en sitios $Fe^{3+}$ . Mecanismo 2.....                                     | 62 |
| <b>Figura 4.3</b> <i>Inclinación de octaedros de oxígenos</i> .....                                                                                                             | 63 |
| <b>Figura 4.4</b> Espectros de XPS de polvos de $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ , $\Delta x = 0.1$ .....                                                            | 64 |
| <b>Figura 4.5</b> Espectro con deconvoluciones para el O1s.....                                                                                                                 | 66 |
| <b>Figura 4.6</b> a) Espectro elemental de Fe2p para composiciones $0 \leq x \leq 0.4$ y b) deconvoluciones para composición $x=0.3$ de Fe2p.....                               | 67 |
| <b>Figura 4.7</b> Espectro elemental de La3d para composiciones $0 \leq x \leq 0.4$ y b) deconvoluciones para composición $x=0.3$ de La3d.....                                  | 67 |
| <b>Figura 4.8</b> Difractogramas y refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de compactos sinterizados de $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ ..... | 69 |
| <b>Figura 4.9</b> Rotación primaria ( $\psi$ ) y ángulo de inclinación octaédrica ( $\phi$ ) en estructura $ABO_3$ .....                                                        | 73 |
| <b>Figura 4.10</b> Micrográficas MEB de compactos sinterizados $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x = 0.1$ .....                                             | 75 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.11</b> Análisis de porosidad en compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x = 0.1$ .....                                                                                                                             | 75  |
| <b>Figura 4.12</b> Ciclos de histéresis magnética de compactos sinterizados $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x = 0.1$ .....                                                                                                                       | 76  |
| <b>Figura 4.13</b> a) permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) y b) tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) dependientes de la frecuencia a temperatura ambiente de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x = 0.1$ .....        | 79  |
| <b>Figura 4.14</b> Esquema conceptual de los mecanismos de polarización dieléctrica en ferritas de lantano dopadas con $\text{Ni}^{2+}$ .....                                                                                                                                               | 81  |
| <b>Figura 4.15</b> Conductividad AC en función de la frecuencia de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x = 0.1$ .....                                                                                                      | 82  |
| <b>Figura 4.16</b> Difractogramas y refinamiento Rietveld de compactos sinterizados $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C .....                                                                                                                      | 84  |
| <b>Figura 4.17</b> Deformación de la estructura cristalina de compactos de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ sinterizadas a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C .....                                                                                                                  | 88  |
| <b>Figura 4.18</b> Micrografías de compactos de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C .....                                                                                                                                             | 90  |
| <b>Figura 4.19</b> Análisis de porosidad en compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C.....                                                                                                                                     | 91  |
| <b>Figura 4.20</b> Densidad de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C .....                                                                                                                                                 | 92  |
| <b>Figura 4.21</b> Ciclos de histéresis magnética de compactos de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C.....                                                                                                                            | 93  |
| <b>Figura 4.22</b> Fenómenos de pinning/despining en la red .....                                                                                                                                                                                                                           | 95  |
| <b>Figura 4.23</b> Ruptura local de momentos magnéticos.....                                                                                                                                                                                                                                | 97  |
| <b>Figura 4.24</b> Estimación del eje fácil del material.....                                                                                                                                                                                                                               | 98  |
| <b>Figura 4.25</b> a) Permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) y b) tangente de pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) a temperatura ambiente de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ a 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C .....                               | 102 |
| <b>Figura 4.26</b> a) Parte compleja del módulo ( $M''$ ) en función de la frecuencia y, b) diagrama de Nyquist (gráfico complejo de $Z''$ vs $Z'$ ) a temperatura ambiente de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C ..... | 103 |
| <b>Figura 4.27</b> Conductividad AC en función de la frecuencia de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C .....                                                                                                             | 104 |
| <b>Figura 4.28</b> a)–e) permitividad relativa dependiente del campo magnético a diversas frecuencias y, f) magnetocapacitancia de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C.....                                              | 107 |
| <b>Figura 4.29</b> Análisis de sustitución catiónica del mecanismo de compensación de carga con cobalto .....                                                                                                                                                                               | 110 |
| <b>Figura 4.30</b> Difractogramas y refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ .....                                                                                   | 112 |
| <b>Figura 4.31</b> Distribución del tamaño de grano y micrografías de la superficie de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ de compactos sinterizados con x variando de $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ .....                                                                  | 116 |
| <b>Figura 4.32</b> Ciclos de histéresis magnética de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con x variando de $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ a temperatura ambiente.....                                                                              | 117 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.33</b> a) Permitividad relativa dependiente de la frecuencia ( $\epsilon_r$ ) y b) tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ .....                                                                                         | 119 |
| <b>Figura 4.34</b> <i>Permitividad imaginaria dependiente de la frecuencia angular con ajustes Cole-Cole de compactos sinterizados de <math>\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3</math> con <math>0 \leq x \leq 0.1</math>, <math>\Delta x = 0.025</math> .....</i>                                                                                   | 121 |
| <b>Figura 4.35</b> a) Parte imaginaria del módulo ( $M''$ ) frente a la frecuencia y (b) Gráfico complejo de $Z''$ frente a $Z'$ (diagrama de Nyquist) a temperatura ambiente de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ .....                                                  | 122 |
| <b>Figura 4.36</b> Ciclos de histéresis de polarización-campo eléctrico de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ : a) 0.0, b) 0.025, c) 0.050, d) 0.075, e) 0.1 y f) valores de polarización máxima ( $P_{\max}$ ), polarización remanente ( $P_r$ ) y campo coercitivo ..... | 123 |
| <b>Figura 4.37</b> a)-e) permitividad relativa dependiente del campo magnético a varias frecuencias y, f) magnetocapacitancia de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ .....                                                                                                  | 126 |

## Índice de Tablas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 3.1</b> Reactivos precursores para síntesis de $\text{LaFe}_{1-x}(\text{Ni/Co})_x\text{O}_3$ .....                                                                                                                                                                                                                                          | 43  |
| <b>Tabla 3.2</b> Valores de masa de reactivos precursores para la síntesis de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .....                                                                                                                                                                                                                         | 46  |
| <b>Tabla 3.3</b> Valores de masa de reactivos precursores para la síntesis de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ...                                                                                                                                                                                                                           | 46  |
| <b>Tabla 4.1</b> Propiedades de $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Ni}^{2+}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 60  |
| <b>Tabla 4.2</b> Contenido elemental en muestras $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ , $\Delta x=0.1$ .....                                                                                                                                                                                                             | 68  |
| <b>Tabla 4.3</b> Datos cristalográficos obtenido mediante refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ .....                                                                                                                          | 70  |
| <b>Tabla 4.4</b> Ángulo de enlace Fe–O–Fe ( $\omega$ ), rotación primaria ( $\psi$ ), distancia de enlace Fe–O ( $d_{\text{Fe-O}}$ ), bandwidth electrónico (W) y ángulo de inclinación ( $\phi$ ) de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ .....                              | 72  |
| <b>Tabla 4.5</b> Porcentaje de porosidad de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x=0.1$ .....                                                                                                                                                                                        | 76  |
| <b>Tabla 4.6</b> Propiedades magnéticas de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$ , $\Delta x = 0.1$ , magnetización específica ( $M_s$ ), campo coercitivo ( $H_c$ ).....                                                                                                                       | 77  |
| <b>Tabla 4.7</b> Datos cristalográficos obtenido mediante refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ a 800, 900, 1000, 1100 y 1200° C. Parámetros de red, porcentaje de fase, tamaño de cristalito ( $D_m$ ), microdeformación ( $\mu_s$ ), $\chi^2$ y $R_{wp}$ .....    | 84  |
| <b>Tabla 4.8</b> Ángulos de enlace y longitudes de enlace obtenidos utilizando datos de simulación VESTA a partir de datos de refinamiento.....                                                                                                                                                                                                      | 86  |
| <b>Tabla 4.9</b> Ancho de banda en el eje z ( $W_{\text{Fe-O1-Fe}}$ ), ancho de banda en el eje x ( $W_{\text{Fe-O2-Fe}}$ ), distorsión estructural en el eje z ( $\phi_{\text{Fe-O1-Fe}}$ ) y distorsión estructural en el eje x ( $\phi_{\text{Fe-O2-Fe}}$ )...                                                                                    | 88  |
| <b>Tabla 4.10</b> Porcentaje de porosidad de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C.....                                                                                                                                                                                             | 91  |
| <b>Tabla 4.11</b> Parámetros magnéticos de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ .....                                                                                                                                                                                                                              | 94  |
| <b>Tabla 4.12</b> Energía efectiva de anisotropía ( $E_{\text{eff}}$ ) y constantes anisotrópicas ( $K_1$ y $K_2$ ) ajustadas para los compactos sinterizados $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ .....                                                                                                                                     | 99  |
| <b>Tabla 4.13</b> Propiedades de $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Co}^{2+}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 109 |
| <b>Tabla 4.14</b> Parámetros de celda, porcentaje de fase, tamaño de cristalito ( $D_m$ ), microdeformación ( $\mu_s$ ) y bondad de ajuste ( $\chi^2$ ) obtenidos del refinamiento de Rietveld de los patrones DRX de los compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ variando $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ ..... | 112 |
| <b>Tabla 4.15</b> Ángulos de enlace y longitudes de enlace de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ obtenidos mediante simulación VESTA a partir de DRX.....                                                                                                                                         | 113 |
| <b>Tabla 4.16</b> Ancho de banda (bandwidth) en el eje z ( $W_{\text{Fe-O1-Fe}}$ ), ancho de banda en el eje x ( $W_{\text{Fe-O2-Fe}}$ ), distorsión estructural en el eje z ( $\phi_{\text{Fe-O1-Fe}}$ ) y distorsión estructural en el eje x ( $\phi_{\text{Fe-O2-Fe}}$ ).....                                                                     | 114 |
| <b>Tabla 4.17</b> Parámetros magnéticos de compactos sinterizados de $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$ , $\Delta x = 0.025$ .....                                                                                                                                                                                     | 118 |
| <b>Tabla 4.18</b> Valores del parámetro $\alpha$ del ajuste Cole-Cole y el coeficiente de determinación $R^2$ para cada muestra .....                                                                                                                                                                                                                | 121 |

## Introducción

La sociedad avanza constantemente en distintos ámbitos, desde el deportivo, político, económico, hasta el cultural, ámbitos que comparten una misma necesidad: el desarrollo de tecnologías más eficientes, lo que es posible mediante el diseño e investigación de nuevos materiales.

La eficiencia de los materiales constituye un pilar fundamental en el desarrollo tecnológico moderno por razones clave como: i) la reducción del consumo energético: los dispositivos actuales como teléfonos, computadoras y sensores, por ejemplo, dependen de materiales que conduzcan electricidad, almacenen información o generen señales, por lo que materiales más eficientes permitirán realizar estas tareas con menor gasto energético, lo que es vital en un mundo que busca reducir su huella de carbono; ii) mayor rendimiento y durabilidad: la elección adecuada de materiales mejora la resistencia, velocidad y estabilidad de los sistemas tecnológicos, es decir, materiales inteligentes pueden adaptarse a condiciones cambiantes, lo que prolonga la vida útil de dispositivos; iii) miniaturización y multifuncionalidad: la demanda de dispositivos más pequeños y potentes requiere materiales que combinen múltiples propiedades en un solo componente expandiendo rangos de aplicaciones; iv) sostenibilidad y economía circular: materiales más eficientes permiten reducir el desperdicio, usar menos recursos naturales y facilitar el reciclaje, lo que es esencial para avanzar hacia una economía más verde y responsable; finalmente, v) innovación en sectores clave: los avances en materiales han permitido revoluciones tecnológicas, por ejemplo, nuevos compuestos han mejorado baterías, paneles solares, prótesis y dispositivos biomédicos. La búsqueda de materiales más eficientes no es sólo una cuestión científica, es una necesidad estratégica para enfrentar los retos energéticos, ambientales y tecnológicos del presente y el futuro. Es por ello, que las investigaciones para el diseño de materiales representan un paso hacia tecnologías más inteligentes y sostenibles.

Dicho lo anterior y en el marco de materiales multifuncionales, existe un tipo de materiales que se ha posicionado como candidato estratégico para aplicaciones potenciales de almacenamiento de información, sensores de distinta índole (gases, magnéticos, químicos, ópticos), actuadores y dispositivos espintrónicos, los materiales multiferroicos, que componen un área dinámica en la ciencia de materiales debido a su capacidad de integrar en una sola fase más de un orden ferroico. Dentro de los materiales multiferroicos se encuentra un subgrupo en el que estas propiedades no solo coexisten, sino que se

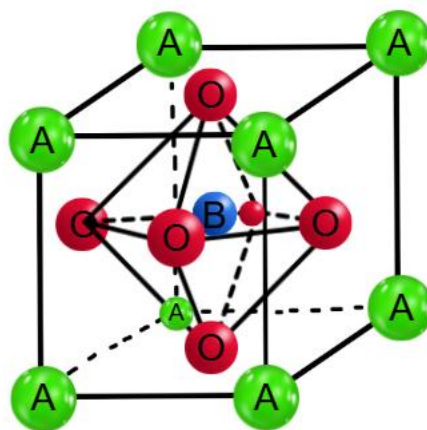
encuentran acopladas abriendo el potencial de controlar propiedades magnéticas mediante campos eléctricos y viceversa, incrementando la eficiencia y miniaturización de dispositivos electrónicos. Los materiales multiferroicos se han clasificado en propios, cuando la ferroicidad surge de mecanismos estructurales intrínsecos del material, e impropios, cuando la ferroicidad aparece como consecuencia de alguna transición o distorsión estructural [1]. Entre estos materiales destaca la ferrita de lantano,  $\text{LaFeO}_3$  (LFO), reconocida por ser multiferroico impropio a temperatura ambiente, por su estabilidad química y su estructura tipo perovskita que posibilita su modificación. Sin embargo, tiene una limitación que compromete las posibles aplicaciones tecnológicas de este material, su orden antiferromagnético (AFM) tipo G, por lo que se han explorado estrategias para modificarlo mediante distorsiones estructurales [2], generando interacciones ferromagnéticas FM, reducción de tamaño de partícula [3], entre otros. Una de las rutas que han sido exploradas para trabajar esta limitación es la sustitución y el dopaje catiónico al modificar interacciones magnéticas y generar rutas de acoplamiento magnetodieléctrico, que como se ha mencionado, abre un camino hacia el desarrollo de ferritas funcionales que actúen como alternativas sostenibles frente a la dependencia de tierras raras en materiales magnéticos. Por ello, esta investigación se centra en la inducción del acoplamiento magnetodieléctrico en la LFO mediante sustitución y dopaje catiónico, al evaluar la incorporación de iones de transición para modificar su estructura cristalina, su microestructura y sus propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas. El objetivo es correlacionar la evolución estructural y microestructural con la coercitividad y la respuesta dieléctrica, explicando el comportamiento resultante y generar conocimiento fundamental y aplicado que contribuya al diseño de materiales multiferroicos más eficientes, sostenibles y versátiles para aplicaciones tecnológicas de nueva generación.

# Capítulo I. Fundamentos

En este capítulo se presentan las motivaciones y el sustento para la realización de esta investigación, así como los objetivos generales y específicos que guían el desarrollo del trabajo. Asimismo, se define una ruta metodológica que permitirá validar las hipótesis planteadas y así alcanzar conclusiones sólidas sobre el comportamiento resultante del sistema analizado

## 1.1 Antecedentes

Las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de la LFO son debido a la estructura cristalina que posee, ortorrómbica de tipo perovskita, con fórmula general  $ABO_3$  (donde A es un elemento de tierras raras y B un metal de transición) como lo muestra la **Figura 1.1**. Pertenecen a una clase relevante de materiales ferromagnéticos débiles o antiferromagnéticos, dependiendo del sistema cristalino en el que se presenten, con interesantes propiedades magnéticas debido a su estructura, tales como la susceptibilidad, la excitación, la permeabilidad magnética o cualquier fenómeno que implique que una onda electromagnética se propague a través de un medio que ha sido alterado por la presencia de un campo magnético cuasiestático [4].



**Figura 1.1** Estructura tipo perovskita típica de materiales con fórmula  $ABO_3$

La LFO se ha sintetizado con éxito mediante molienda de alta energía a partir de mezclas estequiométricas de los precursores  $La_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ . Los primeros estudios son reportados por Cristobal *et al.* [5], los cuales indican que es posible sintetizar directamente la perovskita aplicando 12 h de molienda, y a su vez confirman que el proceso de síntesis induce el ferromagnetismo por las distorsiones estructurales que generan, específicamente por el canteo de los octaedros que rodean a los  $Fe^{3+}$ , responsables del magnetismo. Estos

mismos autores refieren que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  es un material muy higroscópico y que rápidamente se forma  $\text{La}(\text{OH})_3$ , el cual precisa de un tratamiento térmico por encima de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  para ser eliminado completamente, con lo cual, se eliminan las distorsiones estructurales y por lo tanto el ferromagnetismo inducido. Un estudio similar se llevó a cabo por Sorescu *et al.* [6], quienes sintetizaron LFO para su aplicación como fotocatalizador, empleando este mismo método, obteniendo partículas nanométricas a las cuales asocian comportamiento superparamagnético, lo cual describieron mediante técnica Mössbauer, pero no lo verificaron mediante la obtención del ciclo de histéresis magnético. Este trabajo de investigación es interesante ya que establece el mecanismo de reacción de los óxidos precursores para obtener la LFO mediante molienda de alta energía, el cual resumen en tres etapas: i) reducción de tamaño de partícula de los precursores, ii) Introducción de cationes de  $\text{La}^{3+}$  en la estructura del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y iii) transformación de la  $\text{Fe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_3$  en LFO. Estos autores sostienen que la formación de la perovskita pasa por la formación de un compuesto intermedio metaestable, que es la hematita dopada con  $\text{La}^{3+}$ . Estos estudios muestran la posibilidad de sintetizar LFO mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, sin embargo, estos estudios, no determinaron propiedades multiferroicas, tales como ferroelectricidad y ferromagnetismo, que serían de suma importancia para ampliar el rango de aplicaciones, así como comprender el mecanismo de interacciones entre los espines magnéticos.

Hay algunos estudios que han logrado inducir el ferromagnetismo mediante la reorientación de los espines magnéticos generados por la distorsión de la estructura, las cuales se inducen por una disminución de tamaño de partícula de la LFO [3,6], sin embargo, no se puede mantener el comportamiento para materiales en bulto, que es el interés de este trabajo de investigación, sólo es aplicable para dispositivo en películas delgadas, lo cual limita notablemente sus aplicaciones. Las nanopartículas de LFO exhiben una magnetización neta diferente de cero, debido a la presencia de una superficie no compensada donde quedan espines sin cancelar por falta de átomos vecinos [7,8]. Además, la configuración magnética de LFO también se puede alterar por la distorsión de las distancias inter-iónicas y los ángulos de enlace con la inclinación de los octaedros  $\text{FeO}_6$  alrededor de sus propios ejes, lo que inhibe el efecto AFM y mejora el momento magnético neto perpendicular al eje AFM [9,10]. Esto sugiere que las propiedades físicas de LFO podrían controlarse mediante la modulación de la estructura cristalina. Si se promueve una elevada respuesta ferromagnética (FM) en el sistema LFO tendría aplicaciones potenciales en espintrónica. De acuerdo con Qingrong *et al.* [11], controlando el enlace  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  y el

comportamiento de distorsión del ángulo de enlace  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$  basado en la estructura cristalina, es posible optimizar las propiedades magnéticas de los nanocristalitos de LFO, por lo tanto, las modificaciones estructurales son la base para modificar el comportamiento multiferroico en este material.

Una de las alternativas para modificar su estructura y las propiedades eléctricas y magnéticas de la LFO en bulto, es mediante el dopaje iónico o la sustitución parcial de posiciones A o B de las perovskitas, lo cual puede permitir: (i) modificar la estructura cristalina, estabilizando sistemas más fáciles de polarizar, tales como las estructuras romboédricas, o modificando la orientación de los espines, para evitar la cancelación completa e induciendo un ferromagnetismo débil [3,12,13], (ii) generar nuevas interacciones magnéticas debido a la modificación de la valencia para mantener la neutralidad iónica y, (iii) generar vacancias de oxígeno, que pueden generar cambios en todas las propiedades físicas del material.

Con base en los numerosos beneficios que pueden generarse mediante el dopaje catiónico, diferentes grupos de investigación están estudiando el dopaje de esta ferrita (LFO). Diferentes estudios sostienen que se ha observado que la sustitución parcial de átomos de  $\text{La}^{3+}$  por elementos como  $\text{Na}^+$  [2],  $\text{Zn}^{2+}$  [14],  $\text{Ce}^{4+}$  [9],  $\text{Gd}^{3+}$  [15] y  $\text{Al}^{3+}$  [16] suprime el orden AFM y mejora las propiedades FM de LFO, algunos por ser cationes magnéticos, como el  $\text{Gd}^{3+}$  y otros por la distorsión estructural que genera su presencia.

Bhakta *et al.* [17-19] han demostrado en estudios recientes que mediante un co-dopaje controlado con cationes de  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ , la concentración de iones  $\text{Fe}^{3+}$  puede disminuir, lo que también reduce las vacancias de oxígeno y, por lo tanto, las pérdidas por corriente de fuga se reducen, como resultado, se observan mejores propiedades ferroeléctricas, que, además, debido al reemplazo de, las propiedades magnéticas de la muestra co-dopada pueden mejorarse porque el momento magnético de iones libres de  $\text{Gd}^{3+}$  es  $\sim 7.94 \mu\text{B}$ , donde el ion La es de naturaleza diamagnética [20].

Recientemente, Regiana *et al.* [21] evaluaron el efecto del dopaje con Zn en la LFO, concluyendo que este provoca un incremento en la impedancia, una disminución en pérdidas dieléctricas y un incremento en la conductividad, lo que se asocia a la formación de vacancias por la sustitución heterovalente de  $\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$ .

En este mismo sentido, N. Apostolova *et al.* [3] enfocaron su investigación en el estudio del efecto del dopaje sobre las propiedades multiferroicas de nanopartículas de LFO,

demostrando que el momento magnético y la permitividad relativa incrementan con el dopaje con  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{3+}$ , mientras que disminuyen al dopar con  $\text{Ti}^{4+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ , y los resultados los atribuyen al tamaño del catión dopante, el cual resulta de mucha relevancia en la modificación estructural. Un aspecto muy interesante que destaca este grupo de investigación es que asocian un incremento en el acoplamiento magnetoeléctrico cuando se dopa con Mn, siendo el primer grupo que se introduce en este concepto de acoplamiento entre propiedades ferroicas en la LFO. No obstante, este estudio no hace referencia al efecto del cambio de valencia sobre las propiedades, específicamente sobre las pérdidas dieléctricas y conductividad, las cuales se deben ver muy afectadas por la creación de vacancias de oxígeno para compensar las cargas.

El dopaje con  $\text{Bi}^{3+}$  también se está investigando por algunos grupos, entre ellos, por Yao *et al.* [11], debido a que este catión tiene un par de electrones desapareados que podrían mejorar la polarización eléctrica. En este trabajo reportan la síntesis de nanopartículas dopadas mediante sol-gel y concluyen que el Bi produce una inclinación de los espines magnéticos, lo que justifica el comportamiento FM, sin embargo, deja dudas, puesto que es probable que el comportamiento se deba a que se trata de nanopartículas, por lo tanto, no se puede escalar a materiales en bulto.

Actualmente, también se estudia el efecto del co-dopaje con dos cationes, y ha demostrado mejorar propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, tales como los mostrados por estudios enfocados en la doble sustitución con Dy-Ti [22], Dy-Mn [23], Gd-Nb [17], Sr-Co [24] y Ca-Co [18].

Se ha estudiado la sustitución catiónica con cationes magnéticos como el  $\text{Ni}^{2+}$  como una estrategia para modificar el orden antiferromagnético de tipo G y explorar la inducción de ferromagnetismo. La sustitución parcial de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$  introduce diferencias en radios iónicos (0.69 Å vs. 0.645 Å) [25] y momentos magnéticos (2.8  $\mu\text{B}$  vs. 5.9  $\mu\text{B}$ ), lo que genera distorsiones estructurales en los octaedros  $\text{FeO}_6$  y favorece el tilting y canting de espines. Estos efectos reducen las interacciones de superintercambio antiferromagnético y promueven el doble intercambio ferromagnético. Por otro lado, la diferencia de valencia entre hierro y níquel (cargas 3+ vs. 2+) induce desequilibrios locales de carga que requieren mecanismos de compensación (como vacancias de oxígeno o una redistribución electrónica), los cuales modifican la polarización interna del material y consecuentemente, modifican las propiedades dieléctricas, es decir, la incorporación de  $\text{Ni}^{2+}$  también implica la generación de vacancias de oxígeno como mecanismo de compensación de carga, lo que

puede incrementar las pérdidas dieléctricas y la densidad de corriente de fuga. Estos estudios se han realizado por Kharton *et al.* [26] y Kiselev *et al.* [27] que informaron un aumento en la conductividad eléctrica atribuido a la semiconductividad de tipo p por la presencia de iones de Ni. Por otro lado, Cui *et al.* [28] demostraron la introducción de níquel en la estructura cristalina del LFO utilizando un método sol-gel modificado. Matin *et al.* [29] observaron en la LFO dopada con níquel un aumento en la permitividad relativa manteniendo bajas pérdidas dieléctricas.

Por otro lado, respecto al  $\text{Co}^{2+}$ , se ha informado que esta sustitución catiónica modifica el valor de inclinación y, en consecuencia, altera las interacciones de superintercambio (SE) antiferromagnéticas presentes. Goodenough *et al.* [31] estudiaron la distorsión octaédrica y encontraron que los sitios de esta coordinación en las perovskitas ortorrómbicas sesgan el orden de los espines de tal manera que permanecen confinados, razón por la cual predomina el ordenamiento antiferromagnético. En este sentido, Haryadi *et al.* [32] estudiaron el efecto del dopaje con una mezcla de cationes Gd-Co sobre la resistencia eléctrica para una posible aplicación en sensores de acetona.

Se ha encontrado que el  $\text{Co}^{2+}$  es un catión que puede actuar sustituyendo a los  $\text{Fe}^{3+}$  y que, en investigaciones previas [33] ha inducido un cambio en el ordenamiento del LFO de antiferromagnético (AFM) a ferromagnético débil (FM) debido a: i) la distorsión de la estructura cristalina atribuida a la diferencia en los radios iónicos; ii) la presencia de espines no compensados debido a los diferentes momentos magnéticos; iii) una inclinación en la coordinación octaédrica, que a su vez produce iv) una inclinación en la estructura magnética, causando frustración en la interacción Dzyaloshinskii–Moriya (DM); y v) la aparición de nuevas interacciones FM de doble intercambio (DE) entre  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+/4+}\text{-O-Fe}^{3+}$ . De igual manera, se encontró que a mayores concentraciones de  $\text{Co}^{2+}$ , aparece una fase secundaria de  $\text{LaCoO}_3$  a partir de una concentración de  $x=0.3$  mol, la cual disminuye los valores de magnetización y aumenta la coercitividad, atribuida a su grupo espacial  $R3\text{-c}$ , lo que a su vez, incrementa las pérdidas dieléctricas.

## 1. 2 Planteamiento del Problema

Los materiales multiferroicos destacados por exhibir más de un orden ferroico, representan una de las vías más prometedoras en el desarrollo de dispositivos funcionales avanzados, como es el caso de la LFO, que cuenta con un carácter multiferroico impropio. Sin embargo, esta misma naturaleza, debida a su antiferromagnetismo, limita su capacidad en aplicaciones tecnológicas emergentes como el almacenamiento de información, la

espintrónica y los sensores magnetoeléctricos. Debido a estudios previos como estrategias para modificar las propiedades multiferroicas de la LFO, se ha demostrado que la sustitución parcial y el dopaje catiónico en posiciones A o B modifican el orden magnético y la respuesta ferroeléctrica.

En este contexto, la elección de cobalto como elemento dopante y del níquel como sustituyente en la red de la LFO se fundamenta en su polivalencia electrónica y en la diferencia de radios iónicos respecto al  $\text{Fe}^{3+}$ . Estas características permitirán inducir distorsiones estructurales, generar nuevas interacciones de doble intercambio y favorecer el canting de espines mediante el mecanismo DM. Estos efectos se traducen en la posibilidad de transformar el orden antiferromagnético en ferromagnético y, simultáneamente, potenciar la polarización eléctrica impropia. Sin embargo, persiste la necesidad de comprender de manera sistemática los límites de solubilidad del  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  en la red de la LFO, así como las consecuencias de la coexistencia de fases secundarias (como  $\text{LaCoO}_3$  o  $\text{LaNiO}_3$ ) sobre las propiedades dieléctricas y magnetoeléctricas.

Por lo tanto, el problema central que aborda esta investigación consiste en determinar cómo la sustitución y dopaje controlado de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  en la LFO modifica la estructura cristalina, las interacciones magnéticas y las propiedades dieléctricas, y en qué medida estas transformaciones permiten superar las limitaciones impuestas por el orden antiferromagnético intrínseco del material. Resolver este problema es crucial para establecer criterios de diseño que orienten la optimización de ferritas dopadas como candidatos viables en aplicaciones multiferroicas de gran impacto.

### 1.3 Justificación

El estudio de los multiferroicos perdió su interés en los años 70's, debido a que las aplicaciones no justificaban su investigación, hasta que, en 2003, se descubrió una nueva clase de multiferroicos en los que el magnetismo y la ferroelectricidad no sólo coexisten, sino que el magnetismo puede controlar la ferroelectricidad, y viceversa, logrando un acoplamiento entre ambos órdenes, magnético y eléctrico en un único material. A partir de este descubrimiento y de su aplicación en novedosos dispositivos electrónicos, la investigación de estos materiales se ha enfocado en el estudio de multiferroicos acoplados magnetoeléctricamente a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, y de un modo particular, en multiferroicos de tipo II o impropios, cuya ferroelectricidad emerge como consecuencia directa del orden magnético del material, lo que permite su modulación.

La LFO presenta una estructura cristalina tipo perovskita. Este tipo de estructura y los materiales que la poseen posibilita un amplio rango de aplicaciones, tales como celdas de combustible, catalizadores y sensores de gas, entre otras, debido a sus propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas. Sin embargo, a pesar de estas ventajas, exhibe de manera natural un orden antiferromagnético y una simetría cristalina que limita la aparición de polarización ferroeléctrica. Es por ello que la motivación es, entonces, lograr un efecto de acoplamiento magnetodieléctrico en ferritas de lantano dopadas, sintetizadas mediante molienda de alta energía asistidas por tratamiento térmico, obteniendo compactos en bulto, para estudiar la estructura cristalina y magnética de los materiales sintetizados, además de las propiedades eléctricas y dieléctricas.

A pesar de que hay varios estudios centrados en ferritas de lantano dopadas con níquel y cobalto, existe una falta de información sobre el efecto de la sustitución y dopaje en el comportamiento magnético y eléctrico de la LFO en bulto, lo que podría ampliar el rango de aplicaciones tecnológicas. Además, se ha informado que la molienda de bolas de alta energía mejora la solubilidad sólida en ferritas similares y promueve altos niveles de tensión, que provocan microdeformaciones, que a su vez modifican la estructura magnética de la LFO [34].

Con base a lo mencionado anteriormente, este trabajo se centra en la inducción de ferromagnetismo en LFO antiferromagnética en bulto mediante sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$  y dopaje catiónico con  $\text{Co}^{2+}$  magnético utilizando molienda mecánica de alta energía. Además, se presenta un estudio sistemático del efecto de estos cationes como sustituyente en los sitios de  $\text{Fe}^{3+}$  sobre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas y dieléctricas. Adicionalmente, partiendo de la revisión bibliográfica e investigaciones realizadas previamente en el Laboratorio de Materiales Particulados de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, se propone una metodología experimental que permitirá la síntesis de LFO con sustitución parcial de  $\text{Ni}^{2+}$  y dopaje catiónico con  $\text{Co}^{2+}$  mediante molienda de alta energía asistida por tratamiento térmico caracterizando los materiales mediante Difracción de Rayos X (DRX), que permite el refinamiento de los patrones de difracción utilizando el método Rietveld, Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa (EDS), Espectroscopía de Impedancia mediante LCR, histéresis de Polarización Eléctrica (P-E) a temperatura ambiente y evaluaciones magnetodieléctricas con análisis de Espectroscopía de

Impedancia a diferentes campos magnéticos para analizar y evaluar propiedades como magnetización, coercitividad, morfología superficial, distorsión estructural y magnética, composición química, permitividad relativa, mecanismos de polarización, conductividad y acoplamiento magnetodieléctrico.

## 1.4 Objetivos

Se establece la finalidad del trabajo de investigación, así como, los resultados a alcanzar exponiendo primero el objetivo general que propone la meta principal del estudio orientando el problema planteado. Posteriormente, se detallan los objetivos específicos que describen metas concretas y alcanzables vinculadas con la metodología y análisis experimental.

### 1.4.1 Objetivo General

Modificar el orden magnético de la LFO de antiferromagnético a ferromagnético para inducir el acoplamiento entre los órdenes ferroicos resultantes (ferroeléctrico y ferromagnético), mediante sustitución y dopaje catiónico con iones metálicos como  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  con el fin de controlar y modular sus propiedades para ampliar su rango de aplicación mediante el método de síntesis de molienda mecánica de alta energía asistida por tratamiento térmico de recocido para obtener una fase ortorrómbica propia del material sin fases secundarias que exhiba un comportamiento multiferroico y microestructuras estables a temperatura ambiente para evaluar el efecto de los iones a diferentes concentraciones sobre las propiedades ferromagnéticas, ferroeléctricas y dieléctricas.

### 1.4.2 Objetivos Específicos

- Seleccionar, mediante el análisis teórico de la estructura cristalina, la estructura magnética y los efectos de la sustitución catiónica, los cationes metálicos más adecuados como dopantes en posiciones de  $\text{Fe}^{3+}$ , con el fin de modificar el comportamiento multiferroico de la ferrita.
- Sintetizar polvos de  $\text{LaFeO}_3$  pura y dopada con los elementos seleccionados, en el rango de 0.1 a 0.5 % mol para la sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$  y de 0.025 a 0.1 % mol para el dopaje catiónico con  $\text{Co}^{2+}$ , a partir de óxidos como precursores, mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.
- Evaluar los efectos de la concentración y el tipo de dopaje a través de la caracterización de la estructura cristalina de las ferritas sintetizadas, mediante DRX.

- Determinar la estructura cristalina, estudiar la morfología, la distribución de tamaño de grano de los polvos, así como su composición superficial y química.
- Determinar el comportamiento magnético, dieléctrico y eléctrico de las ferritas sintetizadas, mediante MMV y espectroscopía de impedancia para conocer el efecto del nivel y tipo de dopaje en estas propiedades físicas.
- Proponer un modelo que permita comprender el comportamiento magnético de la ferrita para usarlo posteriormente en otras investigaciones.
- Cuantificar el acoplamiento magnetodieléctrico en las ferritas sintetizadas, mediante la aplicación de campo magnético y el ensayo de espectroscopía de impedancia mediante LCR.

## 1.5 Hipótesis

Es posible sintetizar LFO integrando iones metálicos mediante molienda de alta energía y tratamiento térmico obteniendo una fase ortorrómbica pura. Este proceso inducirá distorsiones en la estructura cristalina y modificaciones en la configuración magnética repercutiendo en el comportamiento magnético, ferroeléctrico y dieléctrico con la posibilidad de su modulación y control abriendo la posibilidad de aplicaciones funcionales avanzadas.

En esta propuesta de investigación se comprobará, en primera instancia, que es viable inducir el orden ferromagnético en la LFO, mediante sustitución y dopaje aliovalente con cationes metálicos, como consecuencia de una distorsión en la estructura cristalina, para lo cual se aplicará el método de refinamiento Rietveld a los difractogramas de DRX, la que permitirá conocer los efectos de los cationes sobre los parámetros estructurales y los esfuerzos internos, correlacionándolos con los resultados de la caracterización magnética.

En segundo lugar, se demostrará que las interacciones magnéticas inducidas, en condiciones de temperatura ambiente y en bulto para la LFO, debido a los cationes aliovalentes son del tipo DM dado que mediante tilting estructural y canting magnético se producen modificaciones en la orientación de los momentos magnéticos lo cual será estudiado teórica y experimentalmente. La hipótesis planteada considera que el dopaje producirá una ligera inclinación de los momentos magnéticos debido a la distorsión o desviación respecto al eje c del hueco intersticial octaédrico  $\text{FeO}_6$ , la que producirá un momento resultante neto distinto de cero, a lo largo de la cicloide de espines que se forma por la estructura magnética del material en bulto.

Finalmente, y debido a que se trata de un multiferroico del tipo impropio, se espera que al inducir el orden ferromagnético se promueva el comportamiento ferroeléctrico, lo cual no es inicialmente esperado, ya que al cristalizar en una estructura centrosimétrica, como lo es la estructura ortorrómbica, lo hace no polarizable eléctricamente, sin embargo, no se descarta la posibilidad debido a que los cationes seleccionados distorsionarán la estructura y posiblemente en algunas configuraciones pueda desfavorecerse el arreglo centrosimétrico, al igual que se considera que el campo magnético aplicado en el material ferromagnético pueda desplazar los centros de carga y por lo tanto, inducir la polarización eléctrica y con ello un comportamiento magnetodieléctrico, aunque se considera que pueda ser débil.

## 1.6 Alcances y limitaciones

Los alcances de este trabajo de tesis se encuentran directamente relacionados con los objetivos planteados anteriormente. De manera general, se busca inducir el acoplamiento magnetodieléctrico en la LFO, un material que inicialmente no presenta polarización eléctrica y que además, exhibe un orden AFM, por lo que este trabajo pretende aportar evidencia experimental y análisis sistemático sobre la modificación de las propiedades ferroicas mediante estrategias de síntesis con sustitución y dopaje catiónico, contribuyendo al conocimiento fundamental en el área de materiales multiferroicos. Asimismo, los resultados obtenidos han sido y serán objeto de difusión y divulgación en foros académicos y revistas científicas de prestigio, privilegiando aquellas indizadas en el *Journal Citation Report (JCR)*, con el fin de garantizar su impacto y visibilidad en la comunidad científica internacional.

Como en toda investigación, fue previsible la existencia de limitaciones de diversa índole que, sin embargo, fueron trabajadas para su mínimo impacto en el trabajo de investigación.

En este caso se consideraron las siguientes:

- **Limitaciones en actividades académicas:** Durante los primeros semestres, la carga de materias al resultar demandante y requerir la atención principal, se preveía pudiera ocasionar retrasos en el inicio de las actividades experimentales. No obstante, se trabajó en conjunto con los asesores de esta investigación para que dichas actividades pudieran ser retomadas de forma completa y priorizada en semestres posteriores.
- **Limitaciones en recursos:** En determinados momentos no se disponía de acceso a equipos especializados, debido a mantenimiento de estos, falta de reactivos,

aditamentos, o por la ausencia temporal de ciertos instrumentos. Estas situaciones se trabajaron con apoyo de todo el grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Particulados, buscando soluciones que incluyeron desde soporte académico y de experiencia, hasta colaboración conjunta para la construcción de instrumentos, como lo fue la elaboración y programación de un horno tubular necesario para síntesis y caracterización de los materiales trabajados en el laboratorio. El dar solución a estas situaciones, permitía generar ajustes en la planificación experimental para evitar retrasos y continuar firme a los objetivos de cada trabajo de investigación propuesto.

- **Limitaciones en tiempo:** Se considera que la duración establecida para el programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales fue adecuada para el desarrollo de la propuesta. Sin embargo, la complejidad de los procesos de síntesis y caracterización requirió una gestión cuidadosa del tiempo para cumplir con los objetivos planteados.
- **Limitaciones en espacio o territorio:** No se presentó alguna restricción en este aspecto, dado que la infraestructura física de espacio permitió llevar a cabo las actividades experimentales como los estudios teóricos, la síntesis, la caracterización y el análisis de resultados.

## Capítulo II. Marco Teórico

A continuación, en el presente capítulo se desarrollan los conceptos fundamentales para entender las características que dan lugar a un comportamiento multiferroico.

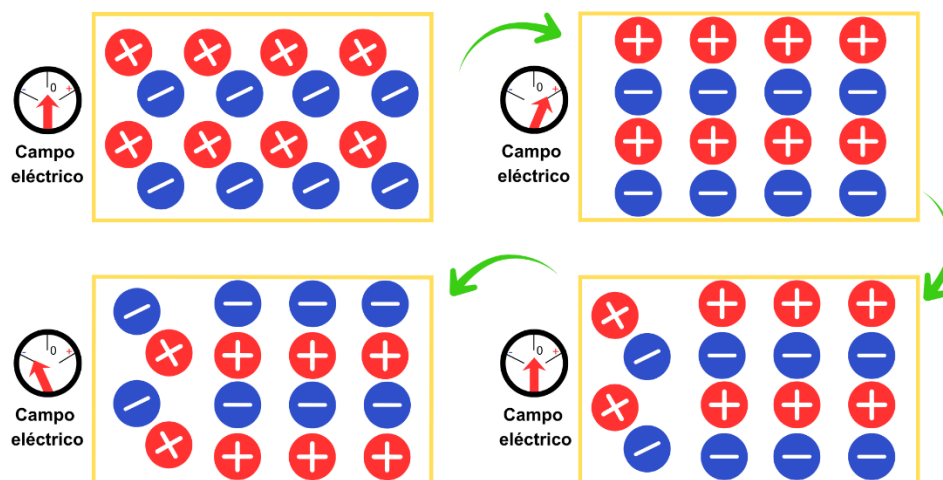
### 2.1 Propiedades ferroicas

En términos generales, son aquellas propiedades físicas que implican un ordenamiento espontáneo de una cantidad física por debajo de una temperatura crítica (temperatura de Curie o de ordenamiento) en un material y pueden ser conmutadas con la aplicación de un campo externo adecuado.

#### 2.1.1 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad es la existencia de un ordenamiento espontáneo de los momentos dipolares eléctricos (polarización eléctrica) que puede invertirse en respuesta a un campo eléctrico aplicado o campo coercitivo, este campo coercitivo es el valor necesario para reducir la polarización neta a cero debida a la compensación de polarizaciones positivas y negativas locales en un ciclo de histéresis [35]. A nivel macroscópico, el campo coercitivo puede variar en función de la composición, los esfuerzos y la microestructura de los granos que componen al material de estudio.

Un material se considera ferroeléctrico cuando mantiene una polarización incluso después de haber retirado un campo eléctrico aplicado. Este fenómeno se explica en función de la contribución de los dipolos permanentes, cuya orientación estable mantiene una polarización neta en el sistema (**Figura 2.1**).



**Figura 2.1** Comportamiento ferroeléctrico

El origen de la ferroelectricidad surge en la pérdida de centrosimetría dentro de la estructura cristalina de ciertos materiales. En un cristal centrosimétrico, es decir, aquel que posee un centro de inversión, de modo que para cada punto  $(x,y,z)$  existe un punto equivalente  $(-x,-y,-z)$  cualquier desplazamiento de las cargas positivas se ve compensado por un desplazamiento equivalente de las cargas negativas en dirección opuesta, lo que resulta en la cancelación de la polarización neta. Sin embargo, en un cristal no centrosimétrico, dicha compensación deja de ser posible, ya que los iones pueden desplazarse de manera desigual, desbalance que genera la formación de un dipolo eléctrico permanente, responsable de la polarización espontánea característica de los materiales ferroeléctricos.

Ahora bien, se ha mencionado que la ferroelectricidad es la existencia de una polarización espontánea reversible bajo un campo eléctrico aplicado, por lo que entonces se infiere lo siguiente: los átomos deben moverse de su posición de equilibrio de forma no simétrica y esa asimetría solo ocurre en cristales no centrosimétricos. Razón por la cual, de los 32 grupos puntuales cristalográficos que hay, 21 son no centrosimétricos, de los cuales, a su vez, 10 permiten ferroelectricidad dado que también deben poseer polaridad, es decir, que los dipolos que se alineen sean reversibles. Es por lo anterior, que la ferroelectricidad puede ser inducida mediante la modificación de estructuras originalmente centrosimétricas. Este fenómeno se explica por la interacción entre las fuerzas electrónicas y estructurales presentes en el material, particularmente a través del efecto Jahn-Teller. Dicho efecto se relaciona con la pérdida de degeneración en los orbitales  $d$  ocasionada por una distorsión geométrica, la cual ocurre cuando la distribución de electrones en los orbitales no es simétrica. Como resultado, se rompe la centrosimetría de la red cristalina, permitiendo el desplazamiento desigual de los iones y la formación de dipolos eléctricos permanentes. Este mecanismo no solo da origen a la ferroelectricidad, sino que también contribuye a la estabilización de la fase polar característica de estos materiales [36].

El efecto Jahn-Teller se divide en dos tipos: de primer orden y de segundo orden. El primero se da cuando un sistema molecular o cristalino presenta un estado electrónico degenerado, mismo que se rompe con una distorsión geométrica espontánea que reduce la simetría y estabiliza el sistema, como los octaedros con iones de transición con configuraciones  $d^9$ , como el  $\text{Cu}^{2+}$ . Por otro lado, el de segundo orden ocurre cuando el estado electrónico fundamental no es degenerado, sin embargo, en energía se encuentra cercano a estados excitados degenerados, toma parte el acoplamiento vibrónico o Jahn-Teller generalizado, que es la interacción entre movimientos vibracionales de la red y los estados electrónicos

de los iones o moléculas que componen el material, un ejemplo de este tipo de efecto se da en el  $\text{BaTiO}_3$ , en los iones  $\text{Ti}^{4+}$  con  $d^0$ , en estos no hay degeneración en el estado fundamental, pero las vibraciones del octaedro acoplan con estados excitados cercanos, es decir, el catión se desplaza del centro dando lugar a la polarización.

Cheong y Mostov [37] proponen una clasificación de los materiales ferroeléctricos en dos tipos principales: ferroeléctricos propios y ferroeléctricos impropios, según el origen de la distorsión que rompe la simetría de su estructura cristalina original [38].

En los ferroeléctricos propios, la polarización se debe al enlace entre un ion metálico con configuración electrónica  $3d^0$  y un anión. Este mecanismo requiere incluir un factor adicional para la polarización, lo que se resuelve mediante la formación de enlaces covalentes fuertes con oxígeno. En consecuencia, se produce una ausencia de magnetización asociada al estado  $d^0$ , lo que implica que los ferroeléctricos tradicionales no pueden presentar simultáneamente propiedades multiferroicas [39,40]. No obstante, existen casos en los que la pérdida de centrosimetría en la estructura cristalina permite que los iones ubicados en determinados sitios, como en la posición A de una perovskita, generen un comportamiento ferroeléctrico, mientras que los iones metálicos en la posición B aportan propiedades magnéticas, combinación que posibilita la coexistencia de ambos fenómenos en una misma estructura. Por su parte, los ferroeléctricos impropios, son aquellos que presentan un origen distinto de la polarización, es decir, no surge de un mecanismo convencional de desplazamiento iónico como en los propios, sino es una consecuencia de otro orden fundamental presente en el material, como la ferroelectricidad geométrica, resultado de transiciones estructurales, la ferroelectricidad electrónica, relacionada con el ordenamiento de la carga y la ferroelectricidad magnética, que es aquella que se relaciona o depende del orden magnético [40].

### 2.1.2 Antiferromagnetismo

El antiferromagnetismo constituye un orden magnético caracterizado por la alineación antiparalela de momentos magnéticos en la red cristalina, de modo que la magnetización macroscópica se cancela, propuesto por Louis Néel en 1936 que introdujo el concepto de subredes magnéticas con alineación antiparalela.

Este fenómeno, tiene su origen en las interacciones de superintercambio entre iones de transición a través de oxígenos u otros aniones, y se manifiesta típicamente en óxidos con orbitales  $d$  parcialmente ocupados, como  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{FeO}$ . En estos sistemas, la transición

hacia el estado antiferromagnético ocurre a una temperatura crítica denominada temperatura de Néel ( $T_N$ ), por debajo de la cual los espines se ordenan de manera compensada [39].

Tomando de ejemplo el caso del FeO, los iones  $\text{Fe}^{2+}$  ocupan posiciones octaédricas con el oxígeno, el mismo que al alcanzar su temperatura de Néel ( $-75.15^\circ\text{C}$ ) sufre una distorsión trigonal de la red, de donde se ha tomado evidencia del acoplamiento entre magnetismo y estructura cristalina.

El antiferromagnetismo puede adoptar configuraciones complejas, ondas sinusoidales de densidad de espín, espirales helicoidales o estructuras colineales alternantes, que tienen gran importancia en la ferroelectricidad [41].

Desde el punto de vista microscópico, el antiferromagnetismo surge como consecuencia de una interacción de intercambio entre espines electrónicos, que favorece la orientación antiparalela para minimizar la energía del sistema. Esta interacción depende de la geometría cristalina, la ocupación orbital y la superposición de funciones de onda entre átomos vecinos.

Entre las propiedades físicas más relevantes se encuentran:

- Susceptibilidad magnética: aumenta con la temperatura hasta alcanzar la  $T_N$ , y luego disminuye abruptamente.
- Ausencia de histéresis: no presenta bucles de histéresis como los ferromagnéticos, lo que implica una respuesta reversible al campo externo.
- Sensibilidad controlada al campo magnético: aunque la magnetización neta es cero, puede inducirse una respuesta en campos intensos o mediante acoplamientos indirectos.

En el ámbito tecnológico, el antiferromagnetismo tiene aplicaciones en espintrónica: permitiendo manipular el espín sin generar campos magnéticos externos, reduciendo interferencias y mejorando la eficiencia energética; en materiales multiferroicos: muchos multiferroicos presentan un orden antiferromagnético, facilitando el acoplamiento entre magnetismo y ferroelectricidad; y en sensores y memorias magnéticas: se emplean como capas de referencia en dispositivos de magnetorresistencia gigante (GMR) y en tecnologías de almacenamiento avanzado.

### 2.1.2.1 Superintercambio

Es un mecanismo de interacción magnética presente en óxidos de transición con estructura perovskita y otros materiales donde los iones metálicos están separados por ligandos (como oxígenos), es decir, es una interacción indirecta entre espines de iones metálicos mediante los orbitales de un oxígeno que se encuentra entre ellos y explica el porqué del antiferromagnetismo y en ocasiones del ferromagnetismo. De este modo, el superintercambio es un tipo de interacción de intercambio que ocurre a través de un átomo intermediario que, a diferencia del intercambio directo, donde interactúan dos iones metálicos, en el superintercambio, los orbitales  $d$  de los metales interactúan mediante los orbitales  $p$  del oxígeno.

Si se consideran dos cationes de transición (M:  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) separados por un oxígeno, los orbitales  $d$  de los metales no se solapan de manera directa, pero sí con los orbitales  $p$  del oxígeno, por lo que se lleva a cabo una transferencia virtual de electrones entre los orbitales  $d$  y los  $p$  mencionados generando un acoplamiento de espines. Como resultado, existen dos opciones:

1. Antiferromagnetismo: los espines resultan antiparalelos si los orbitales están semi llenos.
2. Ferromagnetismo: si los espines resultan paralelos. Se da cuando un orbital está vacío o lleno y el otro semi lleno.

Se plantearon factores clave en unas reglas que formalizan estas interacciones, las llamadas Reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA), que predicen el signo del acoplamiento (ferro o antiferro) dependiendo de la ocupación orbital y el ángulo M-O-M:

- Ángulo M-O-M:
  - $180^\circ$ : superintercambio fuerte y orden antiferromagnético con orbitales semi llenos.
  - $90^\circ$ : favorece el ferromagnetismo, pero depende de la ocupación orbital.
- Ocupación orbital: depende de si los orbitales  $d$  están llenos, vacíos o semi llenos.
- Hibridación: M-3d/O-2p: Cuanto mayor es la mezcla covalente, más intenso es el acoplamiento.
- Distancia M-O: tiene influencia en la intensidad del superintercambio.
- Bandwidth (W), rango de frecuencias o energía dentro del cual las interacciones de superintercambio son efectivas, es un indicador del solapamiento de los orbitales,

indicando en qué parámetros electrónicos puede darse una interacción de intercambio:

- Si  $W$  es pequeño, los electrones permanecen localizados y el superintercambio favorece el antiferromagnetismo.
- Si  $W$  es grande, los electrones se vuelven itinerantes y pueden aparecer estados metálicos o ferromagnéticos

De esta manera, se da el tipo de orden magnético, en ejemplos específicos:

- $\text{LaFeO}_3$ : antiferromagnetismo tipo G debido al superintercambio  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$
- $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ : antiferromagnetos clásicos explicados por superintercambio.
- $\text{LaMnO}_3$ : combina superintercambio con distorsiones Jahn-Teller, generando orden orbital y antiferromagnetismo.
- $\text{BiFeO}_3$ : multiferroico donde el superintercambio estabiliza el orden antiferromagnético.

La comprensión de este concepto es esencial porque permite explicar el antiferromagnetismo [31].

### 2.1.3 Ferromagnetismo

El ferromagnetismo es un orden magnético dentro de la física del estado sólido.

Un orden magnético refiere al ordenamiento espontáneo de momentos magnéticos de espín y orbital, usualmente presentes en iones con electrones localizados en orbitales  $d$  o  $f$  parcialmente ocupados. Este orden es consecuencia de interacciones de intercambio entre momentos magnéticos, y constituye un mecanismo universal en materiales magnéticos, a diferencia de la ferroelectricidad, que puede tener múltiples orígenes estructurales y electrónicos [39]. Es así como se puede decir que un orden magnético depende de la estructura cristalina del material debido a la ubicación espacial de los átomos en la celda unitaria y la orientación de estos.

El ferromagnetismo, constituye un tipo de orden magnético caracterizado por la alineación paralela de los momentos magnéticos de los electrones, lo que produce una magnetización espontánea en ausencia de campo externo, se distingue de otros órdenes magnéticos como el antiferromagnetismo o el ferrimagnetismo, debido a que posee una magnetización macroscópica neta.

Ahora bien, un material ferromagnético es aquel en el que los momentos magnéticos individuales tienden a alinearse espontáneamente, y bajo la acción de un campo externo esta alineación se favorece, resultando en un momento magnético fuerte o magnetización espontánea. Existe un parámetro necesario para conservar esta magnetización, la temperatura de Curie, por debajo de esta temperatura, el material conserva dicha magnetización incluso en ausencia de campo externo; al superar esta temperatura, la magnetización desaparece y el material se comporta como paramagnético.

Los ferromagnetos están divididos en dominios magnéticos, que son regiones donde los momentos están alineados, separados por paredes de Bloch, que son regiones de transición entre dominios magnéticos, en las cuales los momentos magnéticos rotan gradualmente en un plano, evitando un cambio abrupto de orientación. Este mecanismo resulta del equilibrio entre la energía de intercambio y la anisotropía cristalina, y es fundamental para comprender la dinámica de magnetización y la respuesta de los materiales ferromagnéticos [41].

Cuando se aplica un campo magnético, los dominios tienden a alinearse con él, lo que aumenta su tamaño, por lo que si todos se orientan en la misma dirección, el material se convierte en un monodominio, materiales de este tipo poseen alta permeabilidad magnética, acumulan densidad de flujo y canalizan campos magnéticos en trayectorias definidas. Además, presentan características como su rápida imantación, la variación no lineal de sus propiedades con el campo aplicado y la histéresis magnética, que refleja su resistencia a invertir la magnetización una vez imantados. En contraste, también existen materiales ferromagnéticos, con configuración del tipo multidominios, donde el material se encuentra dividido en varias regiones con diferente orientación de magnetización. Esta disposición surge como un mecanismo de equilibrio energético, es decir, al fragmentarse en dominios, el material reduce la energía magnetostática asociada a la formación de campos externos intensos. En este estado, los momentos magnéticos dentro de cada dominio están alineados, pero la orientación global varía entre regiones, de modo que la magnetización macroscópica puede ser reducida o incluso nula en ausencia de un campo externo. Cuando se aplica un campo magnético, los dominios cuya orientación coincide con el campo tienden a crecer a expensas de los demás, como se ha mencionado, lo que desplaza las paredes de Bloch modificando la proporción relativa de cada región. Los materiales en estado multidominio presentan propiedades características como su capacidad de minimizar la energía interna, su respuesta gradual al campo aplicado y la presencia de histéresis, que

refleja la resistencia a invertir la magnetización una vez alcanzado un estado de equilibrio, muestran una magnetización controlada y estable, con una respuesta dependiente de la dinámica de sus paredes de dominio, lo que los hace útiles en aplicaciones donde se requiere un balance entre alta permeabilidad, estabilidad magnética y control de pérdidas por histéresis.

#### *2.1.3.1 Interacciones de doble intercambio*

Zener introdujo el concepto de esta interacción, mostró cómo la movilidad de electrones de conducción entre iones de transición con diferentes estados de oxidación genera un acoplamiento ferromagnético formulando tres principios:

1. Los electrones en una capa  $d$  incompleta de un átomo tienden a alinearse con el máximo espín neto (regla de Hund).
2. El intercambio directo entre orbitales  $d$  de átomos vecinos tiende siempre a ser antiferromagnético.
3. Existe un acoplamiento fuerte entre el espín de la capa  $d$  incompleta y los electrones de conducción ( $s$ ), que favorece el alineamiento ferromagnético.

Se propuso que el movimiento de electrones de conducción entre iones de diferente valencia ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) acopla sus espines y favorece la alineación paralela dado que un electrón itinerante, que es aquel que no está confinado a un átomo o ion específico, puede moverse si los espines de los iones vecinos están alineados, porque su espín está fuertemente acoplado al del ion en el que se encuentra, y que este mecanismo indirecto, mediado por los electrones móviles, es lo que llama double exchange o doble intercambio. De manera resumida, el doble intercambio surge cuando un electrón itinerante se desplaza entre iones de diferente valencia manteniendo su espín paralelo al del ion receptor; este movimiento sólo es posible si los espines de los iones vecinos están alineados, lo que convierte la movilidad electrónica en un factor estabilizador del orden ferromagnético [43].

Por otro lado, el bandwidth también toma parte en el mecanismo de doble intercambio, dado que es la amplitud energética de una banda electrónica determinada por el solapamiento entre los orbitales vecinos y tratándose del electrón itinerante mencionado, la facilidad con la que este se mueva entre iones de transición a través de los oxígenos intermedios depende directamente del  $W$  de la siguiente forma:

- Un bandwidth grande implica que los orbitales están fuertemente solapados (ángulos M–O–M cercanos a  $180^\circ$ ), lo que favorece la itinerancia del electrón y, por tanto, el ferromagnetismo vía doble intercambio.
- Un bandwidth pequeño (por ejemplo, cuando el ángulo M–O–M se reduce por distorsiones estructurales) limita la movilidad, favorece la localización de los electrones y puede dar lugar a estados aislantes o antiferromagnéticos.

El doble intercambio requiere este parámetro dado que debe superar la llamada energía de correlación  $U$  o repulsión de Coulomb intraatómica, que es un parámetro que mide la energía adicional necesaria para colocar dos electrones en un mismo orbital atómico en un ion de transición, por lo que si  $U \gg W$ , los electrones se localizan y el mecanismo de doble intercambio pierde eficacia, pero si  $W \gg U$ , los electrones se deslocalizan y el ferromagnetismo itinerante logra estabilizarse.

El ferromagnetismo itinerante es un tipo de ferromagnetismo originado por electrones deslocalizados (itinerantes), cuyos espines tienden a alinearse debido a interacciones de intercambio y correlaciones electrónicas, sin depender únicamente de momentos magnéticos localizados como el magnetismo clásico. Es decir, en el magnetismo clásico, los momentos magnéticos provienen de electrones localizados en orbitales como el  $d$  o el  $f$ , en el itinerante, los momentos magnéticos son colectivos y difusos, no se relacionan a un ion en específico, sino al conjunto de electrones móviles presentes, como en los metales de transición, en los que su ferromagnetismo proviene de electrones  $d$  itinerantes parcialmente ocupados. Este ferromagnetismo suele ser más sensible a la temperatura y a la estructura electrónica, permite fenómenos como la magnetorresistencia gigante y el acoplamiento con propiedades eléctricas debido a que los electrones itinerantes dominan tanto la conducción, como el magnetismo.

Regresando al ejemplo práctico de la manganita, por ejemplo, como el bandwidth depende del ángulo Mn–O–Mn y del tamaño del catión A. Al disminuir el radio iónico de A, el ángulo se reduce, el bandwidth se estrecha y el sistema puede pasar de un estado metálico-ferromagnético (doble intercambio dominante) a un estado aislante-antiferromagnético (localización y superintercambio). Por lo que, estas interacciones se vuelven un factor importante en el tipo de comportamiento magnético.

#### 2.1.4 Ferroelasticidad

La ferroelasticidad es un ordenamiento espontáneo de la red cristalina que se manifiesta en forma de una deformación reversible, a diferencia de otros órdenes ferroicos, su parámetro de orden no es la polarización eléctrica ni la magnetización, sino la deformación elástica macroscópica de las celdas unitarias del cristal.

Cuando se aplica un esfuerzo mecánico externo, las celdas unitarias tienden a alinearse en la dirección del esfuerzo, absorbiendo parte de la energía mecánica suministrada, sin embargo, al retirar dicho esfuerzo, el sistema no regresa completamente a su estado inicial de mínima energía sino que una fracción de las celdas permanece alineada en la dirección del esfuerzo. Este comportamiento muestra dominios ferroelásticos, que son regiones del material en las que las celdas unitarias comparten la misma orientación de deformación. La resistencia de esta alineación, incluso en ausencia de esfuerzo, conforma en el concepto de ferroelasticidad.

La característica de los materiales ferroelásticos es que la deformación inducida puede revertirse mediante la aplicación de un esfuerzo mecánico opuesto, lo que los convierte en sistemas con memoria mecánica. Esto quiere decir que la ferroelasticidad implica una deformación espontánea sin esfuerzo aplicado, pero que puede ser controlada y revertida de manera externa. Este rasgo los distingue de los materiales elásticos puros, que son en los que la deformación desaparece por completo al retirar el esfuerzo.

Desde el punto de vista termodinámico, la ferroelasticidad se asocia a transiciones de fase estructurales en las que la simetría cristalina se reduce, generando estados degenerados que pueden organizarse en diferentes orientaciones de deformación. La aplicación de un esfuerzo externo muestra afinidad por una de estas orientaciones de manera que estabiliza dominios ferroelásticos. Al terminar el esfuerzo, el sistema conserva parte de la configuración adquirida, lo que explica la irreversibilidad parcial.

A pesar de que el fenómeno ha sido identificado y descrito en diversos compuestos, particularmente en óxidos con estructura tipo perovskita y en materiales ferroeléctricos que exhiben acoplamiento entre polarización y deformación, la interpretación completa de la ferroelasticidad continúa siendo un reto. Las dinámicas de nucleación y crecimiento de dominios, la interacción entre defectos cristalinos y la respuesta bajo cargas cíclicas son aspectos que aún requieren investigación detallada. Por ello, el estudio de materiales ferroelásticos constituye un campo abierto, con el objetivo de ampliar la comprensión de

sus mecanismos fundamentales y explorar aplicaciones potenciales en dispositivos de memoria mecánica, actuadores y sensores.

La ferroelasticidad al ser un parámetro de orden espontáneo que puede ser reorientado por un campo externo y que presenta histéresis (memoria del estado anterior), se considera un orden ferroico.

## 2.2 Desarrollo de los Materiales Multiferroicos en el tiempo

La relación entre electricidad y magnetismo comenzó a consolidarse como una disciplina común alrededor del siglo XIX, cuando Pierre Curie planteó la posibilidad de que ciertos cristales, contaran con la posibilidad de un comportamiento magnetoeléctrico. No obstante, en el estudio de los sólidos estas propiedades se consideraban por separado, lo que retrasó la integración conceptual de ambos fenómenos.

Un avance significativo ocurrió en 1959, cuando Landau y Lifshitz, en uno de los volúmenes de su Curso de Física Teórica, señalaron la existencia hipotética de dos fenómenos: el piezomagnetismo, que es un acoplamiento lineal entre la polarización y la tensión mecánica, es decir, uno puede inducir un momento magnético espontáneo aplicando tensión física, o una deformación física aplicando un campo magnético, y el otro, un acoplamiento lineal entre campos magnéticos y eléctricos en un medio, capaz de inducir una magnetización proporcional al campo eléctrico. Sin embargo, para ese momento estas ideas eran meramente teóricas, dado que no se habían observado realmente en algún material o sustancia reales.

Posteriormente, poco después, en 1960, Dzyaloshinskii predijo y Astrov confirmó experimentalmente, este tipo de acoplamiento, que ahora se conoce como efecto magnetoeléctrico lineal, demostrando que era posible un acoplamiento cruzado entre respuestas eléctricas y magnéticas [39]. Con lo que surgió la idea de que no sólo puede existir un fuerte acoplamiento cruzado de respuestas, que refiere a la aparición de magnetización  $M$  en un campo eléctrico  $E$ , o al efecto inverso de la polarización eléctrica  $P$  que se genera por la aplicación del campo magnético  $H$ , sino que es posible la existencia de sistemas con ambos tipos de ordenamiento, tanto el magnetismo como la ferroelectricidad, que son la disposición espontánea de momentos magnéticos y de momentos dipolares eléctricos en ausencia de campos externos, respectivamente. Por todo lo anterior es que los materiales magnetoeléctricos resultan sumamente raros y de gran interés para su estudio.

Entre los primeros ejemplos se encuentran las boracitas, consideradas muy probablemente los primeros multiferroicos conocidos, a partir de su estudio, pronto se identificaron otros compuestos tanto en la naturaleza o sintetizados de manera artificial [45].

El estudio de materiales multiferroicos se ralentizó en los años 70's, sin embargo, tres eventos posteriores potenciaron el estudio de estos materiales; uno de ellos fue que la teoría comenzó a tratar el problema general de porqué la coexistencia del magnetismo y la ferroelectricidad es rara, el segundo y el tercero, dos logros experimentales, permitieron identificar dos clases distintas de materiales multiferroicos, lo que amplió el horizonte de estudio [39].

En las últimas décadas, el campo ha crecido de manera notable. Se han investigado materiales representativos como  $\text{BiFeO}_3$  [46],  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [47] y  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  [48], entre otros, consolidando la relevancia de los multiferroicos en la física del estado sólido y en el diseño de dispositivos funcionales.

## 2.3 Materiales Multiferroicos

Los materiales multiferroicos son aquellos en los que coexisten dos o más órdenes ferroicos dentro de una misma fase cristalina. Esta coexistencia abre la posibilidad de acoplamientos cruzados entre los distintos parámetros de orden, lo que se traduce en fenómenos de gran interés tanto fundamental como aplicado, como el efecto magnetoelectrico. De manera general, un material multiferroico puede exhibir simultáneamente polarización eléctrica espontánea, magnetización y deformación espontáneas, cada una controlable o modulable por campos externos eléctricos, magnéticos o mecánicos. La coexistencia de estos órdenes es poco común porque los mecanismos que generan ferroelectricidad (generalmente orbitales vacíos en cationes como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) suelen excluir la presencia de momentos magnéticos (que requieren orbitales parcialmente ocupados) [37].

Este tipo de materiales tiene implicaciones científicas interesantes dado que han abierto una investigación sobre la relación que exhiben entre magnetismo y ferroelectricidad que antes se consideraba excluyente. En el ámbito experimental se están explorando nuevos mecanismos de acoplamiento como el efecto DM en espirales magnéticas.

Por otro lado, el estudio en el ámbito tecnológico busca dispositivos donde el magnetismo se controle con campos eléctricos y viceversa, con el fin de reducir el consumo energético. Dentro de este contexto, se exploran potenciales aplicaciones en memorias multiferroicas para escritura y lectura magnética, sensores híbridos que sean sensibles a estímulos

eléctricos y magnéticos y en espintrónica, por la manipulación de espines mediante campos eléctricos con eficiencia energética superior a la de dispositivos actuales.

En algunos materiales, los órdenes ferroicos no aparecen aislados, sino acoplados, por ejemplo: en perovskitas complejas, la ferroelasticidad puede coexistir con ferroelectricidad (por ejemplo, el  $\text{BaTiO}_3$ ), ya que la deformación de la red está ligada a la polarización eléctrica. En óxidos multiferroicos, la interacción entre magnetización, polarización y deformación permite diseñar materiales con respuestas cruzadas: un campo eléctrico puede inducir cambios magnéticos, o un esfuerzo mecánico puede modificar la polarización. Estos acoplamientos son la base de dispositivos avanzados como sensores, actuadores y memorias multiferroicas.

Es por ello que Cheong y Mostovoy subrayan que los multiferroicos no son solo una curiosidad: sino que representan una nueva clase de materiales funcionales donde el magnetismo puede “torcer” la ferroelectricidad y generar fenómenos emergentes. La clave está en el acoplamiento magnetoeléctrico, que abre caminos hacia aplicaciones híbridas y hacia una comprensión más profunda de la física del estado sólido [37].

En contraste, Dong *et al.* presentan una visión de los multiferroicos no sólo como materiales funcionales, sino como escalones que permiten la exploración física fundamental y así diseñar tecnologías emergentes [1]. Los presentan como una convergencia de “simetría rota”, que refiere a una condición de la modificación estructural; entrelazamiento funcional, por el acoplamiento magnetoeléctrico; excitaciones híbridas, como los electromagnones y modos acoplados que son vistos como la “firma” dinámica de la multiferroicidad y finalmente, fenómenos topológicos como los skyrmiones o los vórtices, que son un puente hacia la física de materiales cuánticos topológicos. Dicho esto, los multiferroicos son materiales funcionales que permiten ampliar el conocimiento de la física fundamental del estado sólido.

Khomskii describe diversas configuraciones magnéticas que pueden dar lugar a ferroelectricidad, como ondas sinusoidales de densidad de espín, espirales cicloides y ordenamientos colineales alternantes, todas ellas capaces de romper la simetría centroide y generar desplazamientos estructurales que favorecen la polarización. Entre los mecanismos asociados destaca la frustración magnética, que promueve geometrías de espín complejas, así como la interacción espín-órbita y la estricción de intercambio,

responsables de acoplar el orden magnético con distorsiones estructurales. Por ello, ha clasificado estos materiales en dos categorías según su relación entre magnetismo y polarización eléctrica, en Tipo I y Tipo II [39].

### 2.3.1 Materiales Multiferroicos Tipo I

Los multiferroicos tipo I, también llamados, propios o convencionales, son aquellos en los que la ferroelectricidad y el magnetismo provienen de mecanismos diferentes e independientes aunque coexisten en el mismo compuesto. En estos materiales, resultado de esta independencia, se presentan polarizaciones eléctricas grandes, del orden de 10–100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , así como temperaturas críticas elevadas muy por encima de la temperatura ambiente. Tal es el caso del  $\text{BiFeO}_3$  con una transición ferroeléctrica a  $\sim 827^\circ\text{C}$ , transición magnética a  $\sim 370^\circ\text{C}$ , con una polarización de  $\sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y de  $\text{YMnO}_3$ , con una transición ferroeléctrica a  $\sim 640^\circ\text{C}$ , transición magnética a  $\sim 197^\circ\text{C}$  con polarización de  $\sim 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . A pesar de presentar estas claras ventajas, el acoplamiento magnetoeléctrico entre ambos órdenes es relativamente débil, lo que limita la posibilidad de modular o controlar directamente el magnetismo mediante campos eléctricos o viceversa.

Se identifican cuatro mecanismos principales que generan ferroelectricidad en estos materiales [39]:

- Perovskitas mixtas (problema  $d^0$  vs  $d^n$ ):
  - En perovskitas ferroeléctricas típicas ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ), los iones tienen orbitales  $d$  vacíos ( $d^0$ ). En cambio, como el magnetismo requiere orbitales  $d$  parcialmente ocupados ( $d^n$ ), se genera una “exclusión mutua” entre magnetismo y ferroelectricidad. Por lo que la solución parcial propuesta es mezclar iones  $d^0$  y  $d^n$  en el mismo compuesto, aunque el acoplamiento resultante es débil.
- Ferroelectricidad por pares solitarios (lone pairs):
  - En compuestos como  $\text{BiFeO}_3$  o  $\text{PbVO}_3$ , los iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  tienen electrones  $6s$  externos que no participan en enlaces químicos. Estos pares solitarios son altamente polarizables y, al ordenarse, generan ferroelectricidad.
- Ferroelectricidad por orden de carga:

- En sistemas con iones de diferente valencia (como  $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ ), la coexistencia de sitios y enlaces no equivalentes produce polarización. Lo que también se observa en compuestos como  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ .
- Ferroelectricidad geométrica: Como sucede en la  $\text{YMnO}_3$ , donde la ferroelectricidad no proviene de los iones magnéticos, sino de la distorsión estructural (tilt de  $\text{MnO}_5$ ), lo que rompe la simetría y genera dipolos eléctricos. Este mecanismo muestra cómo la geometría de la estructura puede ser suficiente para inducir ferroelectricidad, incluso sin recurrir a pares solitarios o a ordenamientos de carga, como se mencionó anteriormente.

Los multiferroicos tipo I constituyen una clase amplia y fundamental de materiales, caracterizados por una ferroelectricidad fuerte y estable, acompañada de magnetismo independiente. Aunque el acoplamiento magnetoeléctrico es débil, su abundancia y las elevadas propiedades los convierten en candidatos atractivos para aplicaciones tecnológicas. El reto científico para estos materiales consiste en encontrar estrategias que permitan fortalecer la interacción entre magnetismo y ferroelectricidad sin que pierdan la estabilidad y magnitud de la polarización eléctrica. De este modo, los multiferroicos tipo I representan una base sólida para el estudio de la multiferroicidad y un desafío abierto para la física de materiales moderna.

### 2.3.2 Materiales Multiferroicos Tipo II

A diferencia de los multiferroicos tipo I, los denominados tipo II o también conocidos como impropios o no convencionales, se definen porque la ferroelectricidad surge directamente del orden magnético. En estos sistemas, el magnetismo no solo coexiste con la polarización eléctrica, sino que la genera y la restringe. Es por ello, que el acoplamiento magnetoeléctrico es intrínsecamente fuerte, dado que la polarización eléctrica depende de la configuración magnética, y cualquier cambio en el orden magnético puede modificar o incluso invertir la polarización eléctrica. Esta característica convierte a los multiferroicos tipo II en materiales particularmente interesantes para aplicaciones donde se requiere un control cruzado eficiente entre campos eléctricos y magnéticos.

La polarización eléctrica en estos materiales suele ser del orden de  $0.01$  a  $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , que al comparar con los valores de los multiferroicos propios, es muy pequeña, sin embargo, la intensidad del acoplamiento magnetoeléctrico compensa esta limitación.

En estos materiales, la ferroelectricidad aparece a temperaturas relativamente bajas, cercanas a las transiciones magnéticas, lo que refleja su origen común. Ejemplos de esta característica incluyen compuestos como  $\text{TbMnO}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  y  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ , donde la ferroelectricidad surge como consecuencia de configuraciones magnéticas no colineales o de ordenamientos complejos de espines.

Los mecanismos presentes en estos materiales son:

- Ferroelectricidad inducida por espines no colineales: también conocida como mecanismo de Katsura-Nagaosa-Balatsky (KNB). Establece que la disposición helicoidal o en espiral de los momentos magnéticos rompe la simetría espacial y genera una polarización eléctrica proporcional al producto vectorial de los espines vecinos. De esta forma, la ferroelectricidad es inseparable del orden magnético, es decir, si se modifica la estructura de espines mediante un campo magnético externo, la polarización eléctrica cambia de manera inmediata. Este fenómeno se observa de manera clara en la  $\text{TbMnO}_3$ , que muestra cómo una estructura antiferromagnética en forma de espiral cicloide rompe la simetría centrosimétrica y genera un momento dipolar, dando lugar a ferroelectricidad inducida por magnetismo donde la transición hacia una fase espiral magnética induce la aparición de polarización eléctrica.
- Ferroelectricidad por orden de enlaces: Mecanismo en el que la disposición alternante de enlaces magnéticos fuertes y débiles rompe la simetría y genera polarización. Este efecto se manifiesta en compuestos como  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ , donde la compleja red de interacciones magnéticas conduce a una polarización eléctrica significativa, aunque dependiente de la estructura magnética presente. De manera similar, en  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  la ferroelectricidad aparece asociada a fases magnéticas inusuales, lo que refuerza la idea de que el magnetismo impulsa a la polarización.

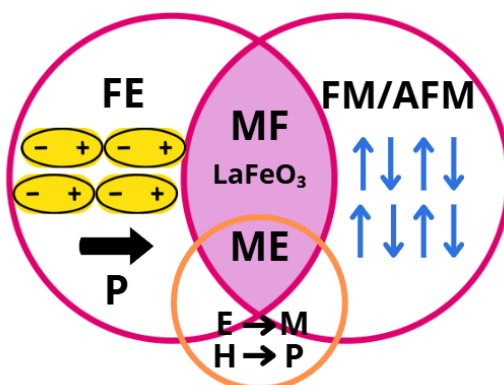
La característica más importante de estos materiales es que permiten un control directo y reversible de la polarización mediante campos magnéticos, y en algunos casos, del magnetismo mediante campos eléctricos, lo que abre posibilidades tecnológicas que superan a las de los multiferroicos tipo I, dado que el fuerte acoplamiento entre órdenes ferroicos permite el diseño de dispositivos de memoria, sensores y actuadores donde la manipulación cruzada los vuelva más eficientes y reduzca el consumo energético. Sin embargo, la limitación principal sigue siendo la magnitud reducida de la polarización y las

bajas temperaturas críticas, que dificultan su aplicación práctica en condiciones ambientales.

## 2.3 Ferrita de lantano

Los óxidos con estructura perovskita de tipo  $ABO_3$ , donde A corresponde a una tierra rara y B un metal de transición 3d y específicamente los que tienen el metal de transición Fe, conocidos como ortoferritas, pertenecen a una clase de materiales ferromagnéticos débiles con interesantes propiedades magnéticas y magnetoópticas. Estos materiales cristalizan en diferentes sistemas cristalinos en función del catión en la posición A, siendo el más común, el sistema cristalino tipo ortorrómbico con grupo espacial  $Pbnm$  o  $Pnma$  [49]. Este tipo de ferritas se consideran termodinámicamente estables y presentan un tipo de ordenamiento espacial que se conoce como de tipo perovskita distorsionada con cuatro unidades moleculares por celda unitaria con los iones de tierras raras en las posiciones de A y los cationes  $Fe^{3+}$  en las posiciones B rodeados por aniones de oxígeno dando origen a la estructura octaédrica.

La LFO es un material multiferroico de tipo impropio (**Figura 2.2**), es decir, el origen de la ferroelectricidad está relacionada con el ordenamiento de los cationes dentro de la estructura, específicamente el de los cationes magnéticos, y en consecuencia del ordenamiento de los momentos magnéticos. Es por ello que se considera que el origen de la ferroelectricidad tiene origen en el magnetismo, y se le denomina impropio. Lo anterior hace que sea muy interesante conocer el mecanismo de polarización eléctrica, así como su posible acoplamiento con el ordenamiento magnético.



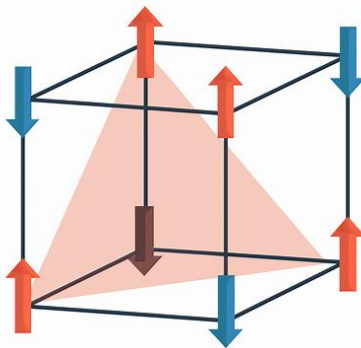
**Figura 2.2** Diagrama de materiales multiferroicos ( $LaFeO_3$ )

La estructura cristalina de este material (**Figura 1.1**) da lugar a tres tipos de interacciones magnéticas que determinan su comportamiento general y sus propiedades macroscópicas. La primera de ellas es la interacción Fe–Fe, que corresponde al acoplamiento entre los momentos magnéticos de los iones de hierro localizados en la subred octaédrica. Acoplamiento de naturaleza principalmente de superintercambio a través de los oxígenos, que es la causa del ordenamiento característico antiferromagnético de estos compuestos. La interacción Fe–Fe establece el marco magnético dominante y define la temperatura de Néel elevada que suelen presentar, lo que convierte a las ferritas en sistemas estables frente a perturbaciones externas. La interacción R–Fe, que se da entre los iones de tierras raras (R) y los iones de hierro, siendo más débil que la interacción Fe–Fe, pero que tiene un papel fundamental en fenómenos dinámicos como la reorientación de espín. En este proceso, la dirección de los momentos magnéticos de la subred de hierro cambia gradualmente con la temperatura o bajo la influencia de campos externos, debido al acoplamiento con los momentos de las tierras raras. De esta manera, la interacción R–Fe introduce una competencia entre anisotropías magnéticas y energías de intercambio, generando transiciones de fase magnética que son de gran interés tanto desde el punto de vista fundamental como para aplicaciones en dispositivos de control magnético. Por último, la interacción R–R que corresponde al acoplamiento directo entre los momentos magnéticos de los iones de tierras raras. Esta interacción suele ser más débil y se presenta principalmente a bajas temperaturas, donde los iones R tienden a ordenar sus momentos magnéticos en configuraciones específicas. Este ordenamiento puede modificar de manera significativa las propiedades magnéticas del sistema, introduciendo fases adicionales o contribuyendo a fenómenos de magnetización residual. En algunos casos, este ordenamiento de las tierras raras puede coexistir o incluso competir con el de la subred de hierro, favoreciendo las fases magnéticas de las ortoferritas [50].

Dentro de las interacciones entre cationes presentes en este material, se encuentran las de super intercambio, producidas entre los iones Fe–O–Fe, donde el oxígeno actúa como un camino para el intercambio de electrones, interacciones que dan pauta al ordenamiento de los momentos del Fe por debajo de la temperatura de Néel, que se encuentran alrededor de 427°C para LaFeO<sub>3</sub>, que puede variar dependiendo del método de síntesis o tratamiento térmico del material.

Esta ferrita presenta un orden antiferromagnético (AFM) de tipo G (**Figura 2.3**), lo que significa que los espines asociados a los cationes magnéticos más cercanos de la

estructura cristalina quedan cancelados por estar en direcciones opuestas, por lo tanto, la magnetización neta es nula y se debe promover el ferromagnetismo a temperatura ambiente. Adicionalmente, debido al sistema cristalino en el que generalmente se presenta, que es la ortorrómbica, junto a su mecanismo de polarización, hacen que ésta sea bastante baja, motivo por el cual se debe tratar de incrementar esta polarización eléctrica de algún modo. Debido a la organización espacial de los espines magnéticos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en la estructura cristalina de la perovskita. La estructura magnética del LFO se puede describir convencionalmente como dos subredes magnéticas interpenetradas centradas en las caras pseudocúbicas, en las que cada ion  $\text{Fe}^{3+}$  está rodeado por seis iones  $\text{O}^{2-}$  mediante coordinación octaédrica. Esto da como resultado una disposición colineal de las subredes, a la vez que presenta una alta corriente de fuga y una baja polarización eléctrica. Los momentos angulares intrínsecos del hierro en las dos subredes son casi paralelos, pero tienen orientaciones de espín opuestas, lo que conduce al orden G-AFM mencionado anteriormente [51,52].



**Figura 2.3** Orden antiferromagnético tipo G

Partiendo de la clasificación de Cheong [40], la LFO se considera como un multiferroico impropio, ya que la ferroelectricidad que presenta tiene su origen en factores distintos a los que presenta un cerámico tradicional, donde surge de la presencia de capas  $d$  vacías ( $d^0$ ) y de la distorsión de un catión provocada por los fuertes enlaces en la estructura. Existen excepciones a este tipo de comportamiento, en las que la ferroelectricidad se produce por pares de electrones desapareados, como en caso de la  $\text{BiFeO}_3$ , aunque sigue siendo una propiedad intrínseca del material. En la LFO, el origen de la ferroelectricidad está vinculado al ordenamiento de los cationes dentro de la estructura, en particular de los cationes magnéticos, y como consecuencia, al ordenamiento de los momentos magnéticos. Por ello, se afirma que la ferroelectricidad tiene su origen en el magnetismo, lo que posibilita su acoplamiento con el ordenamiento magnético.

En la LFO, puede manifestarse un efecto Jahn-Teller de segundo orden, asociado a la interacción vibro-electrónica con estados excitados cercanos, lo que contribuye a pequeñas distorsiones estructurales y a la inclinación de los octaedros  $\text{FeO}_6$ .

Algunas características que presenta la LFO se pueden enlistar de la siguiente forma:

- Configuración electrónica del  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{LaFeO}_3$ : En campo cristalino octaédrico, el  $\text{Fe}^{3+}$  (estado de alto espín,  $t_{2g}^3 e_g^2$ ) no presenta degeneración orbital en el estado fundamental. Lo que significa que no hay un efecto Jahn-Teller de primer orden como ocurre en iones  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  o  $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ , sin embargo, la posibilidad del de segundo orden por distorsiones queda presente.
- Distorsiones estructurales observadas: La estructura perovskita de LFO es ortorrómbica (no cúbica ideal), con octaedros  $\text{FeO}_6$  inclinados y distorsionados. Distorsiones que provienen principalmente de: i) el tamaño relativo de los iones (factor de tolerancia de Goldschmidt, parámetro que permite predecir la estabilidad estructural y el grado de distorsión en compuestos tipo perovskita a partir de los radios iónicos), ii) interacciones de segundo orden Jahn-Teller, donde el estado fundamental se acopla con estados excitados degenerados cercanos y iii) efectos de hibridación Fe-O y la naturaleza covalente de los enlaces.
- Consecuencias físicas: La distorsión octaédrica afecta los ángulos Fe-O-Fe modificando los superintercambios magnéticos, explica el tipo de antiferromagnetismo a temperatura ambiente, con una magnetización neta muy pequeña. Por último, el efecto Jahn-Teller de segundo orden favorece la estabilidad de la fase ortorrómbica y a la anisotropía magnética.
- Estructura y contexto cristalino: El octaedro  $\text{FeO}_6$  forma una red simétrica al estar rodeado el hierro por oxígenos, generando un campo cristalino que divide los orbitales  $d$ .
- Orden magnético: El orden antiferromagnético se debe a interacciones de superintercambio entre los iones  $\text{Fe}^{3+}$  a través de los oxígenos.
- Importancia física: Se utiliza como referencia para entender otros sistemas como  $\text{NiO}$  y  $\text{MnO}$ , que también presentan orden antiferromagnético en estructuras similares.

Se han estudiado las propiedades catalíticas, ópticas y magnéticas de estos materiales, sin embargo, ahora se estudia también su comportamiento ferroeléctrico debido a que por su estructura centrosimétrica ya mencionada ( $Pnma/Pbnm$ ) se vuelve complicado que

presente polarización eléctrica. No obstante, ya se sabe que esta estructura en algunos casos particulares como en  $\text{GdFeO}_3$  y  $\text{SmFeO}_3$ , ha mostrado un comportamiento ferroeléctrico débil que se atribuye a la interacción de intercambio de espines de  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  [19].

Con el objetivo de estudiar las condiciones de síntesis y el dopaje con iones magnéticos y/o de tierras raras y sumado el efecto de estos en las propiedades magnéticas, ópticas y dieléctricas, la ortoferrita ha sido sintetizada usando varios métodos tales como: sol-gel, el método químico de acomplejación con polímeros [53,54], el método tradicional de relación en estado sólido entre óxidos como materiales precursores a altas temperaturas [55] y mecano-síntesis [56] o molienda de alta energía que ha mostrado ser una importante herramienta para la síntesis de materiales avanzados con fases cristalinas y amorfas, siendo los métodos basados en este, versátiles, económicos y particularmente útiles cuando a fases metaestables o difíciles de obtener, refiere, sintetizando con éxito a partir de mezclas estequiométricas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por lo que fue elegido para este trabajo de investigación. Estudios considerados iniciales reportados por Cristobal *et al.* [56], indican que es posible sintetizar directamente la perovskita aplicando 12 h de molienda, y a su vez confirman que el proceso de síntesis induce el ferromagnetismo por las distorsiones estructurales que presenta.

En 2009, se logró que la activación mecanoquímica de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizara  $\text{LaFeO}_3$  nanocristalina en tiempos de reacción breves [57].

En el 2011, se sintetizó  $\text{LaFeO}_3$  a través de mecano-síntesis después de 2 horas de molienda únicamente, detectándose la formación inicial de la fase perovskita. Conforme aumentaba el tiempo de molienda, la cantidad de LFO presente en la mezcla crecía progresivamente debido a la mayor energía mecánica que favorecía la reacción entre los óxidos precursores [6].

En 2020 se estudiaron nanopartículas de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  dopadas y se observó que la magnetización aumentó pero la función dieléctrica disminuyó conforme decrecía el tamaño de las nanopartículas en  $\text{LaFeO}_3$  pura, entonces se llegó a la conclusión de que el dopaje provoca una tensión diferente que modifica la interacción de intercambio en el material, por lo que la magnetización y la función dieléctrica crecieron a la par al aumentar el dopaje con iones de Mn y Zn, mientras que disminuían al doparse con Ti o Al, lo que sugiere que las nanopartículas exhiben un comportamiento multiferroico al ser puras y dopadas [3].

Se sugiere que las propiedades de  $\text{LaFeO}_3$  se pueden controlar por la modulación de la estructura cristalina. El estudio de Yao et. al, tuvo como objetivo estudiar a detalle las propiedades magnéticas y la evolución de la estructura de nanopartículas de la ortoferrita bidopadas, controlando el enlace  $\text{Fe}^{3+}$  y su comportamiento [11].

En 2021 se probó que el co-dopaje con  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  aumenta el momento magnético de  $\text{La}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$  (LGFTO) comparado con la muestra no dopada. Las propiedades magnéticas, dieléctricas y ferroeléctricas de la muestra codopada, mejoraron desde la  $\text{LaFeO}_3$  sin dopar, lo que incrementó la importancia de LFO en el uso práctico [19].

Esto que sugiere que el dopaje para modulación y control es una estrategia ideal para acentuar propiedades deseadas en esta ortoferrita.

### 2.3.3 Métodos de síntesis

Debido a la relación entre el método de síntesis, la estructura cristalina y las propiedades físicas que se desprenden, las ortoferritas y particularmente la  $\text{LaFeO}_3$  se han sintetizado por diversos métodos, tales como el método químico de acomplejación con polímeros [53,54], el de proceso con nitrato de glicina [58], sol-gel, co-precipitación, sin olvidar el método tradicional de reacción en estado sólido entre óxidos como materiales precursores a altas temperaturas [59]. A pesar de existir muchos métodos químicos y físicos, en las últimas décadas se ha mostrado que los métodos basados en la molienda de alta energía son una poderosa herramienta para la síntesis de cerámicos avanzados con fases cristalinas y amorfas, muy económicos, versátiles, y especialmente útiles para la síntesis de materiales con fases metaestables o difíciles de obtener mediante otras técnicas, motivo por el cual ha sido seleccionado como el método de síntesis en este proyecto de tesis.

### 2.3.4 Molienda de alta energía

La molienda mecánica de alta energía es una técnica de síntesis que se basa en la activación química inducida por impactos repetidos entre bolas y polvo dentro de un molino, generalmente de tipo planetario o atritor. Este método de síntesis ha sido ampliamente estudiado, por ejemplo, por Sorescu *et al.* [55], donde investigan el mecanismo de formación de la fase perovskita  $\text{LaFeO}_3$  a partir de una mezcla estequiométrica de óxidos de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) y hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). El proceso se caracteriza por la aplicación de energía cinética intensa, que provoca deformaciones plásticas, fractura y soldadura fría de las partículas, generando condiciones locales de alta presión y temperatura que favorecen reacciones químicas en estado sólido.

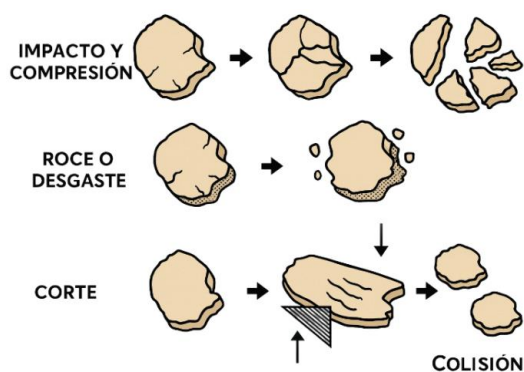
Durante la molienda, los reactivos experimentan una transformación progresiva que puede ser monitoreada mediante técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer y análisis térmico. A medida que avanza el tiempo de molienda, el material se va consolidando por la activación de los polvos, lo que indica que la fase perovskita se forma directamente por vía mecanoquímica. Esta síntesis asistida por energía mecánica permite reducir significativamente la temperatura de reacción, lo que representa una ventaja frente a métodos convencionales como la reacción en estado sólido o la vía sol-gel. La molienda de alta energía no solo induce la reacción química, sino que también modifica la morfología del producto con una disminución del tamaño de partícula y una mayor homogeneidad composicional, lo que puede influir en las propiedades funcionales del material.

Además de las consideraciones de energía, existen tipos de esfuerzos aplicados como compresión, corte o atrición, impacto o golpes e impacto o colisión.

- **Compresión:** ocurre cuando las partículas de polvo quedan atrapadas entre las bolas de molienda y la pared del contenedor, sometiéndose a una presión elevada. Este esfuerzo provoca deformaciones plásticas en los granos, reduciendo su tamaño y generando defectos cristalinos como dislocaciones y vacancias. En el contexto de la síntesis mecanoquímica, la compresión es crucial porque acumula energía interna en la red cristalina, lo que facilita posteriores transformaciones estructurales y reacciones químicas en estado sólido. Además, la compresión favorece la homogeneización de la mezcla al obligar a los polvos a compactarse y redistribuirse.
- **Corte:** se produce cuando las partículas experimentan un esfuerzo tangencial debido al deslizamiento relativo entre superficies en contacto. Este mecanismo es responsable de la reducción progresiva del tamaño de partícula, ya que las fuerzas de cizallamiento arrancan fragmentos de los granos y generan superficies frescas altamente reactivas. Este esfuerzo es particularmente importante en la molienda de alta energía porque incrementa el área superficial disponible para la reacción, lo que acelera la formación de nuevas fases. Además, las superficies recién creadas suelen estar químicamente activadas, con enlaces incompletos que favorecen la difusión y el acoplamiento entre especies.
- **Impacto:** corresponde al choque directo de las bolas contra las partículas de polvo. Este tipo de esfuerzo es altamente energético y puede producir fracturas súbitas en los granos, reduciendo drásticamente su tamaño en un solo evento. Los impactos generan ondas de choque locales que inducen microfisuras y defectos cristalinos,

aumentando la densidad de defectos en la estructura. En la molienda mecánica de alta energía, los impactos son responsables de la rápida disminución del tamaño de partícula en las primeras etapas del proceso y de la activación química inicial de los reactivos.

- Colisión: es el choque entre las propias bolas de molienda, con las partículas atrapadas entre ellas. Este mecanismo combina compresión e impacto, ya que las partículas reciben tanto la presión ejercida por las bolas como la energía cinética del choque. Las colisiones son altamente efectivas para inducir reacciones mecanoquímicas, pues generan condiciones locales de alta presión y temperatura transitoria, capaces de superar barreras de energía y activar procesos de difusión sólida. En muchos casos, la formación de fases nuevas en la molienda de alta energía se atribuye directamente a estos eventos de colisión, que actúan como “microreactores” instantáneos dentro del molino.



**Figura 2.4** Tipos de esfuerzos presentes en la molienda

Este método de síntesis tiene variables interdependientes que deben ser seleccionadas y ajustadas de manera específica según el sistema y el tipo de molino a utilizar, estas son:

-Naturaleza y pureza de los materiales precursores: determinan la reactividad y la compatibilidad química. Usualmente polvos de alta pureza con tamaños de 1-200  $\mu\text{m}$ .

-Tipo de molino, existen diferentes tipos:

- Molino de bolas:
  - Planetario: Genera dos tipos de movimiento alrededor de los viales, dado que estos están soportados sobre un disco que gira sobre su eje y a la vez,

estos giran en sentido contrario generando movimientos rotacionales complejos que generan impactos y fricción entre las bolas y los materiales precursores, ideales para partículas finas.

- Molino de bolas de alta energía: son diseñados para dar alta velocidad a los impactos activando los polvos para una reacción mecanoquímica más rápida que permita disminuir tratamientos posteriores.
- Molino vibratorio/mezclador: Muele materiales mediante vibraciones de alta frecuencia, lo que lo vuelve versátil en preparación de muestras.
- Molino de chorro de alta presión: Emplean chorros de alta presión para triturar materiales a tamaños micrométricos.

-El material del medio de molienda, que tiene repercusiones en la contaminación.

-Velocidad de rotación o vibración: controla la frecuencia y energía de los impactos

-Tiempo de molienda: define el grado de avance de la reacción y la evolución microestructural

-Temperatura de la molienda: puede variar dependiendo de los impactos y la cinética en la reacción.

-Relación bolas:polvo: regula la densidad de energía aplicada al sistema

-Atmósfera de la molienda: puede influir en la oxidación, reducción o estabilización de fases sensibles.

En términos generales, la molienda mecánica de alta energía se presenta como una técnica exitosa para la síntesis de óxidos complejos, especialmente cuando se busca evitar tratamientos térmicos prolongados o cuando se trabaja con sistemas sensibles a la temperatura. El artículo de Sorescu *et al.* [55] demuestra que esta metodología puede ser utilizada no solo como herramienta de reducción de tamaño, sino como un verdadero método de síntesis, capaz de inducir reacciones químicas completas en condiciones estequiométricas controladas. Su aplicación en la obtención de  $\text{LaFeO}_3$  abre la posibilidad de extenderla a otros materiales funcionales, incluyendo multiferroicos, catalizadores y compuestos magnéticos de interés tecnológico.

## Capítulo III. Metodología Experimental

En este capítulo se detallan las condiciones experimentales empleadas para el desarrollo de la presente investigación. Se incluyen la descripción de los óxidos precursores utilizados, los cálculos estequiométricos efectuados para la obtención de la fase LFO, así como los equipos y técnicas aplicados en cada etapa del proceso, acompañados de una explicación sistemática de su función y relevancia en el estudio.

### 3.1 Desarrollo experimental

Recordando que se ha mencionado que tanto las condiciones de síntesis como el procesamiento dependen del material a sintetizar, se han seguido dos vías de desarrollo experimental, una para la sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$  y otra para el dopaje catiónico con  $\text{Co}^{2+}$  usando los mismos parámetros de síntesis y procesamiento pero ajustando las variables acordes al catión a utilizar.

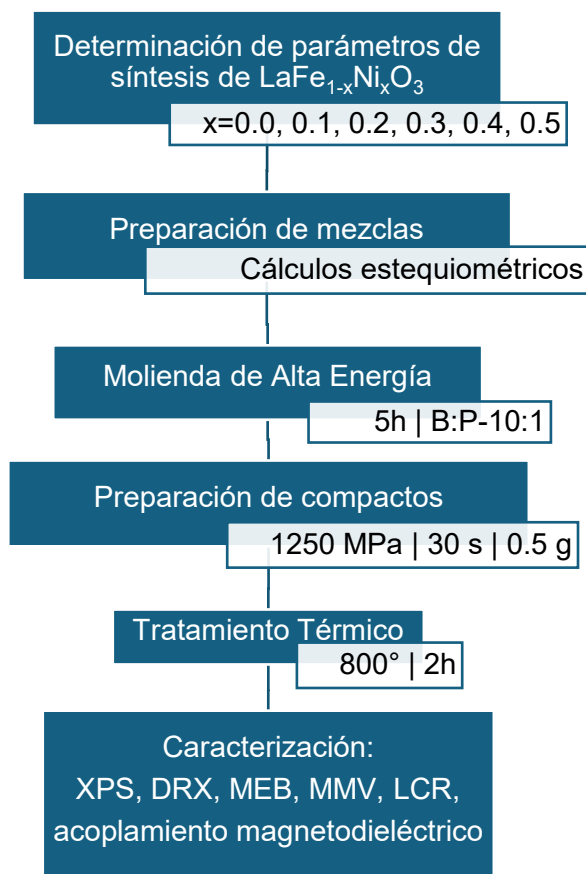
-Para el  $\text{Ni}^{2+}$ :

Mediante un diagrama de flujo se da a conocer el proceso para el desarrollo experimental (**Figura 3.1**) partiendo de los parámetros que se determinaron para la síntesis y procesamiento de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , así como el diagrama de flujo de la síntesis y el procesamiento (**Figura 3.2**).

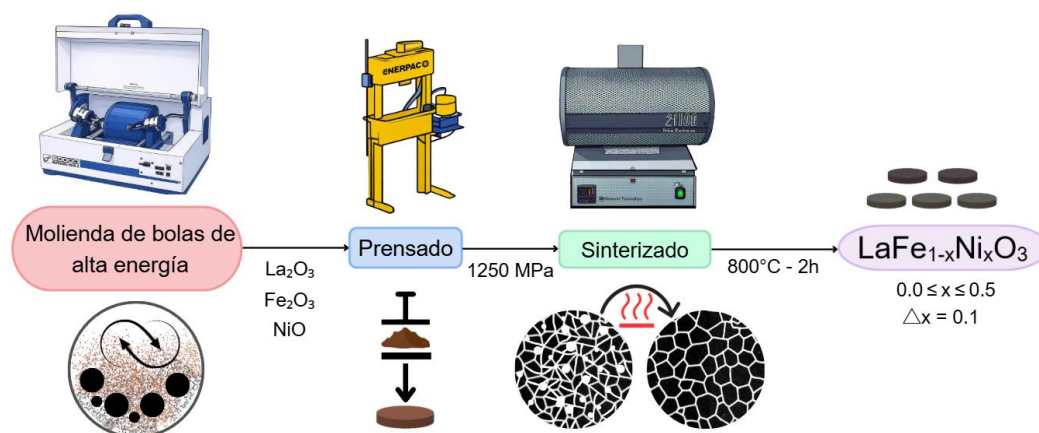
La síntesis por molienda mecánica de alta energía se inició con un total de 5 g, colocándose esta mezcla de polvos precursores en un vial cilíndrico de acero de aproximadamente 50  $\text{cm}^3$  (**Figura 3.3**) con bolas de acero endurecido con una relación bolas:polvo de 10:1. El proceso de molienda se llevó a cabo a temperatura ambiente en un molino de bolas de alta energía durante cinco horas intermitentes entre moliendas de 90 minutos con reposo de 30 minutos para evitar el sobrecalentamiento. De este proceso se obtuvieron polvos activados debido a la energía cinética. Los polvos molidos se compactaron o prensaron en matrices cilíndricas de acero de 10 mm de diámetro a una presión de 1250 MPa de donde se obtuvieron compactos o pastillas en verde, es decir, en su estado inicial. Estos compactos fueron sometidos a un tratamiento térmico de recocido a 800° C durante dos horas para eliminar posibles fases secundarias durante la molienda y completar la síntesis.

Las condiciones experimentales se siguieron de este modo debido a que la fase cristalina del LFO se vuelve estable y exclusiva después de al menos tres horas de molienda. Además, las fases generadas por la molienda, junto con los defectos estructurales

acumulados, desaparecen por encima de 800°C, lo que resulta en un refinamiento de la estructura cristalina según la investigación de Cristóbal *et al.* [56].



**Figura 3.1** Diagrama de Metodología Experimental para la sustitución catiónica con  $Ni^{2+}$



**Figura 3.2** Diagrama de flujo del procedimiento de síntesis y procesamiento para la sustitución catiónica con  $Ni^{2+}$

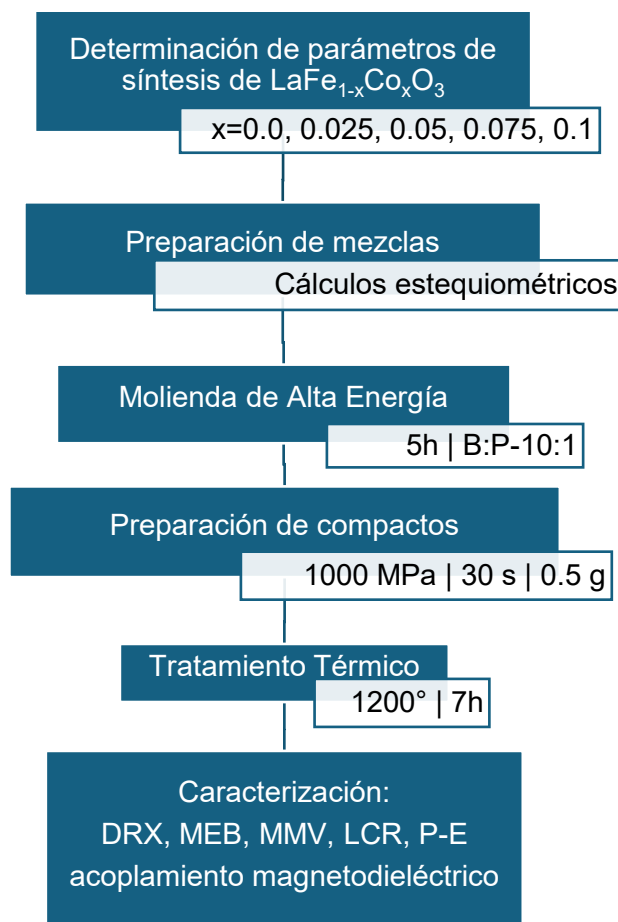


**Figura 3.3** Polvos precursores en vial de acero

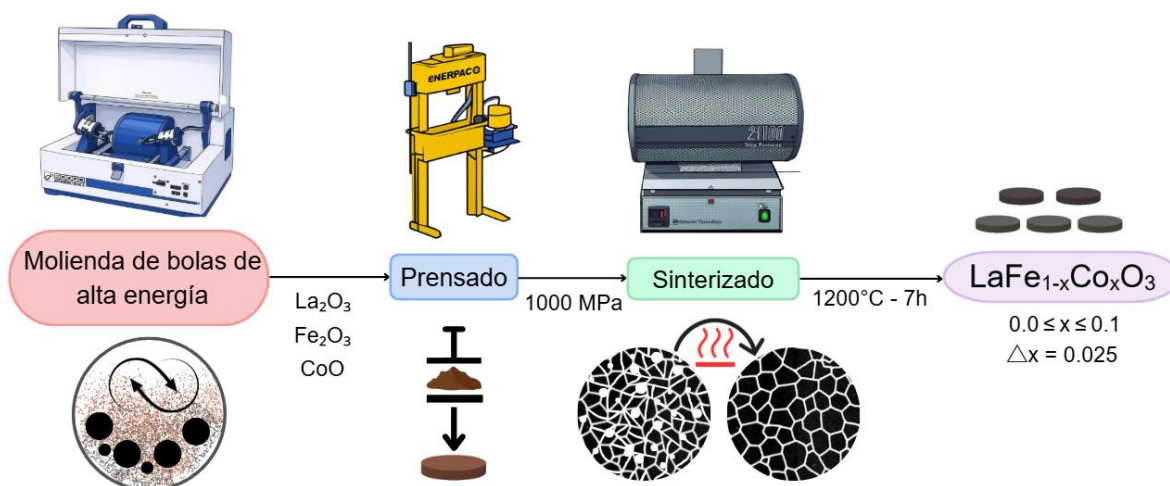
Los compactos resultantes se caracterizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para analizar la composición química del material; difracción de rayos X (DRX) para la estructura cristalina identificando la estructura con la base de datos cristalográficos abierta COD [61-69] con un refinamiento Rietveld para obtener los datos cristalográficos del material mediante el software MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [70] y una posterior simulación para analizar la distorsión de la estructura en el software VESTA (Visualization for Electronics and Structural Analysis) [71]; magnetometría de muestra vibrante (MMV) para explorar el comportamiento magnético; y, espectroscopía de impedancia mediante LCR, para el comportamiento dieléctrico. Las evaluaciones magnetoeléctricas se realizaron utilizando un portamuestras impreso en 3D a medida previamente diseñado acorde al espacio y dimensión, colocado dentro del magnetómetro acoplado al medidor LCR, donde se determinó el cambio en la permitividad con respecto al campo magnético en  $\pm 18$  kOe ( $\Delta H = 1$  kOe).

-Para  $\text{Co}^{2+}$ :

Se presenta el diagrama de flujo correspondiente a la metodología experimental (**Figura 3.4**) y a la síntesis y procesamiento de este sistema (**Figura 3.5**). La síntesis se llevó a cabo por molienda de alta energía utilizando óxidos precursores de alta pureza, partiendo de 5 g de polvos colocados en un vial de acero de aproximadamente  $50 \text{ cm}^3$  y bolas de acero endurecido con una relación bolas polvo de 10:1. El proceso se realizó a temperatura ambiente durante 90 minutos con intervalos de reposo de 30 minutos para evitar el sobrecalentamiento hasta completar 5 horas de molienda. Los polvos molidos activados se prensaron uniaxialmente en un molde cilíndrico de acero de 10 mm de diámetro a 1000 MPa para obtener compactos en verde, utilizando 0.5 g de polvo por pastilla. Estos compactos se sinterizaron a  $1200^\circ\text{C}$  durante 7 horas.



**Figura 3.4** Diagrama de Metodología Experimental para la sustitución catiónica con  $\text{Co}^{2+}$



**Figura 3.5** Diagrama de flujo del procedimiento de síntesis y procesamiento para la sustitución catiónica con  $\text{Co}^{2+}$

Este método de síntesis y procesamiento se utiliza porque se ha demostrado que se pueden obtener cerámicas avanzadas mediante esta vía [60]. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) Se obtuvieron patrones de difracción para cada composición identificando las fases, mismas que se obtuvieron de la base de datos cristalográfica abierta (COD) [61-69], los cuales se refinaron utilizando el software MAUD (Material Analysis Using Diffraction)[70] para determinar los datos cristalográficos de las muestras. Mismos que posteriormente se simularon con VESTA [71]. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) para analizar la morfología superficial. La caracterización magnética se llevó a cabo con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) en un rango de campos magnéticos de  $\pm 18$  kOe. El comportamiento dieléctrico se analizó mediante espectroscopia de impedancia con un medidor LCR en un rango de frecuencia de 50 Hz a 5 MHz. Para este análisis, ambas superficies planas de los compactos sinterizados se recubrieron con pasta conductora de plata. Los bucles de histéresis de polarización-campo eléctrico (P-E) se midieron a temperatura ambiente utilizando un sistema de prueba ferroeléctrica a 100 Hz. Las evaluaciones magnetoeléctricas se realizaron utilizando un portamuestras diseñado a medida, colocado dentro del magnetómetro acoplado al medidor LCR, donde se determinó el cambio en la permitividad con respecto al campo magnético en el rango de -18 a +18 kOe ( $\Delta H = 1$  kOe).

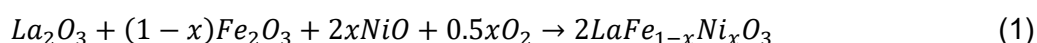
### 3.2 Materiales precursores

Se utilizaron óxidos en polvo como precursores para la síntesis de la LFO con níquel y cobalto usando los siguientes reactivos de alta pureza:

**Tabla 3.1** Reactivos precursores para síntesis de  $LaFe_{1-x}(Ni/Co)_xO_3$

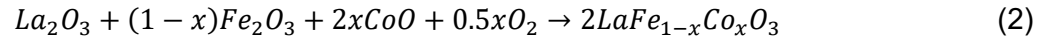
| Reactivo  | Marca / Grado de pureza                  |
|-----------|------------------------------------------|
| $La_2O_3$ | Sigma-Aldrich / 99.9 % en peso de pureza |
| $Fe_2O_3$ | Sigma-Aldrich / 99.9 % en peso de pureza |
| NiO       | Sigma-Aldrich / 99.8 % en peso de pureza |
| CoO       | Sigma-Aldrich / 99.9 % en peso de pureza |

Para la síntesis de LFO con la sustitución catiónica con  $Ni^{2+}$  se siguió la siguiente ecuación estequiométrica, donde x representa las concentraciones de níquel:



con  $0.0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$

Por otro lado, para el dopaje catiónico con  $\text{Co}^{2+}$  se sigue la siguiente ecuación estequiométrica:



donde  $0.0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$

### 3.2.1 Cálculos estequiométricos

Para conocer las cantidades de cada precursor para cada concentración se realizaron cálculos estequiométricos tomando en cuenta que se quiere partir de 5 g de polvos precursores para obtener la  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  y  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  a partir de las ecuaciones 1 y 2. Los cálculos que se presentan a continuación se realizaron tomando en cuenta la relación bolas:polvo 10:1 que se planteó en la metodología experimental, por lo que al pesarse las bolas y dar un total de 50 g, es necesario considerar los 5 g de polvos precursores para satisfacer este parámetro.

Para el cálculo de la sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$ , se varía el número de moles de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  respecto al  $\text{NiO}$ , donde  $x$  sería el nivel de níquel y en consecuencia, el número de moles de  $\text{NiO}$ , se considera también la variación del peso molecular de la ferrita ya con níquel dependiendo de la concentración, por lo que se presentan las ecuaciones correspondientes para obtener la cantidad de cada precursor para cada concentración.

Para la sustitución catiónica ( $\text{Ni}^{2+}$ ), incluyendo el ejemplo para la concentración de  $x=0.3$ :

$$m\text{La}_2\text{O}_3 = \frac{(m\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3)(P\text{MLa}_2\text{O}_3)(n)}{P\text{MLaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3}$$

$$m\text{La}_2\text{O}_3 = \frac{(5\text{g})(325.80794\text{g/mol})(1\text{mol})}{(243.60199\text{g/mol})(2\text{mol})} = 3.3436\text{ g}$$

$$m\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(m\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3)(P\text{MFe}_2\text{O}_3)(1 - x)}{P\text{MLaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3}$$

$$m\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(5\text{g})(159.687\text{ g/mol})(0.7\text{mol})}{(243.60199\text{g/mol})(2\text{mol})} = 1.1472\text{ g}$$

$$m\text{NiO} = \frac{(m\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3)(P\text{MNiO})(x)}{P\text{MLaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3}$$

$$mNiO = \frac{(5g)(74.6924g/mol)(0.3mol)}{(243.60199g/mol)(2mo)} = 0.4600 g$$

$$mO_2 = \frac{(mLaFe_{1-x}Ni_xO_3)(PMO_2)(0.5x)}{PMLaFe_{1-x}Ni_xO_3}$$

$$mO_2 = \frac{(5g)(31.998g/mol)((0.5 * 0.3)mol)}{(243.60199g/mol)(2mol)} = 0.0492 g$$

$$\text{Comprobación: } 3.3436 g + 1.1472 g + 0.4600 g + 0.0492 g = 5g$$

Para el dopaje catiónico ( $Co^{2+}$ ), incluyendo el ejemplo para la concentración de  $x=0.05$ :

$$mLa_2O_3 = \frac{(mLaFe_{1-x}Co_xO_3)(PMLa_2O_3)(n)}{PMLaFe_{1-x}Co_xO_3}$$

$$mLa_2O_3 = \frac{(5g)(325.80794g/mol)(1mol)}{242.90188g/mol(2mol)} = 3.3533 g$$

$$mFe_2O_3 = \frac{(mLaFe_{1-x}Co_xO_3)(PMFe_2O_3)(1-x)}{PMLaFe_{1-x}Co_xO_3}$$

$$mFe_2O_3 = \frac{(5g)(159.687 g/mol)(0.95 mol)}{242.90188 g/mol (2mol)} = 1.5614 g$$

$$mCoO = \frac{(mLaFe_{1-x}Co_xO_3)(PMCoO)(x)}{PMLaFe_{1-x}Co_xO_3}$$

$$mCoO = \frac{(5g)(74.9322g/mol)(0.05mol)}{242.90188 g/mol(2mol)} = 0.0771g$$

$$mO_2 = \frac{(mLaFe_{1-x}Co_xO_3)(PMO_2)(0.5x)}{PMLaFe_{1-x}Co_xO_3}$$

$$mO_2 = \frac{(5g)(31.998g/mol)((0.5 * 0.05)mol)}{(242.90188g/mol)(2mol)} = 0.0082 g$$

$$\text{Comprobación: } 3.3533 g + 1.5614 g + 0.0771 g + 0.0082 g = 5g$$

Realizando estos cálculos para cada concentración se tienen los siguientes resultados:

**Tabla 3.2** Valores de masa de reactivos precursores para la síntesis de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

| Contenido $\text{Ni}^{2+}$<br>(x mol) | $\text{La}_2\text{O}_3$ (g) | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (g) | $\text{NiO}$ (g) | $\text{O}_2$ (g) |
|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|
| 0                                     | 3.3554                      | 1.6446                      | 0.0000           | 0.0000           |
| 0.1                                   | 3.3515                      | 1.4784                      | 0.1537           | 0.0165           |
| 0.2                                   | 3.3476                      | 1.3126                      | 0.3070           | 0.0329           |
| 0.3                                   | 3.3437                      | 1.1472                      | 0.4599           | 0.0493           |
| 0.4                                   | 3.3397                      | 0.9821                      | 0.6125           | 0.0656           |
| 0.5                                   | 3.3358                      | 0.8175                      | 0.7648           | 0.0819           |

**Tabla 3.3** Valores de masa de reactivos precursores para la síntesis de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

| Contenido $\text{Co}^{2+}$<br>(x mol) | $\text{La}_2\text{O}_3$ (g) | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (g) | $\text{CoO}$ (g) | $\text{O}_2$ (g) |
|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|
| 0                                     | 3.3554                      | 1.6446                      | 0.0000           | 0.0000           |
| 0.025                                 | 3.3544                      | 1.6030                      | 0.0386           | 0.0041           |
| 0.050                                 | 3.3533                      | 1.5614                      | 0.0771           | 0.0082           |
| 0.075                                 | 3.3533                      | 1.5614                      | 0.0771           | 0.0082           |
| 0.1                                   | 3.3522                      | 1.5198                      | 0.1156           | 0.0123           |

### 3.3 Equipos de síntesis

En esta sección se describen los equipos utilizados para la síntesis de las ferritas de lantano tanto con níquel como con cobalto.

#### 3.3.1 Molino de alta energía

Los molinos de alta energía son sistemas electromecánicos que están compuestos por un motor eléctrico y partes mecánicas que producen movimientos cíclicos, proporcionando energía cinética a los medios de molienda y a los reactivos. Estos dispositivos utilizan viales de acero, que están fijados en porta muestras móviles y contienen las bolas y los precursores. Además, tienen un dispositivo de control que gestiona el tiempo de molienda. A lo largo del proceso, los viales son sacudidos con fuerza describiendo trayectorias en el espacio parecidas a un ocho o al símbolo de infinito, lo que genera interacciones entre bola-bola, bola-pared, bola-polvo-bola y bola-polvo-pared. Cada choque transforma la energía cinética en energía de impacto, lo que propicia reacciones y transformaciones de estado

sólido entre los precursores que se introducen. Este mecanismo de activación superficial permite disminuir la temperatura y/o el tiempo requerido para la difusión, funcionando como un proceso facilitador de la reacción en estado sólido. La **Figura 3.6** muestra el molino utilizado para la síntesis, sustitución y dopaje catiónico, un Molino de la marca SPEX Sample Prep modelo mixer/mil 8000 serie D con dos porta muestras para viales.



**Figura 3.6** Molino de alta energía SPEX 8000-D

### 3.3.2 Prensa Hidráulica

Se empleó una prensa hidráulica ENERPAC serie IPE-5005 (**Figura 3.7**), con una capacidad máxima de carga de 50 toneladas imperiales y una presión máxima de funcionamiento de 10 000 psi. El equipo cuenta con una apertura máxima de 48.56 pulgadas y velocidades de operación de 2.9 in/s en avance rápido y 28.9 in/s en prensado, reguladas mediante un control que permite determinar la carga aplicada. El prensado y compactación de los polvos cerámicos se realizó utilizando un dado de acero inoxidable con un diámetro de 10 mm (1 cm). Para la preparación de los compactos se emplearon 0.5 g de muestra. Para la sustitución catiónica con níquel, a mezcla se coloca en el dado y se somete a una carga de 10 toneladas, equivalente a un esfuerzo de 1250 MPa, manteniéndose durante 30 segundos antes de retirar el compacto. Por otro lado, para el cobalto, se somete a una carga de 8 toneladas que equivale un esfuerzo de 1000 MPa y conservando las demás condiciones.



**Figura 3.7** Prensa hidráulica ENERPAC IPE-5005

### 3.3.3 Horno de mufla tubular

Para el tratamiento térmico se hizo uso de un horno Thermolyne modelo 21100 (**Figura 3.8**), que cuenta con un control automático de la temperatura con función autoajustable que permite mantener la temperatura preestablecida deseada. Este equipo es programable, lo que permite aplicar diferentes rampas de calentamiento, así como definir el tiempo que se requiera mantener la temperatura objetivo una vez alcanzada. Adicionalmente, dispone de una alarma autoajustable que protege tanto al horno como a las muestras en caso de sobrecalentamiento.

Los polvos y los compactos se colocaron en crisoles y se sometieron al tratamiento térmico con el objetivo de aportar la energía necesaria para terminar de formar las fases cristalinas derivadas de la molienda. En este trabajo, las muestras fueron tratadas a 800 °C durante dos horas para el caso del níquel. y a 1200°C durante siete horas con una velocidad de calentamiento en ambos casos de 10°C/min.



**Figura 3.8** Horno de mufla tubular Thermolyne 21100

### 3.3.4 Horno eléctrico de mufla tubular

Un horno eléctrico de mufla tubular es un equipo de calentamiento empleado para llevar a cabo tratamientos térmicos, procesos de purificación y síntesis de materiales. Su diseño consiste en una cavidad cilíndrica, fabricada con material refractario, que incorpora un sistema de resistencias eléctricas en forma de serpentines, incrustadas en una matriz aislante térmica, además de un controlador electrónico de temperatura. Estas características permiten realizar tratamientos térmicos bajo atmósfera controlada; en la síntesis de las ferritas de esta investigación, se trata de una atmósfera oxidante (aire). De la misma manera, este equipo se empleó para sinterizar los materiales, la diferencia respecto al otro horno es el rango de temperatura. El equipo utilizado fue un horno tubular de tres zonas, marca Lindberg/Blue (**Figura 3.9**) capaz de alcanzar una temperatura de 1200°C y mantenerla durante 7 horas.



**Figura 3.9** Horno eléctrico tubular Lindberg/Blue

## 3.4 Caracterización

### 3.4.1 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS)

La composición química de las muestras se analizó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) utilizando un espectrómetro Thermo Scientific K- $\alpha$  (**Figura 3.10**), equipado con una fuente de rayos X Al K $\alpha$  monocromatizada (1486.6 eV) que opera a 150 W, para este análisis se usaron polvos tratados. Para los barridos de alta resolución

se empleó un tamaño de punto de rayos X de  $400\ \mu\text{m}^2$ , con energías de paso de 200 eV en los espectros generales y de 20 eV en los espectros de alta resolución. El desplazamiento energético inducido por la carga electrostática se corrigió tomando como referencia la señal del carbono C1s a 284.6 eV.

La técnica XPS permite obtener información detallada sobre:

- Composición elemental superficial: identifica los elementos presentes en los primeros nanómetros de la muestra.
- Estados de oxidación y entorno químico: a partir de los desplazamientos químicos en los picos, se pueden distinguir diferentes estados de valencia y la naturaleza de los enlaces químicos.
- Distribución relativa de especies: mediante el análisis de áreas bajo los picos y su normalización, se cuantifica la proporción relativa de cada elemento.
- Evidencia de dopaje o sustitución: en este caso, la presencia de señales asociadas al  $\text{Fe}^{3+}$  y al  $\text{Fe}^{4+}$ .
- Pureza y contaminantes superficiales: la técnica también revela posibles contaminaciones (como carbono adventicio, oxígeno extra o residuos de aglomerantes), lo que ayuda a evaluar la calidad del tratamiento térmico y de la síntesis.



**Figura 3.10** Espectrómetro Thermo Scientific K- $\alpha$  para XPS

### 3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización de la estructura cristalina de las muestras se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker D-8, **Figura 30.11**, equipado con radiación de cobre ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$ ). Los patrones de difracción se registraron en tiempo real en el rango de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$ , lo que permitió obtener información detallada sobre la disposición cristalina de cada composición. El análisis de los difractogramas se realizó mediante el refinamiento de Rietveld empleando el software libre Material Analysis Using Diffraction (MAUD). Esta metodología no solo proporciona los parámetros cristalográficos básicos (constantes de red, simetría y grupo espacial), sino que también permite:

- Identificar fases cristalinas presentes y cuantificar su proporción relativa.
- Detectar impurezas o fases secundarias, lo que resulta esencial para evaluar la pureza del material sintetizado.
- Refinar posiciones atómicas y factores de ocupación, confirmando la incorporación de dopantes o sustituciones en la red cristalina.
- Analizar el tamaño de cristalito y la microdeformación, parámetros que influyen directamente en las propiedades físicas del material.
- Comparar experimentalmente la estructura obtenida con modelos teóricos, validando la formación de la fase esperada.

De esta forma, los datos cristalográficos obtenidos para cada composición permiten corroborar la formación de las fases deseadas y evaluar el efecto de las condiciones de síntesis y dopaje sobre la estructura final del material.



**Figura 30.11** Difractómetro Bruker D-8 con radiación de cobre ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$ )

### 3.4.3 Microscopía electrónica de barrido

El estudio de la morfología superficial de los compactos se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un sistema FEI Quanta FEG 250 (**Figura 3.12**) para el sistema con  $\text{Ni}^{2+}$ . Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de los materiales, revelando aspectos como:

- Topografía y textura superficial, mostrando la distribución de granos, porosidad y posibles defectos.
- Tamaño y forma de las partículas, lo cual es fundamental para correlacionar la microestructura con las propiedades físicas del material.
- Homogeneidad en la compactación, evidenciando si el prensado y el tratamiento térmico generaron superficies uniformes o si persisten irregularidades.
- Presencia de fracturas, aglomerados o vacíos, que pueden influir en la densidad y en el desempeño funcional del material.

El uso de un sistema con fuente de emisión de campo proporciona una mayor resolución y contraste en las imágenes, facilitando la identificación de detalles finos en la microestructura. Por lo que el análisis MEB enriquece la información obtenida por técnicas de caracterización estructural como la DRX, aportando evidencia sobre la calidad de los compactos y la efectividad de los procesos de síntesis y dopaje.



**Figura 3.12** Sistema FEI Quanta FEG 250

Por otro lado, para el sistema con  $\text{Co}^{2+}$ , la morfología superficial de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con un sistema HITACHI TM3030 (**Figura 3.13**), que permite obtener imágenes de alta resolución de la topografía y distribución de partículas, proporcionando información sobre la homogeneidad, porosidad y características microestructurales relevantes para la evaluación del material.



**Figura 3.13** Sistema HITACHI TM3030

#### 3.4.4 Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

Las propiedades magnéticas de las muestras se caracterizaron mediante un magnetómetro de muestra vibrante (MMV), modelo MicroSense EV7 (**Figura 3.14**), aplicando campo magnético en un rango de  $\pm 18$  kOe. Esta técnica consiste en hacer vibrar la muestra dentro de un campo magnético uniforme, lo que induce una señal proporcional al momento magnético del material. El sistema detecta esta señal mediante bobinas de captación, lo que permite obtener curvas de magnetización en función del campo aplicado.

El uso del MMV permite:

- Medir la magnetización total y remanente, así como la coercitividad del material.
- Caracterizar la respuesta magnética en diferentes composiciones y condiciones de síntesis.
- Identificar comportamientos ferro, ferri o antiferromagnéticos, según la forma de las curvas M–H.
- Evaluar la influencia del dopaje o tratamiento térmico en la intensidad y estabilidad de las propiedades magnéticas.
- Comparar la saturación magnética entre distintas fases, lo que resulta esencial para correlacionar estructura y funcionalidad.

Este análisis proporciona información cuantitativa sobre la naturaleza magnética intrínseca de los materiales, lo que permite relacionar las propiedades con los análisis estructurales y químicos.



**Figura 3.14** Magnetómetro de muestra vibrante MicroSense EV7

#### 3.4.4 Propiedades dieléctricas y eléctricas

Las propiedades dieléctricas se evaluaron con espectroscopia de impedancia mediante un medidor LCR Hioki Hi-Tester 3532-50 (**Figura 3.15**), en un rango de frecuencia de 50 Hz a 5 MHz. Este equipo permite medir parámetros eléctricos fundamentales como la capacitancia (C), la inductancia (L) y la resistencia (R), lo que permite calcular propiedades derivadas como la permitividad dieléctrica, las pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) y la conductividad alterna.

El análisis en un rango amplio de frecuencias ofrece información clave sobre:

- Respuesta dieléctrica dependiente de la frecuencia, evidenciando procesos de polarización electrónica, iónica y dipolar.
- Comportamiento intergranular y efectos de la microestructura, como la presencia de porosidad o límites de grano que influyen en la respuesta eléctrica.

- Estabilidad dieléctrica y pérdidas asociadas, parámetros relevantes para aplicaciones en dispositivos electrónicos y materiales funcionales.
- Impacto del dopaje y del tratamiento térmico, que pueden modificar la movilidad de cargas y la capacidad de almacenamiento de energía del material.

Al igual que las otras caracterizaciones, permite comparar comportamientos con los resultados estructurales y magnéticos, proporcionando un estudio integral de la funcionalidad de los materiales.



**Figura 3.15** Medidor LCR Hioki Hi-Tester 3532-50

### 3.4.5 Pruebas ferroeléctricas

Se realizaron pruebas ferroeléctricas mediante el sistema Premier II de Radiant Technologies (**Figura 3.16**) para evaluar la polarización ferroeléctrica de las muestras, se operó a una frecuencia de 100 Hz. Este equipo permite aplicar campos eléctricos alternos controlados y registrar la respuesta de polarización del material, generando curvas características de histéresis eléctrica.

El análisis de polarización mediante este método proporciona información clave sobre:

- Curvas de histéresis P–E, que permiten identificar la naturaleza ferroeléctrica del material y cuantificar parámetros como la polarización remanente ( $P_r$ ) y el campo coercitivo ( $E_c$ ).
- Capacidad de conmutación de dominios ferroeléctricos, evidenciando la facilidad con la que los dipolos eléctricos cambian de orientación bajo un campo aplicado.
- Influencia del dopaje y del tratamiento térmico en la magnitud de la polarización y en la forma de la curva de histéresis, lo que permite correlacionar la microestructura con las propiedades funcionales.

Se realizó para evaluar la naturaleza ferroeléctrica intrínseca de las composiciones sintetizadas, así como, para establecer la relación entre su estructura cristalina y su comportamiento ferroeléctrico.



**Figura 3.16** Sistema Premier II de Radiant Technologies

### 3.4.6 Acoplamiento magnetodieléctrico

El acoplamiento magnetodieléctrico se caracteriza utilizando un portamuestras con electrodos diseñado a medida para ser colocado dentro del magnetómetro y que a su vez se conecta al medidor LCR. Este montaje experimental permite usar la técnica de espectroscopia de impedancia para evaluar la permitividad dieléctrica en función del campo magnético aplicado, en este caso particular, en un intervalo de  $-18$  a  $+18$  kOe, con incrementos de  $\Delta H = 1$  kOe.

Este tipo de medición permite:

- Determinar el acoplamiento magnetodieléctrico, es decir, cómo la respuesta dieléctrica del material se ve influida por el campo magnético externo.
- Analizar la estabilidad y reproducibilidad de la permitividad, lo que permite identificar posibles transiciones de fase o efectos de polarización dependientes del campo.
- Evaluar la influencia del dopaje y la microestructura, ya que la presencia de defectos, límites de grano o sustituciones catiónicas puede modificar la intensidad del efecto magnetodieléctrico.

- Correlacionar propiedades estructurales y funcionales, complementando los resultados obtenidos por difracción de rayos X, espectroscopía y caracterización magnética.

Estas mediciones validan su potencial como materiales multifuncionales.

## 3.5 Procedimientos

### 3.5.1 Molienda de alta energía

La síntesis de la LFO se llevó a cabo mezclando las cantidades estequiométricas de la **Tabla 3.2** y la **Tabla 3.3** para obtener un total de 5 g de material. Los óxidos precursores se colocan dentro del vial de acero endurecido con volumen aproximado de 50 cm<sup>3</sup> junto con las bolas de acero de dos tamaños, con diámetros de 1.27 cm (1/2 in) y 0.635 cm (1/4 in) usando una relación de bolas/polvo de 10:1. Posteriormente los viales son colocados y fijados en los porta muestras y se programan los ciclos de 90 minutos con reposos de 30 minutos hasta llegar al tiempo requerido de molienda. Finalmente, al terminar la molienda, se retiran los viales y se recupera el polvo obtenido.

### 3.5.2 Preparación de compactos

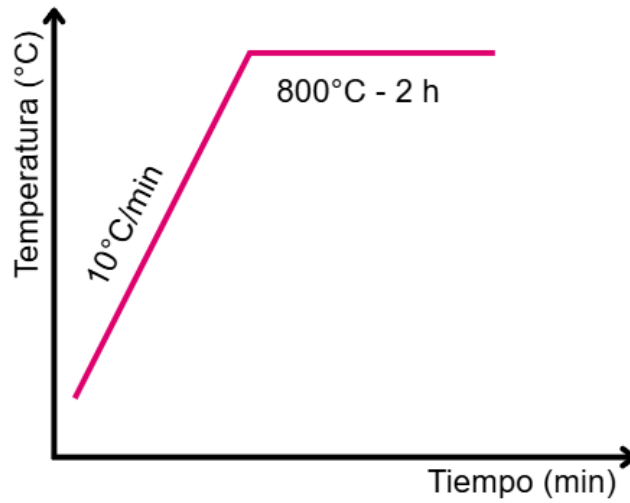
Al tener los polvos activados, se procede al prensado, los polvos se dispersan con acetona y posteriormente se colocan en la matriz para prensarlos, para el níquel se usan 10 toneladas (1250 MPa) y para cobalto, 8 toneladas (1000 MPa), ambos se dejan bajo la presión 30 segundos y posteriormente, se recupera el compacto en verde para su sinterización.

### 3.5.3 Tratamiento térmico

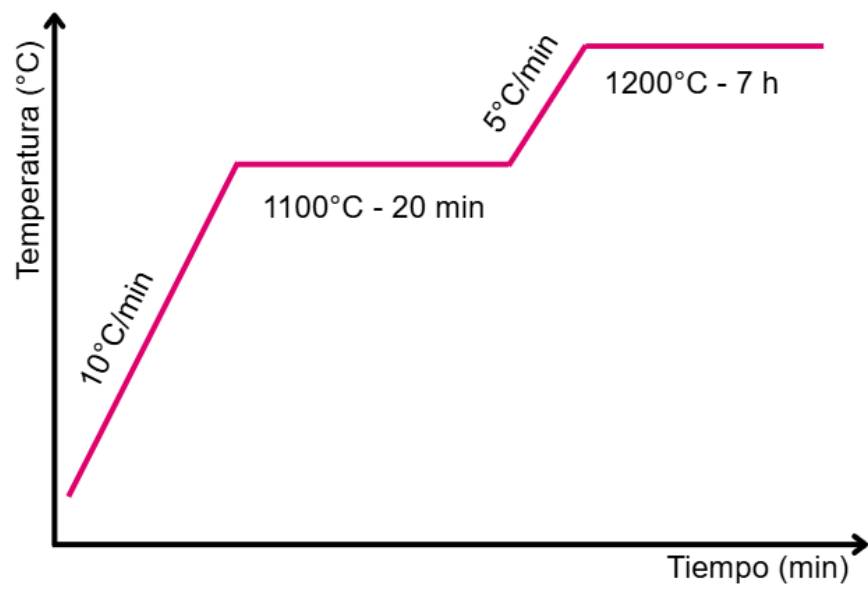
Los compactos en verde se colocan en crisoles para su respectiva sinterización con la finalidad de propiciar la difusión del material y que se termine de consolidar la fase correspondiente a la LFO, se utilizan las siguientes rampas de calentamiento.

Para la composición con níquel, la rampa de calentamiento es continua, **Figura 3.17**, debido a que al no ser una temperatura tan elevada, la variación de temperatura es menor, por lo que puede estabilizarse de manera constante.

Por otro lado, para la composición con Co<sup>2+</sup> se utiliza una temperatura más elevada y por mayor tiempo, por lo que se da un pequeño periodo de estabilización antes de llegar a la temperatura más alta para mantenerse por mucho tiempo (**Figura 3.18**).



**Figura 3.17** Rampa de calentamiento para la ferrita con níquel



**Figura 3.18** Rampa de calentamiento para la ferrita con cobalto

## Capítulo IV. Resultados y Discusión

Este capítulo presenta y analiza los resultados obtenidos mediante la caracterización de los materiales sintetizados. La investigación se organiza en dos secciones principales, una corresponde a la sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$  y la otra al dopaje con  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente. Cada sección integra análisis de la caracterización estructural, morfológica y funcional, con el objetivo de correlacionar la composición química, la microestructura y las propiedades multiferroicas.

La sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$  se enfoca en el estudio del sistema  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ;  $\Delta x=0.1$ ), para evaluar la viabilidad de la sustitución catiónica y su impacto sobre la estructura y propiedades de la LFO. Se inicia con un análisis teórico basado en los criterios Hume-Rothery (HR) con las consideraciones de sustitución catiónica para formular la hipótesis sobre la incorporación efectiva del catión para después presentar los resultados de caracterización estructural mediante difracción de rayos X, incluyendo la identificación de fases, el refinamiento Rietveld y el análisis de modificaciones en parámetros cristalográficos como ángulos de enlace, ancho de banda y distorsiones tipo tilt. La caracterización morfológica se aborda a través del análisis de porosidad, mientras que las propiedades dieléctricas se estudian mediante mediciones de permitividad y pérdidas dieléctricas. Respecto a las propiedades magnéticas, se analizan los ciclos de histéresis y se profundiza en el estudio de anisotropía magnética para la composición  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ . Finalmente, se explora el acoplamiento magnetodieléctrico como indicador de la interacción entre ordenamientos ferroicos.

Por otro lado, la segunda sección aborda al sistema  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ;  $\Delta x=0.25$ ) con un enfoque similar al evaluar el dopaje mediante HR, hacer la evaluación del dopaje catiónico, así como sus posibles efectos sobre la estructura cristalina. La caracterización estructural incluye también refinamiento y análisis de distorsiones. Se determina tamaño promedio de grano y las propiedades dieléctricas se analizan en función de la permitividad, pérdidas, polarización y su variación con la temperatura. Se reporta conductividad y propiedades magnéticas para explorar finalmente el acoplamiento magnetodieléctrico como un efecto resultante en función del dopaje.

## 4.1 Sustitución catiónica con $\text{Ni}^{2+}$

### 4.1.1 Evaluación de viabilidad de dopaje con níquel en $\text{LaFeO}_3$ (0-0.5)

#### 4.1.1.1 Análisis de Hume-Rothery

Las reglas de Hume-Rothery (HR) son criterios que permiten predecir la formación de soluciones sólidas sustitucionales entre dos metales dentro de una matriz. Aunque fueron originalmente formuladas para sistemas metálicos, bajo ciertas restricciones pueden aplicarse de manera indirecta al estudio de materiales cerámicos. Los criterios que engloba son los siguientes [72]:

1. Tamaño atómico: la diferencia de radio entre los dos elementos debe ser inferior al 15%, para evitar distorsiones significativas.
2. Estructura cristalina: Los elementos deben tener la misma estructura cristalina, dado que, si se tienen diferentes, una podría transformarse en la otra.
3. Electronegatividad: La diferencia debe ser mínima debido a que puede formarse un compuesto intermetálico y no una solución sólida.
4. Valencia: Una valencia diferente puede llevar a la formación de compuestos no deseados.

Establecido lo anterior, se tiene lo siguiente: para  $\text{Ni}^{2+}$  en sitio  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico, se comparan sus propiedades tomando en cuenta la coordinación (VI):

**Tabla 4.1** Propiedades de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$

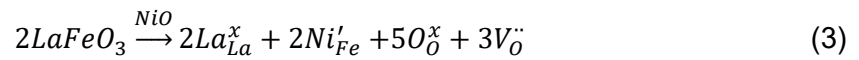
| Propiedad                    | $\text{Fe}^{3+}$          | $\text{Ni}^{2+}$              |
|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Radio iónico                 | 0.645 Å                   | 0.69 Å                        |
| Estado de oxidación          | 3+                        | 2+                            |
| Electronegatividad (Pauling) | 1.83                      | 1.91                          |
| Momento magnético            | 5.9 $\mu\text{B}$         | 2.8 $\mu\text{B}$             |
| Configuración electrónica    | $[\text{Ar}]3\text{d}^5$  | $[\text{Ar}]3\text{d}^8$      |
| Estructura cristalina típica | Octaédrica en perovskitas | Octaédrica en óxidos tipo NiO |

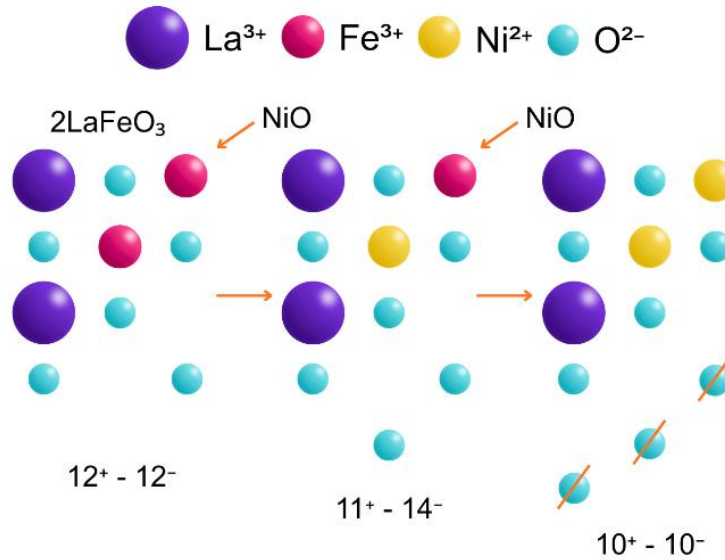
De la **Tabla 4.1** se tiene que la diferencia de radios iónicos entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  es de  $\approx 7\%$ , valor inferior al umbral crítico propuesto en las reglas HR, lo que permitiría la formación de soluciones sólidas sin generar fases secundarias. Debido a la variación en el estado de oxidación entre cationes, se prevé algún mecanismo de carga que compense la diferencia. Por su parte, la electronegatividad tiene una diferencia mínima, favoreciendo la formación de la solución sólida. Ambos cationes presentan una configuración electrónica compatible con la coordinación octaédrica de la perovskita, lo que al  $\text{Ni}^{2+}$  lo hace compatible con la coordinación octaédrica de oxígenos de la LFO, es decir, podría estabilizarse en la estructura sin alterar la fase cristalina principal. Particularmente, el  $\text{Ni}^{2+}$  favorecería la interacción de doble intercambio al tener sus orbitales parcialmente llenos.

#### 4.1.1.2 Análisis de sustitución catiónica

Debido a que el catión considerado para sustitución tiene menor estado de oxidación se realiza un análisis de sustitución catiónica que permite evaluar las posibilidades de los mecanismos de carga que pudieran presentarse, en este caso para el  $\text{Ni}^{2+}$  se plantean los siguientes mecanismos:

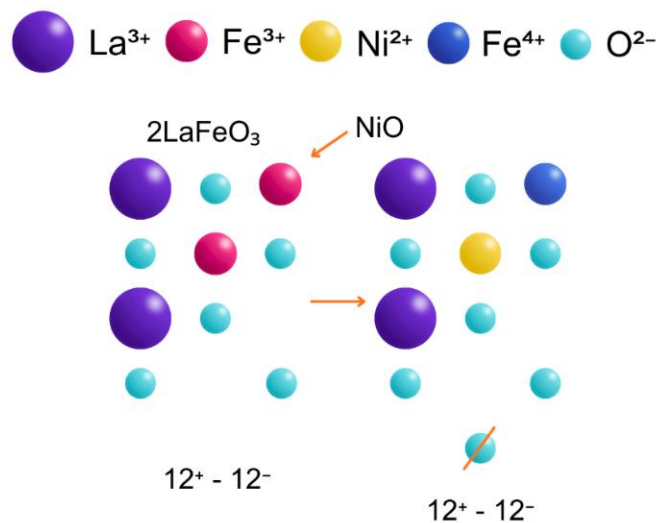
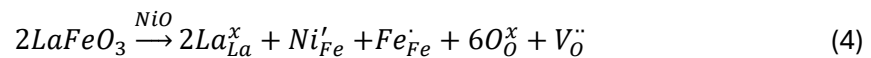
Mecanismo 1: Se consideran dos moléculas de  $\text{LaFeO}_3$ , al agregar el  $\text{NiO}$  comienza a descompensarse la carga y dado que es necesario mantener la neutralidad, se observa que de cada 2 moléculas de  $\text{NiO}$ , se generan tres vacancias de oxígeno considerando que sustituye al  $\text{Fe}^{3+}$ , como se muestra en la **Figura 4.1**, lo que contribuiría a la conductividad mixta del material dopado que podría repercutir en un comportamiento ferroeléctrico respecto a la permitividad. Las vacancias de oxígeno pueden también contribuir al comportamiento Maxwell-Wagner por la presencia de acumuladores de carga, dado que las vacancias favorecen la movilidad de estos y reducirían la resistividad. Este mecanismo se describe mediante la siguiente expresión [42]:





**Figura 4.1** Análisis de sustitución catiónica en la LFO con sustitución catiónica de  $\text{Ni}^{2+}$  en sitios  $\text{Fe}^{3+}$ . Mecanismo 1

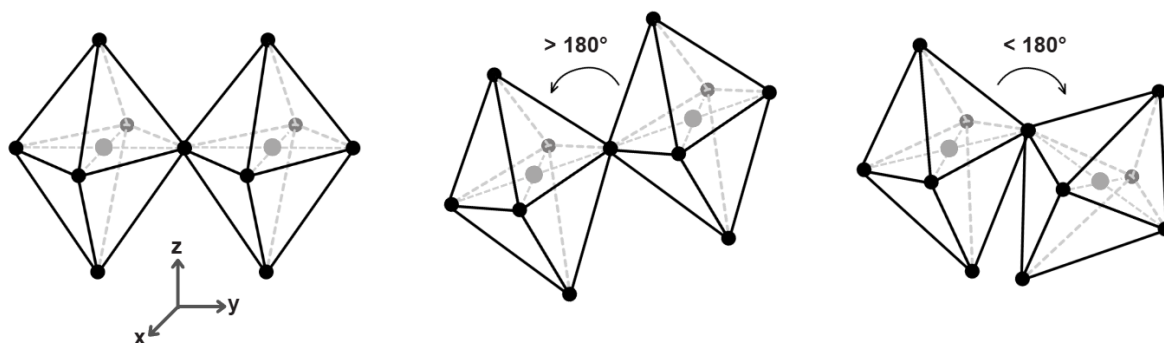
Mecanismo 2: Se consideran también dos moléculas de  $\text{LaFeO}_3$ , sin embargo, al agregar el  $\text{NiO}$  para mantener la neutralidad, se puede tener que el  $\text{Fe}^{3+}$  cambie a un estado de valencia de  $\text{Fe}^{4+}$ , donde por cada molécula de  $\text{NiO}$ , se generará una vacancia de oxígeno considerando la oxidación, como se ejemplifica en la **Figura 4.2** de acuerdo con la siguiente expresión:



**Figura 4.2** Análisis de sustitución catiónica en la LFO con sustitución catiónica de  $\text{Ni}^{2+}$  en sitios  $\text{Fe}^{3+}$ . Mecanismo 2

#### 4.1.1.3 Hipótesis

Es posible sintetizar LFO con sustitución parcial de  $\text{Ni}^{2+}$  a distintas concentraciones mediante molienda mecánica de alta energía asistida por tratamiento térmico, obteniendo una fase ortorrómbica sin presencia de fases secundarias o precursoras. La sustitución catiónica, debido a la diferencia de radio iónico entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , resultará en una distorsión de la estructura cristalina que producirá una inclinación octaédrica, IO, (**Figura 4.3**) que a su vez resultará en una inclinación de espines, IE, que modificarán el orden AFM tipo G induciendo ferromagnetismo. Adicionalmente, por mecanismo de compensación de carga, se oxidará el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{4+}$ , generando interacciones de doble intercambio FM. Al ser un multiferroico tipo impropio, se espera que el comportamiento ferroeléctrico mejore, aumentando la permitividad dieléctrica y favoreciendo el acoplamiento magnetodielectrico.



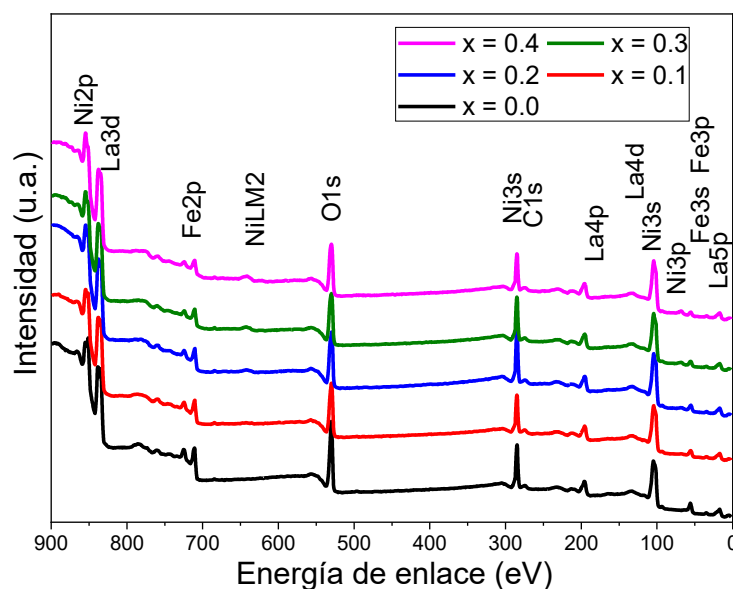
**Figura 4.3** Inclinación de octaedros de oxígenos

#### 4.1.2 Composición química

De la **Figura 4.4** a la 4.7 se muestran los espectros XPS correspondientes al análisis de la composición superficial, incluyendo la caracterización elemental de  $\text{Fe}2p$ ,  $\text{La}3d$ - $\text{Ni}2p$  y  $\text{O}1s$ , así como sus respectivas deconvoluciones para las muestras  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0.0 \leq x \leq 0.4$  y  $\Delta x = 0.1$ . Es importante mencionar que la nomenclatura que se usa en este análisis indica el nivel electrónico específico del cual se emiten los fotoelectrones, es decir, el número y la letra corresponden al orbital atómico ( $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$ ...), mientras que el símbolo químico señala el elemento analizado. Por ejemplo,  $\text{Fe}2p$ , corresponde al nivel  $2p$  del hierro, que gráficamente se usa para distinguir estados de oxidación del hierro.

En la **Figura 4.4** se aprecian desplazamientos de los espectros generales de las distintas concentraciones con cambios de intensidad, lo que indica una variación en el potencial químico y en la densidad de estados disponibles. Un desplazamiento a mayor energía de enlace está asociado a una mayor oxidación efectiva relacionada con una menor densidad electrónica y/o a variaciones de carga provocadas por vacancias de oxígeno debido a la

sustitución catiónica en la LFO. El desplazamiento y el cambio de forma de los espectros en XPS dan información sobre la redistribución de cargas en la red y sobre los cationes de transición presentes, es decir, en un entorno reductor, en este caso particular, el que se produciría por presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  y gran cantidad de vacancias, según lo indicado en la expresión (3) del mecanismo 1 de compensación de carga, los picos del espectro se desplazarían a menores energías de enlace y los picos satélites modifican su intensidad. La energía de enlace es la energía necesaria para extraer un electrón de un orbital interno (como 2p en Fe o Ni) hacia el vacío, en XPS, se mide asociado al nivel de Fermi, por lo que la energía depende de la valencia del átomo, el entorno químico y el estado final después de la fotoemisión. Es por lo que, en un entorno reductor, que es aquel donde se donan electrones al sistema, se genera una mayor densidad electrónica local, menor atracción núcleo-electrón efectiva, es decir, se encuentra menos ligado, por lo que la energía necesaria para extraerlo es menor, provocando un corrimiento a menores valores de energía. Contrario a este escenario, cuando se tiene un desplazamiento a mayor energía de enlace, se asocia a un entorno oxidante, en este caso, descrito por la expresión (4) asociada al mecanismo 2 de compensación de carga propuesto, lo que modifica el potencial químico y provoca un menor apantallamiento de electrones y en consecuencia, mayor energía de enlace. Es por lo anterior que x, al controlar la concentración y composición, provoca cambios de posición que reflejan ajustes en el Fe teniendo un impacto directo en transporte electrónico y magnetismo.



**Figura 4.4** Espectros de XPS de polvos de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.4$ ,  $\Delta x = 0.1$

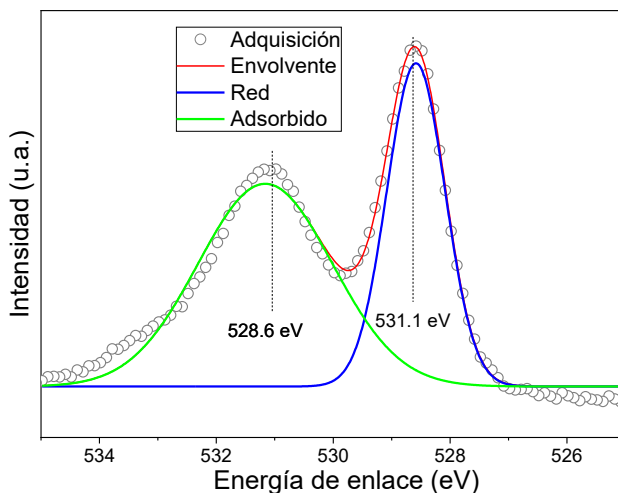
En la **Figura 4.4** se aprecian desplazamientos de los espectros generales de las distintas concentraciones con cambios de intensidad, lo que indica una variación en el potencial químico y en la densidad de estados disponibles. Un desplazamiento a mayor energía de enlace está asociado a una mayor oxidación efectiva relacionada con una menor densidad electrónica y/o a variaciones de carga provocadas por vacancias de oxígeno debido a la sustitución catiónica en la LFO. El desplazamiento y el cambio de forma de los espectros en XPS dan información sobre la redistribución de cargas en la red y los cationes de transición presentes, es decir, cuando se tiene un entorno reductor, en este caso particular, que se daría por presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  y gran cantidad de vacancias, que es lo que nos dice la expresión (3) del mecanismo 1 de compensación de carga, los picos del espectro se desplazarían a menor energía de enlace y los picos satélites cambian de intensidad.

La energía de enlace es la energía necesaria para extraer un electrón de un orbital interno (como  $2p$  en Fe o Ni) hacia el vacío, en XPS, se mide asociado al nivel de Fermi, por lo que la energía depende de la valencia del átomo, el entorno químico y el estado final después de la fotoemisión. Es por ello que en un entorno reductor, que es aquel donde se donan electrones al sistema, se genera una mayor densidad electrónica local, menor atracción núcleo-electrón efectiva, es decir, se encuentra menos ligado, por lo que la energía necesaria para extraerlo es menor, provocando un corrimiento a menores valores de energía. Contrario a este escenario, cuando se tiene un desplazamiento a mayor energía de enlace, se asocia a un entorno oxidante, en este caso, descrito por la expresión (4) asociada al mecanismo 2 de compensación de carga propuesto, lo que modifica el potencial químico y provoca un menor apantallamiento de electrones y en consecuencia, mayor energía de enlace. Es por lo anterior que  $x$ , al controlar la concentración y composición, provoca cambios de posición que reflejan ajustes en el Fe teniendo un impacto directo en transporte electrónico y magnetismo.

En la **Figura 4.4** se observa también la presencia de  $\text{C}1s$ , dado que las muestras no se sintetizaron en una atmósfera controlada este carbono se asocia a contaminación por carbono adventicio, así como se utiliza de referencia de carga en los espectros, ya que el pico C-C se presenta a aproximadamente 284.8 eV, por lo que en  $\text{C}1s$  se tienen componentes C-C y C-O-C característicos de este elemento.

En la **Figura 4.5** se muestran las deconvoluciones para el espectro correspondiente al oxígeno, analizando la composición  $x=0.3$  al ser intermedia y dado que todas las demás presentan el mismo comportamiento. Se muestra un ajuste multicomponente

correspondiente al oxígeno correspondiente a la red y al adsorbido. El oxígeno de red engloba las contribuciones de La-O y Fe-O a la red cristalina con un pico característico a  $\sim 528.6$  eV que corresponde al rango usual para este elemento [73], por su parte, el oxígeno adsorbido, en  $\sim 531.1$  eV relacionado con las vacantes de oxígeno en la misma red de la LFO, acorde a los mecanismos de compensación de carga propuestos anteriormente.

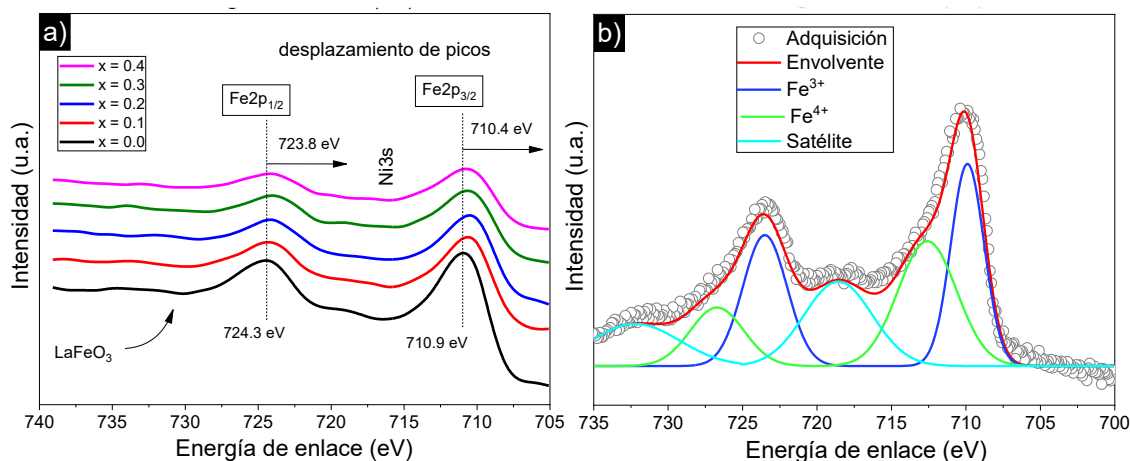


**Figura 4.5** Espectro con deconvoluciones para el O1s

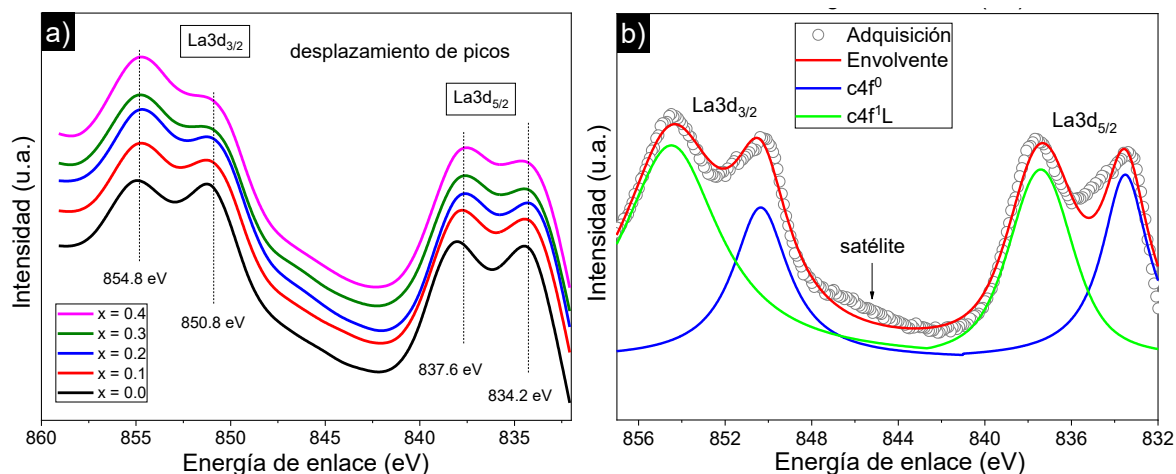
Se aprecia que el pico del oxígeno de red domina sobre el de oxígeno adsorbido, lo que indica un oxígeno bien coordinado en la red perovskita y una baja concentración de vacancias asociado a la presencia de estados más oxidados, en este caso, optando por el  $\text{Fe}^{4+}$ , lo que favorecería la aparición de interacciones de doble intercambio.

La **Figura 4.6 a)** muestra el espectro elemental de Fe2p para todas las composiciones mencionadas, así como las deconvoluciones en **Figura 4.6 b)** para la concentración media. Se pueden observar picos dobles en 709.92 y 723.52 eV correspondientes a los estados  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  del  $\text{Fe}^{3+}$  y los de  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  del  $\text{Fe}^{4+}$  en 712.70 y 726.90 eV [74] con un pico satélite en 718.50 eV, que corresponde a un efecto de excitación final-state, que en XPS sucede cuando un fotón expulsa un electrón de un orbital interno, en este caso del Fe2p, y el sistema quede en un estado excitado, que al analizar la forma e intensidad da información del estado de valencia, mismo que se observa desplazado y atenuado, indicando un intercambio de electrones más eficiente, acorde al estado de oxidación encontrado. En materiales expuestos a entornos no controlados, como en este caso, el balance de carga suele darse oxidando el Fe en lugar de reducirlo. La presencia de  $\text{Fe}^{4+}$  es un indicador directo de una sobreestequiometría de oxígeno, lo que a su vez, intrduce huecos en la banda  $e_g$  (hopping de huecos) y mejora la conductividad tipo  $p$  [74]. La oxidación a  $\text{Fe}^{4+}$  es

consistente con el O1s dominado por oxígeno de red, Cao *et al.* muestra que estas desviaciones a estados más oxidados modifica el transporte eléctrico y la respuesta funcional del material, teniendo implicaciones directas en el comportamiento magnético. La aparición del  $\text{Fe}^{4+}$  por la valencia mixta, puede inducir ferromagnetismo parcial y a su vez generar distorsiones estructurales, lo que daría como consecuencia una estructura más estable pero menos reactiva.



**Figura 4.6** a) Espectro elemental de  $\text{Fe}2p$  para composiciones  $0 \leq x \leq 0.4$  y b) deconvoluciones para composición  $x=0.3$  de  $\text{Fe}2p$



**Figura 4.7** Espectro elemental de  $\text{La}3d$  para composiciones  $0 \leq x \leq 0.4$  y b) deconvoluciones para composición  $x=0.3$  de  $\text{La}3d$

La **Figura 4.7** a) corresponde al espectro XPS de  $\text{La}3d$  donde se observan dos multipletes que se asocian a estados del  $\text{La}3d$ , por lo que se realizaron las deconvoluciones para la composición media en la **Figura 4.7** b). Se observa un desplazamiento de los espectros

debido a la cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  en la LFO reflejando cambios en el apantallamiento y el potencial de Madelung encargado de medir el potencial electrostático total en un punto de la red cristalina iónica debido a interacciones electrostáticas con los demás iones en la red cristalina, no solo los vecinos; no en la valencia. El cambio de intensidad sucede debido a la modificación de la covalencia y la densidad electrónica en La-O por distorsión octaédrica y ajuste de enlaces Fe/Ni-O que repercute en el sitio A. Los estados asociados al lantano son los  $\text{La}3d_{5/2}$  y  $\text{La}3d_{3/2}$ , con el pico principal de los estados a 833.66 eV, que es la energía a la que suelen aparecer los óxidos metálicos y en el que se encuentra habitualmente el La debido a su alta reactividad y en 850.39 eV, respectivamente. El pico satélite que se observa se asocia a la transferencia de un electrón del átomo ligando a un orbital vacío, fenómeno al que se asocia la notación “L” en la posición  $4f$  del lantano y la curva  $c4f^0$ , donde c es el hueco en el núcleo y  $4f^0$  es la ausencia de electrones en el orbital  $4f$  [74]. Lo anterior es porque el  $\text{La}^{3+}$  es  $4f^0$  en estado fundamental, sin embargo, tras la fotoemisión  $3d$ , resultan dos configuraciones finales que coexisten, que al final resulta en  $c4f^1L$  correspondiente a la transferencia de carga desde  $\text{O}2p$  al lantano provocando una covalencia La-O, donde el pico a 837.36 eV corresponde al componente antienlazante, mientras que el de 854.49 eV se asocia al componente enlazante del estado final donde se produce la transferencia de carga. Se puede concluir de este espectro que el lantano permanece en estado de valencia  $3+$  y los cambios son de entorno, por lo tanto, la descomposición del nivel  $4f$  indica de manera indirecta la covalencia de La-O aportando evidencia sobre cómo el Fe/Ni y las vacancias reconfiguran la red cristalina.

**Tabla 4.2** Contenido elemental en muestras  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.4$ ,  $\Delta x=0.1$

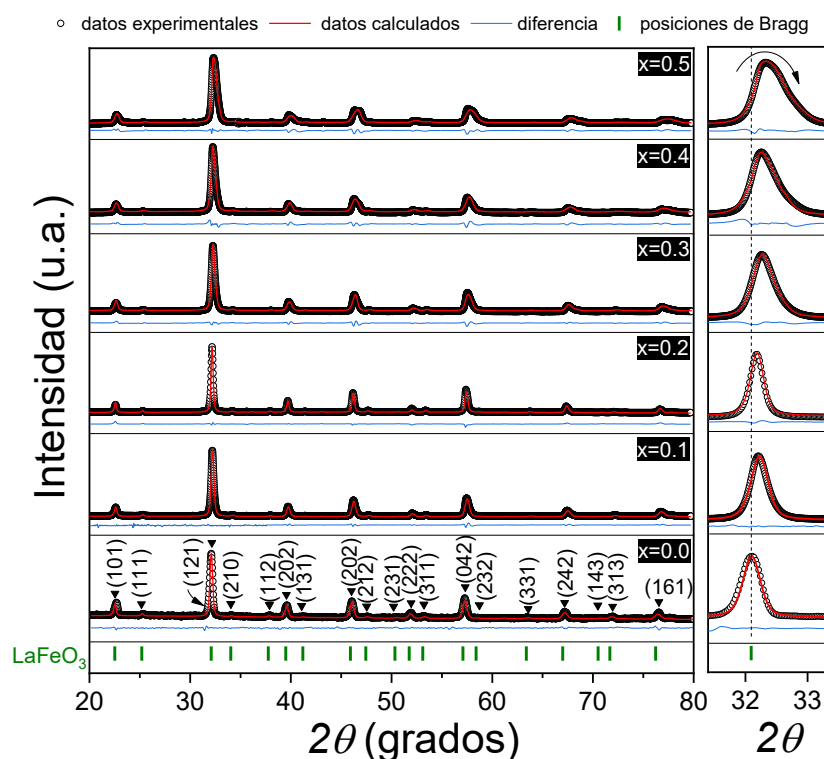
| Contenido<br>$\text{Ni}^{2+}$<br>x (mol) | Contenido elemental (wt. %) |      |      |      |      |
|------------------------------------------|-----------------------------|------|------|------|------|
|                                          | C1s                         | O1s  | Fe2p | La3d | Ni3p |
| <b>0</b>                                 | 22.9                        | 23.1 | 13.2 | 40   | 0    |
| <b>0.1</b>                               | 22.2                        | 22.7 | 9.3  | 43.9 | 1    |
| <b>0.2</b>                               | 27.2                        | 22.8 | 7.1  | 39.6 | 2.5  |
| <b>0.3</b>                               | 24.8                        | 22.5 | 6.4  | 41.8 | 3.6  |
| <b>0.4</b>                               | 21.2                        | 22.5 | 6.5  | 43.5 | 5.6  |

La caracterización XPS también proporciona información sobre el número de iones presentes en cada muestra, tal como se observa en la **Tabla 4.2**. Se muestran los iones correspondientes a cada composición, donde C1s corresponde a la contaminación adventicia mencionada anteriormente, y O1s, cuya cantidad disminuye ligeramente al

comenzar el dopaje, lo cual se relaciona con la formación de vacantes debido al dopaje con níquel. Para Fe2p, se observa una tendencia decreciente con el dopaje; es decir, a medida que aumenta el dopaje, la cantidad de Fe disminuye, mientras que la de Ni aumenta, como era de esperar. El porcentaje restante en las muestras también se debe a la presencia de pequeñas cantidades de F1s, que se asocia con la contaminación superficial común, y pequeñas cantidades de Na1s, que, cuando se acompañan de C1s, indican manipulación manual del material.

### 4.1.3 Estructura cristalina

En la **Figura 4.8** se presentan los difractogramas de los compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $x$  de 0 a 0.5 y  $\Delta x = 0.1$  resultantes de la caracterización de DRX analizadas por refinamiento Rietveld con los datos cristalográficos en la **Tabla 4.3**.



**Figura 4.8** Difractogramas y refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$

Se identificó una fase ortorrómbica de LFO con grupo espacial  $Pnma$  y COD 1561804 [61-69] a partir de los patrones de difracción, lo que confirma que la reacción de la ecuación 1 se ha completado. Como se observa, todos los patrones corresponden a la LFO con la sustitución catiónica por níquel con un pico de difracción principal (121) a  $32.5^\circ$  característico de la fase ortorrómbica de LFO. De igual manera se presenta un

desplazamiento a ángulos mayores en función de la concentración de dopaje, lo que es evidencia de una disminución en la distancia interplanar y en consecuencia, una distorsión de la celda cristalina respecto a la fase pura, lo que se atribuye a la diferencia de radio iónico entre el  $\text{Fe}^{3+}$  (0.645 Å) y  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å), sin embargo, este tipo de desplazamiento indica una contracción en la estructura que después del análisis de composición química, se asocia a la presencia de  $\text{Fe}^{4+}$  que tiene un radio iónico de 0.585 Å, que al ser más pequeño que incluso el  $\text{Fe}^{3+}$ , esté contrayendo la estructura. Por otro lado, la ampliación sobre el pico de difracción principal muestra un aumento en su ancho, lo que se asocia a una disminución en el tamaño de cristalito. Este efecto se debe a la incorporación del dopante en la estructura cristalina; asimismo, la presencia de una sola fase podría indicar que el  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentra dentro de la estructura cristalina del LFO. Al aumentar la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  a 0.2 mol, el pico principal se volvió ligeramente más estrecho que en la fase pura, lo que sugiere un aumento en la cristalinidad. Cuando la cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  dopado supera los 0.3 mol, los picos de difracción principales se desplazan hacia ángulos de difracción mayores, posiblemente debido a la incorporación del dopante o a la oxidación del  $\text{Fe}^{3+}$ , lo que provoca una disminución del radio iónico.

**Tabla 4.3** Datos cristalográficos obtenido mediante refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x=0.1$

| Contenido Ni <sup>2+</sup><br>x (mol)                 |   | 0                   | 0.1                | 0.2                | 0.3                | 0.4                | 0.5                |
|-------------------------------------------------------|---|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Fase                                                  |   | LaFeO <sub>3</sub>  | LaFeO <sub>3</sub> | LaFeO <sub>3</sub> | LaFeO <sub>3</sub> | LaFeO <sub>3</sub> | LaFeO <sub>3</sub> |
| Grupo Espacial                                        |   | <i>Pnma</i>         | <i>Pnma</i>        | <i>Pnma</i>        | <i>Pnma</i>        | <i>Pnma</i>        | <i>Pnma</i>        |
| Porcentaje en peso (%)                                |   | 100 ± 0.0           | 100 ± 0.0          | 100 ± 0.0          | 100 ± 0.0          | 100 ± 0.0          | 100 ± 0.0          |
| Parámetros de red (Å)                                 | a | 5.5313 ± 0.0008     | 5.5264 ± 0.0009    | 5.5263 ± 0.0012    | 5.5245 ± 0.0022    | 5.5163 ± 0.0042    | 5.5183 ± 0.0040    |
|                                                       | b | 7.8055 ± 0.0008     | 7.8034 ± 0.0009    | 7.7972 ± 0.0010    | 7.7845 ± 0.0018    | 7.7718 ± 0.0045    | 7.7509 ± 0.0037    |
|                                                       | c | 5.5480 ± 0.0010     | 5.5493 ± 0.0009    | 5.5423 ± 0.0013    | 5.5333 ± 0.0022    | 5.5234 ± 0.0043    | 5.5248 ± 0.0035    |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                             |   | 239.5325            | 239.3120           | 238.8159           | 237.9622           | 236.7969           | 236.3056           |
| D <sub>m</sub> (Å)                                    |   | 1072.8643 ± 33.0581 | 830.8357 ± 20.0223 | 632.1436 ± 14.4480 | 554.7578 ± 16.0832 | 515.9886 ± 23.5752 | 428.0862 ± 8.9551  |
| Micro-deformación μ <sub>s</sub> (x10 <sup>-4</sup> ) |   | 26.1078 ± 0.4951    | 25.1842 ± 0.4992   | 30.2520 ± 0.4499   | 39.3603 ± 0.7210   | 51.8342 ± 1.1537   | 56.2654 ± 1.4134   |
| χ <sup>2</sup>                                        |   | 0.6135              | 0.6467             | 0.6802             | 0.6985             | 0.7531             | 0.6873             |
| R <sub>wp</sub>                                       |   | 2.5829              | 2.6965             | 2.7364             | 2.8181             | 3.1637             | 2.9964             |

Los resultados del refinamiento realizado para cuantificar los datos cristalográficos se muestran en la **Tabla 4.3**. Se muestran parámetros de celda, el tamaño de cristalito y la microdeformación de la estructura cristalina, utilizando los datos cristalográficos de la base de datos Crystallography Open Database (COD) [61-69]. Los parámetros  $\chi^2$  y  $R_{wp}$  indican un ajuste adecuado entre los datos calculados y experimentales.  $\chi^2$  refleja la relación entre el ajuste obtenido y el error estadístico, por lo que valores altos indican un mal ajuste o problemas con los datos, por lo que se espera que esté cercano a 1 (entre 0 y 2). Por otro lado, el  $R_{wp}$  menor a 20% se considera aceptable porque mide la diferencia ponderada entre el patrón experimental y el calculado, indicando si el modelo reproduce la intensidad de los picos.

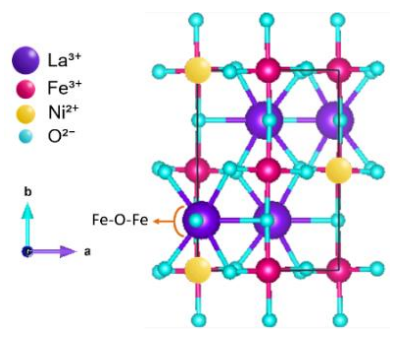
Según los datos de refinamiento, las muestras con LFO como única fase muestran una disminución de aproximadamente el 1 % en los parámetros de la red y en el volumen de la celda entre la muestra pura y la que presenta mayor contenido de dopante. Esta disminución se debe a la distorsión de la celda causada por la diferencia de radios entre  $Fe^{3+/4+}$  y  $Ni^{2+}$ , lo que puede promover un aumento de los defectos estructurales. En todos los niveles de dopaje con níquel, la LFO se estabiliza en una estructura ortorrómbica distorsionada, lo que confirma la formación de una solución sólida completa de  $LaFeO_3$  dopado con Ni, como se esperaba, dado que el  $Ni^{2+}$  sustituye al  $Fe^{3+}$  y ambos cationes presentan propiedades similares [51,75]. Finalmente, la microdeformación aumenta con la concentración del dopante, lo que indica que, efectivamente, debido a que los cationes tienen radios iónicos muy similares, la estructura cristalina no experimenta cambios significativos por la sustitución. Además, los resultados de la caracterización XPS muestran evidencia de oxidación con la aparición de  $Fe^{4+}$ , lo cual concuerda con la disminución del tamaño de cristalito observada en los datos de refinamiento. Una red más oxidada ( $Fe^{3+}/Fe^{4+}$ , menos vacancias) tiende a ser más estable pero menos reactiva.

Con los datos obtenidos cristalográficos del refinamiento, se realizó una simulación mediante el software Visualization for Electronics and Structural Analysis (VESTA) [71] para visualizar la distorsión de la estructura cristalina obteniendo valores para los ángulos de enlace Fe-O-Fe y las distancias. Se profundiza en este análisis particular dado que, como se ha mencionado anteriormente, estos enlaces que forman la coordinación octaédrica en la estructura son los responsables del orden magnético de la ferrita. Los valores se muestran en la

**Tabla 4.4**, donde  $W$  es el ancho de banda,  $\omega$  es el ángulo de enlace Fe-O-Fe y  $d_{\text{Fe-O}}$  es la distancia del enlace Fe-O [76].

$$W \approx \frac{\cos\left(\frac{\pi-\omega}{2}\right)}{d_{\text{Fe-O}}^{3.5}} \quad (5)$$

**Tabla 4.4** Ángulo de enlace Fe–O–Fe ( $\omega$ ), rotación primaria ( $\psi$ ), distancia de enlace Fe–O ( $d_{\text{Fe-O}}$ ), bandwidth electrónico ( $W$ ) y ángulo de inclinación ( $\phi$ ) de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$

| Contenido<br>$\text{Ni}^{2+}$<br>$x$ (mol) | $\omega$<br>(grados) | $\psi$<br>(grados) | $d_{\text{Fe-O}}$<br>(Å) | $W$<br>(adim) | $\phi$<br>(grados) |  |
|--------------------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|---------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 0                                          | 167.87               | 12.13              | 1.9624                   | 0.0939        | 7.4143             |                                                                                     |
| 0.1                                        | 167.53               | 12.47              | 1.9624                   | 0.0939        | 7.6213             |                                                                                     |
| 0.2                                        | 169.32               | 10.68              | 1.9578                   | 0.0948        | 6.5307             |                                                                                     |
| 0.3                                        | 167.74               | 12.26              | 1.9573                   | 0.0948        | 7.4934             |                                                                                     |
| 0.4                                        | 166.73               | 13.27              | 1.9561                   | 0.0949        | 8.1081             |                                                                                     |
| 0.5                                        | 163.91               | 16.09              | 1.9568                   | 0.0945        | 9.8210             |                                                                                     |

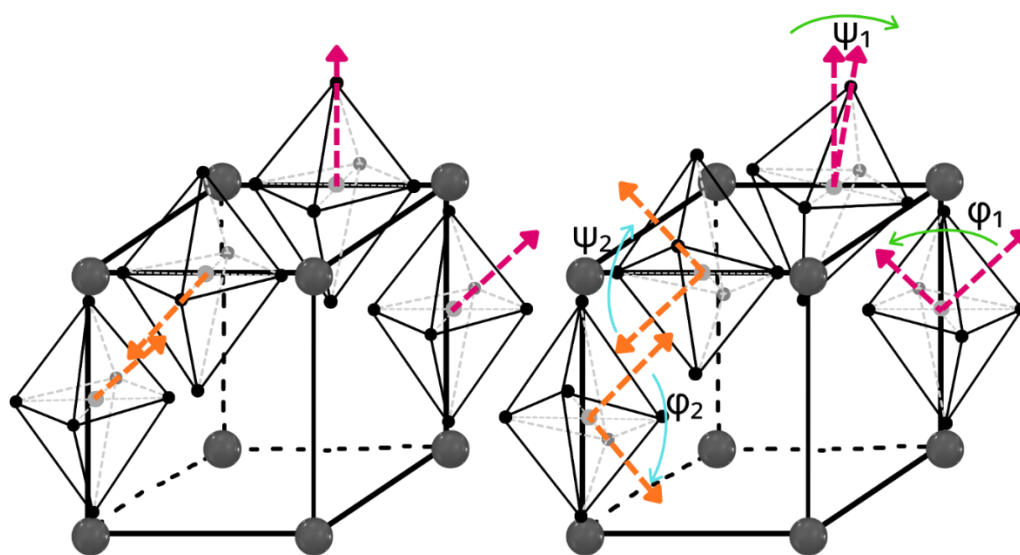
Los octaedros de oxígeno al disponerse alrededor de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y distorsionarse, provocan inclinaciones estructurales, conocidas como inclinaciones octaédricas en la literatura [77]. Este análisis permite analizar cómo de la estructura cúbica ideal se transforma en una estructura ortorrómbica, en este caso a una con grupo espacial  $Pnma$  mediante rotaciones producidas en los octaedros  $\text{FeO}_6$ . Para lograr mantener una regularidad en los octaedros, no basta con una rotación primaria ( $\psi$ ), que se obtiene del ángulo de enlace ( $\psi = \pi - \omega$ ), sino que es necesario considerar una inclinación secundaria de los ejes de rotación y de los octaedros, la IO, que matemáticamente se calcula como sigue [77]:

$$\phi_1 = \cos^{-1} \sqrt{\left| \frac{2 - 2 \cos \omega_1}{5 + \cos \omega_1} \right|} \quad (6)$$

$$\phi_2 = \cos^{-1} \sqrt{\left| \frac{3 \cos \omega_2 - 1}{-4} \right|} \quad (7)$$

Donde  $\omega_1$  es el ángulo Fe–O1–Fe a lo largo del eje Z (ángulo axial), y  $\omega_2$  el ángulo Fe–O2–Fe a lo largo del eje X (inclinación perpendicular), de modo que  $\phi_1$  representa la inclinación estructural a lo largo de Z y  $\phi_2$  la inclinación estructural a lo largo de X.

Del análisis se ha obtenido que se tiene una celda ortorrómbica *Pnma* con parámetros relacionados con  $\omega$  y  $\phi$  de donde usualmente surgen dos ángulos para enlaces Fe–O1–Fe y Fe–O2–Fe, sin embargo, puede dejar de tener contribución uno de ellos si la distancia entre los iones es muy grande. En una estructura perovskita, la coordinación del catión A, en este caso, La, será primordial en la inclinación secundaria, por lo que cationes grandes, implicarán una menor rotación, que aunque sea pequeña, es necesaria para mantener la regularidad en los octaedros, justo como se muestra en la tabla, con la rotación primaria alrededor de 10-16°, siendo la reportada de la fase pura de 15° [77], por lo que al observar que la IO se encuentra entre 7 y 9°, se puede decir que los octaedros están rotados de manera uniforme con el aumento de níquel. La rotación primaria y la IO se muestran en la **Figura 4.9**, donde se muestra en la izquierda una estructura sin distorsiones e inclinaciones y en la derecha la estructura con sus respectivas rotaciones primarias e inclinaciones octaédricas.



**Figura 4.9** Rotación primaria ( $\psi$ ) y ángulo de inclinación octaédrica ( $\phi$ ) en estructura  $ABO_3$

Respecto al bandwidth se observa que se modifica con la longitud del enlace Fe–O. Un aumento en la longitud del enlace reduce el solapamiento orbital entre los iones de hierro y el oxígeno intermediario que, en consecuencia, disminuye el ancho de banda electrónico (W), es decir, la dispersión energética de los orbitales involucrados en la transferencia de

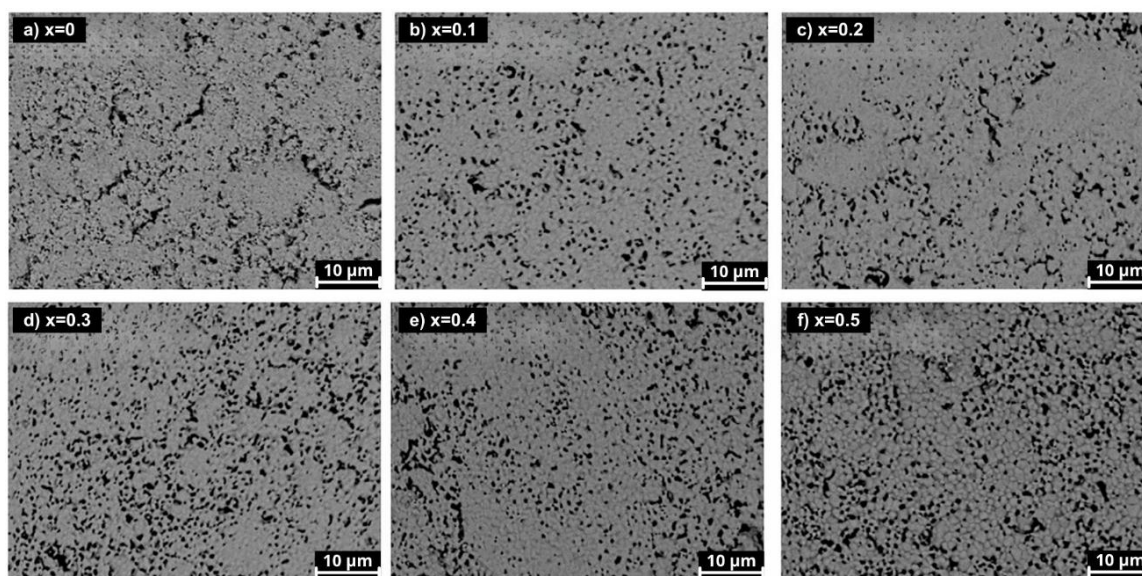
carga. El ancho de banda no es una distancia, sino una propiedad del sistema electrónico que refleja la movilidad de los electrones en la banda de conducción. Los electrones que se transfieren entre los dos cationes de hierro a través del oxígeno dependen del ángulo Fe-O-Fe y de la distancia Fe-O, lo que modifica el solapamiento orbital  $d-p-d$ , así, cuando el solapamiento es suficiente, el electrón puede transferirse fácilmente entre los cationes, favoreciendo la alineación paralela de los espines (ferromagnetismo). Si el enlace se alarga o el ángulo se distorsiona, el proceso de doble intercambio se debilita, reduciendo el ferromagnetismo y favoreciendo estados menos ordenados, lo que modificará el orden magnético. Respecto a los valores de la **Tabla 4.4**, se observa un ligero incremento en el ancho de banda conforme aumenta la concentración de  $Ni^{2+}$ , pasando de 0.0939 en  $x=0$  a un máximo de 0.0949 en  $x=0.4$ , seguido de una disminución para  $x=0.5$  a 0.0945, lo que sugiere que la sustitución catiónica modifica la geometría de los enlaces influyendo en el solapamiento orbital y la movilidad electrónica asociada a la deslocalización electrónica, lo que puede favorecer el transporte electrónico y modificar la respuesta magnética del sistema. En particular, este ajuste estructural puede facilitar la interacción de doble intercambio impactando directamente en las propiedades funcionales del material.

#### 4.1.4 Morfología superficial

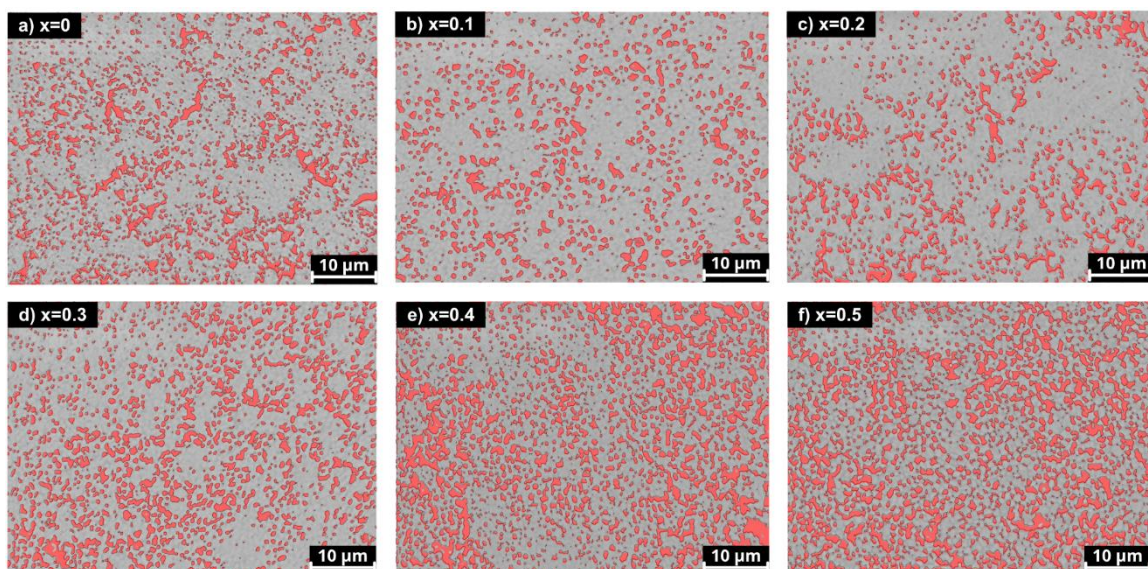
La **Figura 4.10** muestra las micrográficas MEB de los compactos de LFO dopadas con níquel. Como se observa en la morfología superficial de las muestras, todas las composiciones están constituidas por granos equiaxiales policristalinos con porosidades finas distribuidas homogéneamente en la superficie, sin evidenciar defectos volumétricos como grietas o fisuras. Se aprecia un aumento de la porosidad con el contenido de níquel, lo que explica el incremento de la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas con el níquel a bajas frecuencias. Además, se observó un ligero aumento en el tamaño medio de grano con el incremento del contenido de níquel, lo que favorece el aumento de la conductividad eléctrica de CA.

En las composiciones iniciales ( $x=0.0-0.2$ ) la porosidad se mantiene relativamente baja y sin grandes cambios con valores alrededor del 9%, lo que sugiere que en esta etapa, el material conserva una microestructura homogénea. En  $x=0.3$ , se presenta un incremento significativo de la porosidad ascendiendo a un valor de 14.873%, indicando un cambio en la morfología que puede interpretarse como un punto de transición donde la incorporación de  $Ni^{2+}$  favorece la nucleación en los poros o la posible segregación de fases secundarias a un nivel mínimo que no se percibe en la DRX. Por otro lado, en las últimas

concentraciones la porosidad continúa aumentando con un valor máximo de 19.126% en  $x=0.5$ , reflejando una tendencia a la formación de una microestructura más abierta, menos densa, asociada posiblemente a una sobresaturación del catión sustituyente. Este análisis sugiere que la incorporación de níquel altera la estabilidad de la red cristalina favoreciendo la aparición de defectos estructurales con una discontinuidad en  $x=0.3$  que puede deberse a la formación de dominios ricos en  $\text{Ni}^{2+}$  que generen tensiones internas, que se observa en el aumento de la microdeformación, facilitando la aparición de vacíos, lo que podría impactar en propiedades mecánicas, eléctricas, dieléctricas y magnéticas.



**Figura 4.10** Micrografías MEB de compactos sinterizados  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$



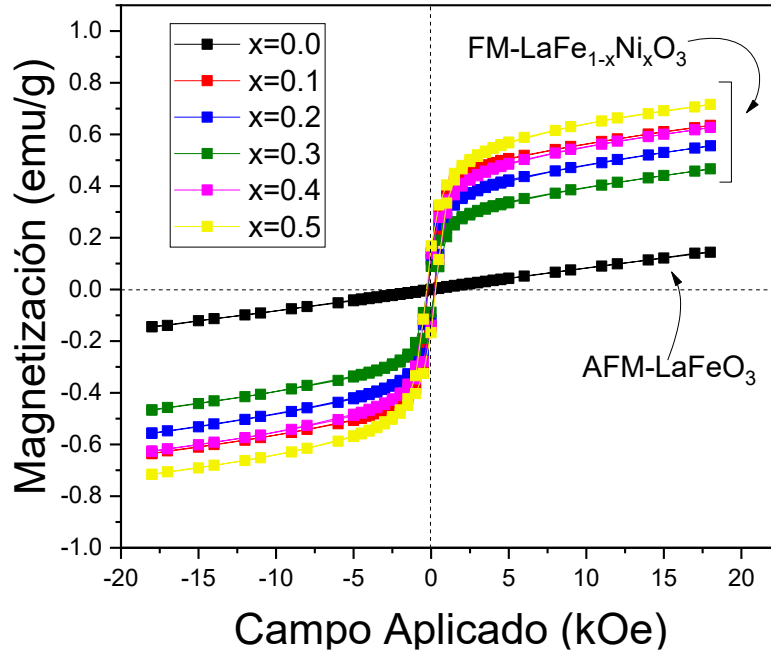
**Figura 4.11** Análisis de porosidad en compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$

**Tabla 4.5** Porcentaje de porosidad de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$

| Contenido $\text{Ni}^{2+}$<br>(x mol) | Porosidad<br>(%) |
|---------------------------------------|------------------|
| 0.0                                   | 9.817            |
| 0.1                                   | 8.808            |
| 0.2                                   | 9.091            |
| 0.3                                   | 14.873           |
| 0.4                                   | 17.563           |
| 0.5                                   | 19.126           |

#### 4.1.5 Propiedades magnéticas

Los resultados de la caracterización de magnetometría de muestra vibrante a temperatura ambiente para los compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$  se muestran en la **Figura 4.12**. La LFO, como se ha mencionado, tiene un orden AFM tipo G, es decir, la orientación del momento angular intrínseco da lugar a orientaciones de espín opuestas cancelándose uno a uno entre sí, resultando en un momento magnético nulo del material. Sin embargo, el comportamiento magnético, al ser consecuencia de las interacciones de super intercambio entre los enlaces de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ , fue esperado que las modificaciones estructurales por la sustitución catiónica modificaran esta estructura magnética con un momento resultante no nulo.



**Figura 4.12** Ciclos de histéresis magnética de compactos sinterizados  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$

Como se esperaba, la muestra pura sin la sustitución catiónica exhibe un comportamiento AFM con una susceptibilidad magnética mísica de  $0.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$  [78]. Se observa que todas las muestras con níquel presentan un cambio de orden magnético de AFM a FM con un aumento en los valores de magnetización específica, lo que se atribuye a diferentes efectos: (i) distorsión estructural, en particular, inclinación del sitio intersticial octaédrico causada por la alta energía durante el proceso de molienda, que genera espines magnéticos no compensados, y (ii) sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$ , que presenta diferentes momentos magnéticos de  $5.92 \mu\text{B}$  y  $2.83 \mu\text{B}$ , que perturban el ordenamiento antiferromagnético de largo alcance y, como resultado, inducen un orden ferromagnético débil. Por otro lado, se observa que las muestras dopadas con  $x < 0.4$  mol de  $\text{Ni}^{2+}$  presentan una disminución de la magnetización específica al aumentar el contenido de níquel (**Tabla 4.6**), lo cual concuerda con el momento magnético del  $\text{Ni}^{2+}$ , que es menor que el del  $\text{Fe}^{3+}$ . Esta tendencia no se observa a concentraciones de dopaje mayores; en estos casos, se observa un aumento de la magnetización específica, comportamiento que puede deberse a que el aumento del contenido de dopante incrementa, a su vez, la cantidad de  $\text{Fe}^{4+}$ , que tiene un momento magnético de  $4.89 \mu\text{B}$ , mediante compensación de carga. De esta manera, las interacciones de espín ordenadas (doble intercambio) y la distorsión de la estructura favorecen el orden ferromagnético, así como el efecto dipolar de los iones de Ni,

de modo que la naturaleza diamagnética del  $\text{La}^{3+}$  no puede contrarrestar toda la magnetización [19].

**Tabla 4.6** Propiedades magnéticas de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$ , magnetización específica ( $M_s$ ), campo coercitivo ( $H_c$ )

| Contenido $\text{Ni}^{2+}$<br>$x$ (mol) | $M_s$ at 18 kOe<br>(emu/g) | $H_c$<br>(Oe) |
|-----------------------------------------|----------------------------|---------------|
| 0.0                                     | 0.144                      | -----*        |
| 0.1                                     | 0.635                      | 198.953       |
| 0.2                                     | 0.556                      | 226.294       |
| 0.3                                     | 0.466                      | 246.550       |
| 0.4                                     | 0.626                      | 269.493       |
| 0.5                                     | 0.716                      | 295.860       |

\*dado que esta muestra presenta un orden antiferromagnético, se reporta la susceptibilidad magnética másica en lugar del campo coercitivo, cuyo valor es de  $0.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$

De igual manera, retomando los resultados obtenidos en la sección del análisis estructural, el aumento en la longitud del enlace Fe-O reduce el solapamiento orbital entre los cationes y el anión intermediario, lo que disminuye el ancho de banda electrónico y debilita el mecanismo de doble intercambio responsable de la interacción ferromagnética, contrario a cuando se presenta una disminución en la longitud del enlace Fe-O, que incrementa el solapamiento orbital entre los cationes y el anión intermediario, lo que amplía el ancho de banda electrónico y favorece el mecanismo de doble intercambio responsable de la interacción ferromagnética. En cuanto a la coercitividad mostrada en la **Tabla 4.6**, las muestras presentaron valores entre 119 y 295 Oe. Además, se observa un aumento de este parámetro con el incremento del contenido de níquel, lo cual se atribuye al aumento de la anisotropía magnética y la distorsión estructural.

Del análisis de XPS se tiene la presencia de  $\text{Fe}^{4+}$  como mecanismo de compensación de carga, que favorece interacciones ferromagnéticas de doble intercambio. Por otro lado, las interacciones AFM de superintercambio se ven debilitadas debido a la disminución del ángulo, debido a que a  $180^\circ$  suelen ser antiferromagnéticas y dominantes; a  $90^\circ$  tienden a ser más débiles y frecuentemente ferromagnéticas. Es importante mencionar que en estos sistemas, la IE, puede romper el orden AFM y dar lugar a un momento neto no nulo. De esta inclinación surge la interacción Dzyaloshinskii–Moriya (DM) inversa [79], que se relaciona directamente a la falta de simetría de inversión en el camino del superintercambio, es por ello que la distorsión estructural y la IO favorecen el DM inverso dando como

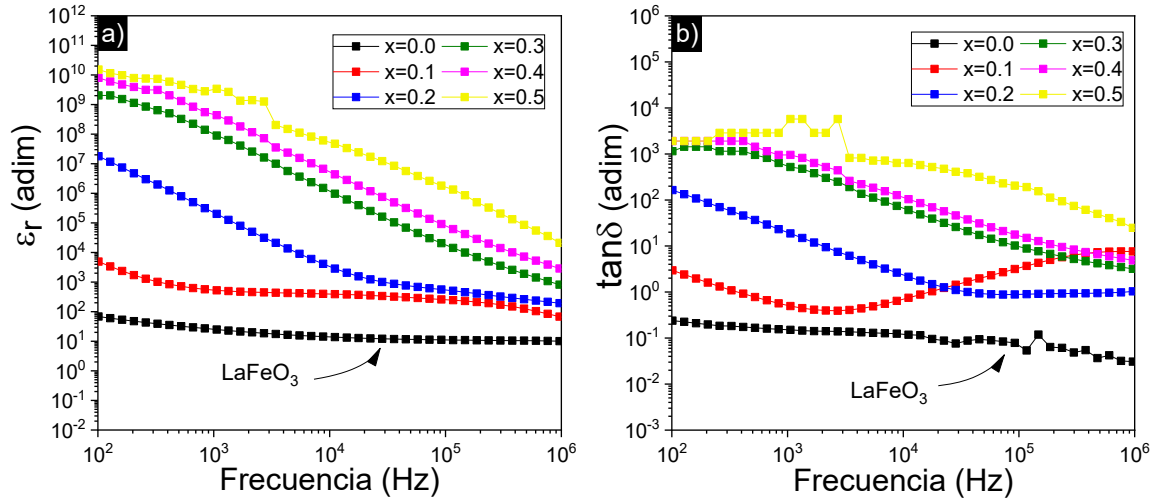
resultado un acoplamiento ferromagnético parcial, lo que explica cómo el sistema puede pasar de un orden AFM dominante a un estado FM neto independientemente del contenido de  $\text{Ni}^{2+}$ , lo que da evidencia de que el mecanismo no depende únicamente de la cantidad de este, sino de la modificación estructural global que introduce, lo que abre la puerta al diseño de materiales con propiedades magnéticas ajustables. La interacción DM al controlar fenómenos como el IE, formación de espirales magnéticas y skyrmions, que son estructuras topológicas estables de espín que aparecen en los materiales magnéticos comportándose como vórtices de espines con configuraciones donde los momentos magnéticos giran de forma continua desde el centro hacia afuera presentes en materiales usualmente bidimensionales, excluyendo los skyrmions, esta interacción aporta a la transición de AFM a FM.

Finalmente, la IO en la LFO, inducida por el níquel, provocó un desplazamiento en las aristas de los octaedros, que varió de aproximadamente 2.775 Å para la ferrita pura a 2.440 Å para  $x=0.5$ , una disminución de aproximadamente el 12%. Esta disminución concuerda con la disminución del tamaño de los cristalitos al aumentar el contenido de  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### 4.1.6 Propiedades dieléctricas

En la **Figura 4.13** se presenta el efecto de la sustitución con níquel sobre la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) y la tangente de pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) en función de la frecuencia del campo eléctrico alterno aplicado a temperatura ambiente. El análisis de estas curvas permite comprender los mecanismos de polarización presentes en las ferritas de lantano y la manera en que la incorporación de  $\text{Ni}^{2+}$  modifica su respuesta dieléctrica.

Como se observa en la **Figura 4.13 a)**, la permitividad relativa disminuye progresivamente al aumentar la frecuencia, comportamiento característico de materiales policristalinos en los que intervienen procesos de polarización por carga espacial. Este fenómeno se interpreta en el marco del efecto Maxwell–Wagner, el cual describe la acumulación de cargas en interfaces heterogéneas, tales como límites de grano, vacantes de oxígeno o porosidad microestructural. Defectos que actúan como trampas de carga que capturan a los portadores de carga y generan una respuesta elevada a bajas frecuencias, que se atenúa conforme dichos portadores pierden movilidad frente al campo aplicado.



**Figura 4.13** a) permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) y b) tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) dependientes de la frecuencia a temperatura ambiente de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$

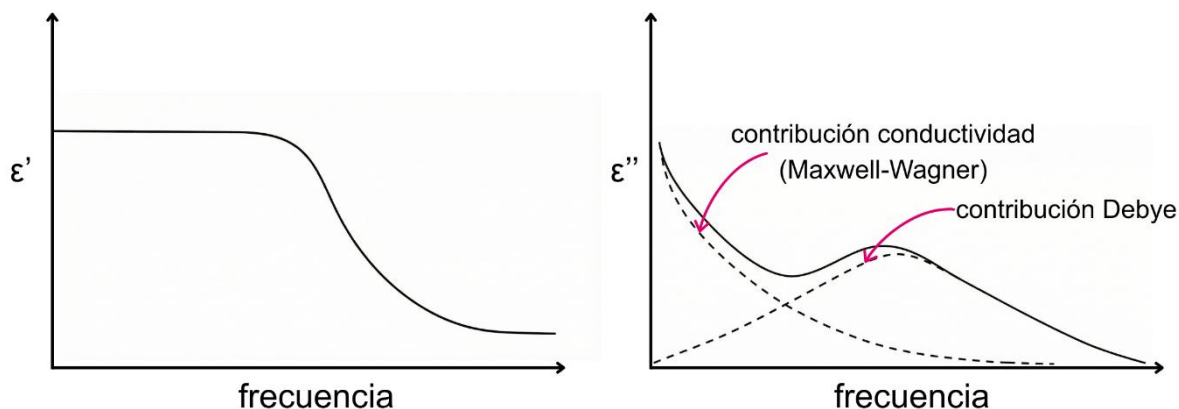
El material sin dopar exhibe valores de  $\epsilon_r$  cercanos a  $10^{-1}$  en el intervalo de 50 Hz a 1 MHz, lo que concuerda con reportes sobre ferritas de lantano [80]. En contraste, las muestras dopadas con níquel muestran un incremento significativo para concentraciones de 0.1 mol y 0.5 mol de  $\text{Ni}^{2+}$ , los valores alcanzan rangos de  $10^2$  a  $10^5$  a 1 MHz. Este aumento sugiere que la sustitución parcial de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$  introduce defectos estructurales y vacantes de oxígeno que favorecen la polarización interfacial. Además, en las curvas dopadas se observa un máximo de permitividad a bajas frecuencias, el cual disminuye con el incremento de la frecuencia, indicando la presencia de procesos de relajación dieléctrica. Cabe destacar que los valores mínimos de  $\epsilon_r$  en las muestras dopadas son superiores a los de la ferrita pura, lo que sugiere un posible comportamiento ferroeléctrico asociado al aumento de la constante dieléctrica.

La **Figura 4.13 b)** muestra la variación de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) en función de la frecuencia y del contenido de níquel. En el caso del LFO sin dopar, las pérdidas dieléctricas se mantienen alrededor de  $10^{-1}$  a 1 MHz, en concordancia con estudios sobre ferritas de lantano [80]. Sin embargo, al introducir  $\text{Ni}^{2+}$ , los valores de  $\tan \delta$  aumentan significativamente, alcanzando magnitudes de 1 a 100 para concentraciones de 0.1 mol y 0.5 mol, respectivamente, a 1 MHz. Este comportamiento refleja la mayor movilidad de portadores de carga en las muestras dopadas, consecuencia directa de la formación de vacantes de oxígeno y de la compensación de carga descrita por la notación de Kröger–Vink en el análisis de sustitución catiónica.

Se observa además un máximo de pérdidas en el intervalo de  $10^2$ – $10^3$  Hz, seguido de una disminución progresiva hasta valores similares a los de la ferrita pura. Este fenómeno se atribuye a la relajación dieléctrica de tipo Debye (**Figura 4.14**), en la cual la permitividad relativa permanece casi constante a bajas frecuencias y decrece al aumentar la frecuencia. La presencia de este tipo de dispersión indica que los dipolos asociados a defectos estructurales y vacantes de oxígeno invierten su orientación en los intervalos de relajación, absorbiendo energía del campo aplicado. A frecuencias más altas, los dipolos pierden movilidad y no logran seguir el campo alterno, lo que provoca la disminución de  $\epsilon_r$  y la reducción de las pérdidas.

En la **Figura 4.14** se visualiza la polarización MW a bajas frecuencias por acumuladores de carga entre regiones de diferente conductividad, donde los portadores tienen tiempo de migrar y acumularse, contrario a la relajación tipo Debye donde los dipolos pierden la capacidad para seguir al campo reduciendo la permitividad mostrando la disminución de movilidad dipolar [81].

La interpretación conjunta con la **Figura 4.13** a) y b) permite concluir que los procesos dominantes en las ferritas dopadas son la polarización por carga espacial y la polarización interfacial de Maxwell–Wagner. El primer mecanismo se origina por la acumulación de cargas libres en la interfaz muestra–electrodo, mientras que el segundo se debe a la presencia de cargas atrapadas en interfaces internas del volumen de la muestra. Ambos procesos se ven intensificados por la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$ , que genera vacancias de oxígeno como mecanismo de compensación de carga para mantener la electroneutralidad. Estas vacancias incrementan la movilidad de los portadores, favorecen la conductividad eléctrica y, en consecuencia, elevan las pérdidas dieléctricas a altas frecuencias.



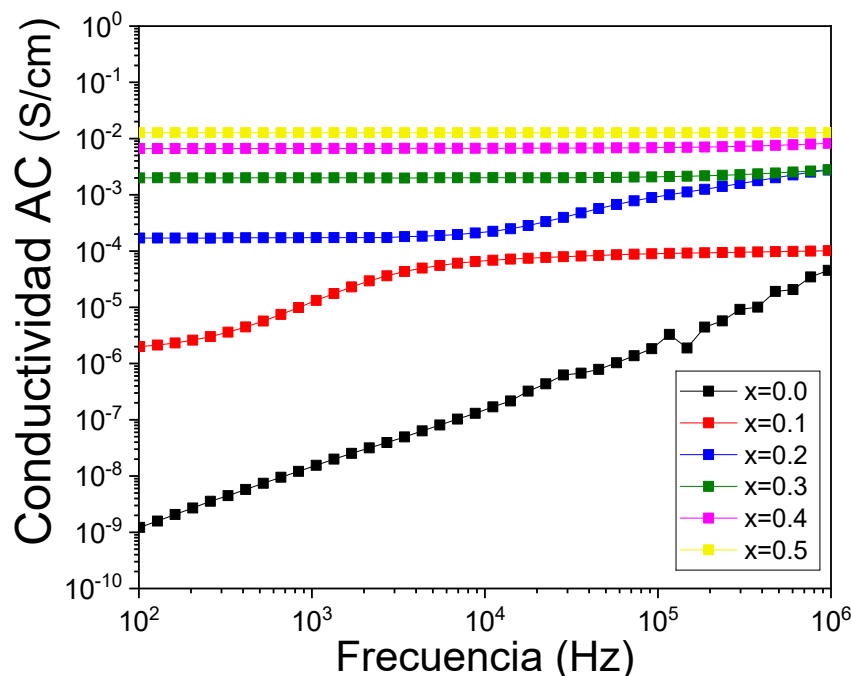
**Figura 4.14** Esquema conceptual de los mecanismos de polarización dieléctrica en ferritas de lantano dopadas con  $\text{Ni}^{2+}$

En síntesis, el dopaje con níquel modifica de manera significativa la respuesta dieléctrica del LFO: incrementa la permitividad relativa, desplaza los procesos de relajación hacia frecuencias más altas y aumenta las pérdidas dieléctricas por la mayor movilidad de portadores. Estos resultados sugieren que la incorporación controlada de  $\text{Ni}^{2+}$  puede ser una estrategia para ajustar las propiedades dieléctricas de las ferritas de lantano, con posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos donde se requiera alta permitividad y comportamiento ferroeléctrico.

#### 4.1.7 Propiedades eléctricas

La **Figura 4.15** muestra la conductividad eléctrica de corriente alterna (CA) de las muestras estudiadas. La  $\text{LaFeO}_3$  sin dopar presenta valores en el rango de  $10^{-9}$  a  $10^{-4}$  S/cm a 50 Hz y 1 MHz, respectivamente, lo que corresponde a un comportamiento típico de semiconductor. Al sustituir  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$  se observa un incremento significativo en la conductividad: de aproximadamente  $10^{-6}$  a  $10^{-2}$  S/cm (a 100 Hz) para concentraciones de 0.1 mol y 0.5 mol de  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente. Este aumento se intensifica con el contenido de níquel, indicando que la LFO con altos niveles de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $> 3$  mol) puede mostrar un comportamiento cercano al de un material conductor.

Este resultado se explica por la creación de vacancias de oxígeno como mecanismo de compensación de carga, lo que favorece la conductividad mixta (electrónica e iónica) al incrementar la movilidad de los portadores [29]. La presencia de estas vacantes facilita la difusión aleatoria de cargas, coherente con la ley de potencia universal de Jonscher, que relaciona la conductividad en corriente continua con la dependiente de la frecuencia [82].



**Figura 4.15** Conductividad AC en función de la frecuencia de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$

Se observa además una componente de conductividad independiente de la frecuencia, atribuida a la difusión por salto de portadores iónicos. Estos saltos provienen principalmente de electrones deslocalizados con alta libertad de movimiento en niveles energéticos superiores y de cargas iónicas que generan desplazamientos rápidos entre sitios del sólido, incluyendo la formación de polarones. Este razonamiento es aplicable tanto a conductores iónicos como a sólidos dipolares en condiciones de alta movilidad.

Finalmente, las elevadas conductividades registradas sugieren que las muestras dopadas tienden a comportarse como conductores iónicos, debido a las movilidades relativamente altas inducidas por defectos estructurales durante el procesamiento. Este comportamiento se asemeja al observado en compuestos como  $\text{LaNiO}_3$  [83], donde el incremento del dopaje conduce a una transición hacia un régimen conductor.

Por otro lado, la presencia de  $\text{Fe}^{4+}$  es un indicador directo de una sobreestequiometría de oxígeno, lo que a su vez, intrduce huecos en la banda eg, que es la diferencia de energía mínima que necesita un electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor o aislante y mejora la conductividad tipo *p*.

Del aumento de la porosidad encontrado en el análisis morfológico con el contenido de níquel, se explica el incremento de la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas con el

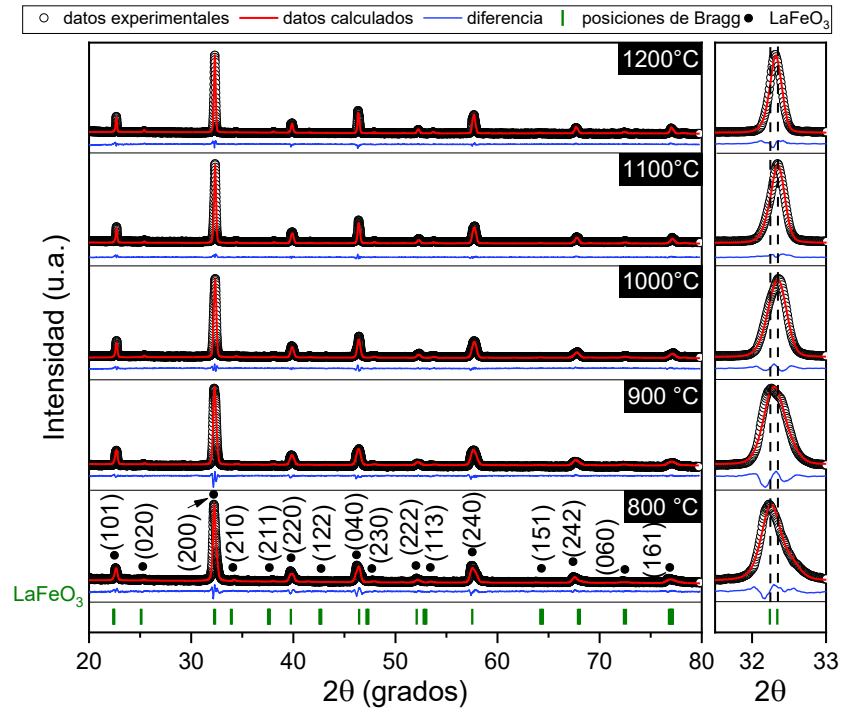
níquel a bajas frecuencias. Además, se observó un ligero aumento en el tamaño medio de grano con el incremento del contenido de níquel, lo que favorece el aumento de la conductividad eléctrica de CA.

#### 4.1.8 LaFe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>

Esta sección tiene como objetivo estudiar el compuesto LaFe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> correlacionando su evolución estructural y microestructural con la modificación de sus propiedades magnéticas, dieléctricas y eléctricas mediante la variación de la temperatura de sinterización. Se ha seleccionado este compuesto debido a que se ha visto que el Ni<sup>2+</sup> induce un ferromagnetismo débil y favorece el comportamiento ferroeléctrico atribuido a la distorsión estructural que provoca IO, a la oxidación parcial de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>4+</sup>, confirmada en XPS, que también favorece el doble intercambio FM, así como se ha considerado a esta composición un umbral de evolución microestructural (del análisis morfológico) a pesar de no tener evidencia de fases secundarias o materiales precursores, presenta mejora en la magnetización específica, distorsión estructural moderada con Fe-O-Fe de 167.74°, tilt de 7.49° y un ancho de banda electrónica de 0.09477 que indica un equilibrio entre superintercambio y doble intercambio, muestra estructura homogénea con porosidad controlada y altas permitividades, por lo que ofrece un balance entre estabilidad estructural, respuesta magnética y comportamiento multiferroico.

##### 4.1.8.1 Estructura cristalina

La caracterización de la estructura cristalina de las muestras se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) en pellets sinterizados a diferentes temperaturas. Los difractogramas obtenidos fueron analizados mediante refinamiento Rietveld y se presentan en la **Figura 4.16** con sus datos cristalográficos respectivos relevantes en la **Tabla 4.7** como tamaño de celda, tamaño de cristalito, microdeformación y los factores cuyos valores indican un buen ajuste de los datos ( $\chi^2$  y  $R_{wp}$ ), mismos que muestran una adecuada relación entre los datos experimentales y calculados, validando la calidad del ajuste.



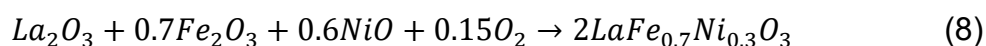
**Figura 4.16** Difractogramas y refinamiento Rietveld de compactos sinterizados  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C

**Tabla 4.7** Datos cristalográficos obtenido mediante refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C. Parámetros de red, porcentaje de fase, tamaño de cristalito ( $D_m$ ), microdeformación ( $\mu_s$ ),  $\chi^2$  y  $R_{wp}$

| Temperatura de sinterización (°C) |   | 800                 | 900                  | 1000                 | 1100                 | 1200                 |
|-----------------------------------|---|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Fase                              |   | LaFeO <sub>3</sub>  | LaFeO <sub>3</sub>   | LaFeO <sub>3</sub>   | LaFeO <sub>3</sub>   | LaFeO <sub>3</sub>   |
| Grupo espacial                    |   | <i>Pnma</i>         | <i>Pnma</i>          | <i>Pnma</i>          | <i>Pnma</i>          | <i>Pnma</i>          |
| Porcentaje en peso (%)            |   | 100 ± 0.0           | 100 ± 0.0            | 100 ± 0.0            | 100 ± 0.0            | 100 ± 0.0            |
| Parámetros de red (Å)             | a | 5.5532 ± 0.0004     | 5.5036 ± 0.0004      | 5.5175 ± 0.0004      | 5.5167 ± 0.0002      | 5.5227 ± 0.0003      |
|                                   | b | 7.8594 ± 0.0006     | 7.8471 ± 0.0005      | 7.8103 ± 0.0007      | 7.8130 ± 0.0003      | 7.8224 ± 0.0005      |
|                                   | c | 5.4994 ± 0.0004     | 5.5457 ± 0.0003      | 5.5486 ± 0.0005      | 5.5470 ± 0.0002      | 5.5441 ± 0.0002      |
| D <sub>m</sub> (Å)                |   | 1057.5537 ± 26.4439 | 2624.7898 ± 121.9684 | 3467.6555 ± 123.0093 | 5079.4260 ± 217.3670 | 9142.9620 ± 684.7188 |

|                                                                               |                         |                         |                         |                         |                        |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| <b>Micro-deformación<br/><math>\mu_s</math> (<math>\times 10^{-4}</math>)</b> | 20.7605 $\pm$<br>0.3703 | 29.0880 $\pm$<br>0.2649 | 23.0385 $\pm$<br>0.2601 | 11.9828 $\pm$<br>0.1863 | 8.2344 $\pm$<br>0.1083 |
| <b><math>\chi^2</math></b>                                                    | 0.7895                  | 0.6879                  | 0.9531                  | 0.6744                  | 0.8310                 |
| <b><math>R_{wp}</math></b>                                                    | 12.5981                 | 10.5220                 | 13.3334                 | 10.0148                 | 13.8405                |

El análisis permitió identificar en todas las muestras una fase ortorrómbica de  $\text{LaFeO}_3$  (LFO), correspondiente al grupo espacial  $Pnma$  (COD 1561807), sin evidencia de fases secundarias. Este resultado confirma que la reacción estequiométrica siguiente se completó de manera satisfactoria:



Asimismo, la incorporación de 0.3 moles de  $\text{Ni}^{2+}$  no modifica la simetría ortorrómbica, lo que indica la formación de una solución sólida estable dentro de la red cristalina.

En todos los patrones de DRX se observa un pico de difracción principal alrededor de  $32\text{--}32.5^\circ$  en  $2\theta$ , característico de la fase ortorrómbica del LFO. Sin embargo, conforme aumenta la temperatura de sinterización, dicho pico se desplaza hacia ángulos mayores, lo que sugiere una contracción de la celda unitaria. Este efecto se atribuye, en primer lugar, al dopaje con  $\text{Ni}^{2+}$  y, posteriormente, al incremento de la temperatura de sinterización. La contracción es consistente con lo reportado en el análisis XPS para esta composición en la sección de composición química, donde se describe la oxidación de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{4+}$  como mecanismo de compensación de carga al sustituir cationes de menor valencia. Dado que el radio iónico de  $\text{Fe}^{4+}$  (0.585 Å) es menor que el de  $\text{Fe}^{3+}$  (0.645 Å), la celda se contrae. Además, el radio del  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å) es muy similar al de  $\text{Fe}^{3+}$ , lo que favorece la estabilidad de la solución sólida sin alterar la simetría ortorrómbica.

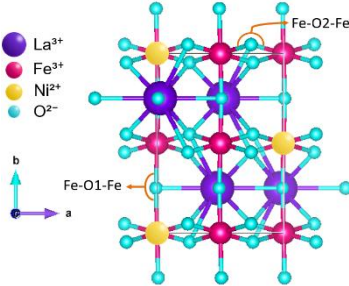
La **Figura 4.16** incluye un acercamiento al pico principal, donde se aprecia un estrechamiento progresivo con el aumento de la temperatura de sinterización. Este comportamiento indica un incremento en el tamaño de cristalito, asociado a diversos procesos: i) la difusión atómica en estado sólido, favorecida por la energía térmica adquirida por los átomos, que les permite superar barreras de activación y desplazarse dentro de la red cristalina [84]; ii) la reducción de defectos estructurales, como fronteras de grano, que representan zonas termodinámicamente inestables y limitan el crecimiento cristalino; iii) el fenómeno conocido como “maduración de Ostwald”, que implica la disolución de cristalitos

pequeños para la incorporación de sus átomos en cristalitos de mayor tamaño [85]. Estos procesos contribuyen de manera conjunta a la densificación del material.

Por otro lado, los valores de microdeformación disminuyen, lo cual es congruente con el estrechamiento de los picos y el aumento del tamaño de cristalito. El crecimiento cristalino reduce la energía del sistema, promueve la relajación de tensiones locales y se relaciona con el aumento de la temperatura, es decir, dado que los cristalitos pequeños poseen mayor superficie relativa y concentran más defectos, generan mayor cantidad de microesfuerzos en la celda unitaria, por lo que al crecer los cristalitos, como consecuencia de la distribución atómica debido a la difusión, y a menor presencia de defectos, disminuye la distorsión en la red. Se obtiene una red más estable y menos distorsionada.

Con la finalidad de visualizar la deformación en la estructura de la ferrita como consecuencia del aumento de temperatura de sinterización, se realizó una simulación en el software VESTA [71] a partir de los datos de refinamiento para poder estimar los ángulos de enlace Fe-O-Fe y las distancias Fe-O, esto dado a que el octaedro formado por estos cationes es el responsable del comportamiento magnético del material, por lo que es importante analizar la modificación de los ángulos. Los valores obtenidos, así como la estructura simulada del material se muestran en la **Tabla 4.8**.

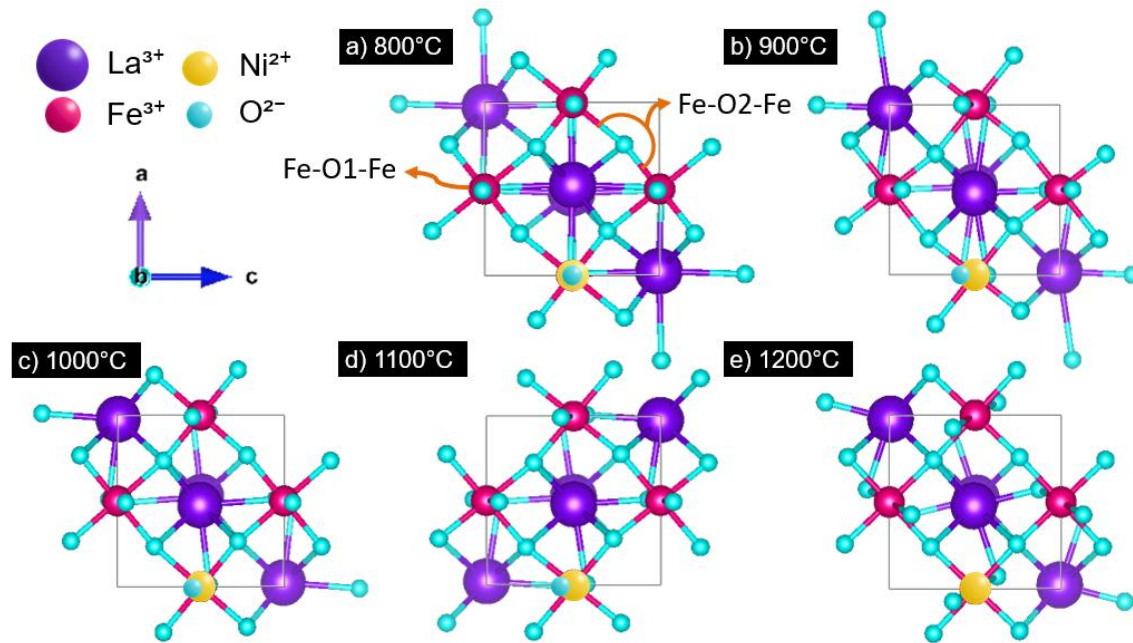
**Tabla 4.8** Ángulos de enlace y longitudes de enlace obtenidos utilizando datos de simulación VESTA a partir de datos de refinamiento

| Temperatura de sinterización (°C) | Ángulos Fe-O-Fe (grados) |          | Distancia de enlaces Fe-O (Å) |       |  |
|-----------------------------------|--------------------------|----------|-------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                                   | Fe-O1-Fe                 | Fe-O2-Fe | Fe-O1                         | Fe-O2 |                                                                                       |
| 800                               | 176.0                    | 153.9    | 1.966                         | 2.160 |                                                                                       |
| 900                               | 156.4                    | 163.4    | 2.004                         | 2.050 |                                                                                       |
| 1000                              | 164.0                    | 159.6    | 1.973                         | 2.030 |                                                                                       |
| 1100                              | 156.7                    | 160.7    | 1.994                         | 1.972 |                                                                                       |
| 1200                              | 134.4                    | 168.2    | 2.121                         | 1.970 |                                                                                       |

Como se observa, las simulaciones revelan diferentes valores para los ángulos Fe-O1-Fe, Fe-O2-Fe, así como para las distancias Fe-O1 y Fe-O2. A 800°C se puede notar una tendencia a la linealidad estructural, es decir, cuando el átomo central se une a los otros dos en un ángulo de 180°, presentando valores cercanos a 176° para Fe-O1-Fe y 153.9°

en Fe-O2-Fe, lo que sugiere una reducción en la distorsión angular debido al procesamiento respecto a los valores obtenidos en la **sección 4.1.3 Estructura cristalina** que están alrededor de  $167^\circ$  para Fe-O1-Fe y que para el enlace con O2 las distancias son tan grandes que no figuran. Recordando que la LFO tiene una estructura perovskita ortorrómbica distorsionada debido al desajuste de los radios iónicos entre  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ , estos valores indican una simetría angular compensada y mayor deformación interna en la simetría local del octaedro presente. Para  $900^\circ\text{C}$ , ambos ángulos tienen valores cercanos entre sí, de  $156.4^\circ$  y de  $163.4^\circ$ , lo que refleja una ligera distorsión estructural con posible redistribución de tilts octaédricos, por otro lado, para la temperatura intermedia de  $1000^\circ\text{C}$ , se estabilizan ambos ángulos alrededor de  $160^\circ$  mostrando una configuración equilibrada entre simetría y distorsión. En  $1100^\circ\text{C}$ , Fe-O1-Fe disminuye mientras que Fe-O2-Fe sube, lo que indica una simetría compensada en la estructura, sin embargo, para la temperatura más alta, a  $1200^\circ\text{C}$ , hay una inversión en la tendencia, Fe-O1-Fe disminuye de manera considerable hasta  $134.4^\circ$ , mientras que Fe-O2-Fe alcanza su máximo con  $168.2^\circ$ , lo que sugiere una reorganización estructural notable relacionada con una posible migración de especies, ya que debido a la alta temperatura, los mecanismos de difusión pueden provocar que los átomos se muevan a través de los límites de grano, por ejemplo, que los dopantes, en este caso el Ni, migre hacia bordes de grano u otras superficies, provocando incluso algunas vacancias de oxígeno; o generación de defectos estructurales. Esto último favorece la generación de anisotropías cristalinas que impactan en el comportamiento magnético y dieléctrico del material.

Respecto al cambio en las distancias de los enlaces, reflejan una evolución térmica significativa. A menor temperatura ( $800^\circ\text{C}$ ) se observa una elongación axial, como se muestra en la **Figura 4.17**, dado que Fe-O2 tiene un valor de  $2.120 \text{ \AA}$  y Fe-O1 de  $1.966 \text{ \AA}$ , por otro lado para  $900$  y  $1000^\circ\text{C}$ , las distancias se equilibran progresivamente alrededor de  $2 \text{ \AA}$ , lo que en conjunto con los ángulos de enlace para esas temperaturas, sugiere una relajación estructural con una posible tendencia a la optimización de la red octaédrica, es decir, a lograr una configuración más estable y simétrica. Para  $1100^\circ\text{C}$  se aprecia una inversión parcial de estas distancias con un alargamiento de Fe-O1 ( $1.994 \text{ \AA}$ ) y una reducción en Fe-O2 ( $1.972 \text{ \AA}$ ), distorsión que se acentúa en  $1200^\circ\text{C}$  con el valor máximo de  $2.121 \text{ \AA}$  para Fe-O1 y mínimo de  $1.970 \text{ \AA}$  para Fe-O2, lo que se relaciona con una posible polarización estructural resultando en una pérdida de centrosimetría y en consecuencia un momento dipolar neto, lo que favorecería la respuesta ferroeléctrica del material [86].



**Figura 4.17** Deformación de la estructura cristalina de compactos de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  sinterizadas a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C

Las distorsiones estructurales en los ángulos y distancias de enlace modifican el ancho de banda electrónico ( $W$ ), que describe la extensión espacial de los electrones itinerantes responsables de las interacciones magnéticas debido al solapamiento orbital. Dichas modificaciones alteran la superposición orbital y la movilidad electrónica, generando acoplamientos a través de un puente diamagnético ( $\text{O}^{2-}$ ) entre iones magnéticos de Fe y Ni. Este mecanismo favorece la aparición de interacciones de superintercambio ferromagnético (FM), cuya intensidad depende de la geometría local y de la hibridación orbital entre los cationes de transición y el oxígeno. El bandwidth se calcula con la expresión (5). Por otro lado, para relacionar la conectividad electrónica y la distorsión estructural de la red  $\text{FeO}_6$  con el cambio en el tratamiento térmico, se cuantifica la desviación angular respecto a la geometría ideal que se ha mencionado ( $180^\circ$ ) a través de la estimación del ángulo de inclinación estructural que se calcula para las estructuras perovskitas ortorrómbicas en las expresiones (6) y (7), cuyos resultados se presentan en la **Tabla 4.9**.

**Tabla 4.9** Ancho de banda en el eje  $z$  ( $W_{\text{Fe-O1-Fe}}$ ), ancho de banda en el eje  $x$  ( $W_{\text{Fe-O2-Fe}}$ ), distorsión estructural en el eje  $z$  ( $\varphi_{\text{Fe-O1-Fe}}$ ) y distorsión estructural en el eje  $x$  ( $\varphi_{\text{Fe-O2-Fe}}$ )

| Temperatura de | $\psi_1$<br>(grados) | $W_{\text{Fe-O1-Fe}}$<br>(adim) | $\varphi_1$<br>(grados) | $\psi_2$<br>(grados) | $W_{\text{Fe-O2-Fe}}$<br>(adim) | $\varphi_2$<br>(grados) |
|----------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|
|----------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|

| sinterización<br>(°C) |      |        |         |      |        |         |
|-----------------------|------|--------|---------|------|--------|---------|
| 800                   | 4    | 0.0937 | 2.4490  | 26.1 | 0.0658 | 16.0543 |
| 900                   | 23.6 | 0.0859 | 14.3519 | 16.6 | 0.0802 | 10.1834 |
| 1000                  | 16   | 0.0918 | 9.7664  | 20.4 | 0.0826 | 12.5261 |
| 1100                  | 23.3 | 0.0875 | 14.1719 | 19.3 | 0.0915 | 11.8472 |
| 1200                  | 45.6 | 0.0663 | 27.2410 | 11.8 | 0.0927 | 7.2324  |

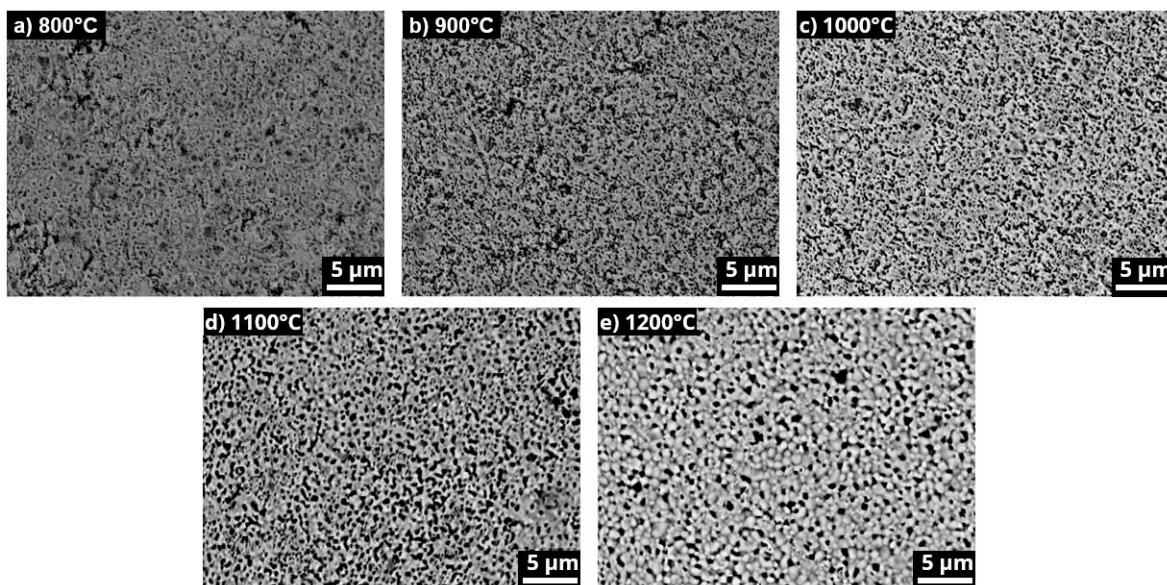
Se observa una disminución de  $W_{\text{Fe-O1-Fe}}$  a altas temperaturas, relacionado con una desoptimización de la red  $\text{FeO}_6$ , es decir, una pérdida de simetría, lo que refleja una reorientación estructural. Recordando que, una red óptima se entiende como aquella configuración cristalina en la que los átomos ocupan posiciones que maximizan la eficiencia de empaquetamiento y la simetría, es decir, minimizan la energía del sistema y, por tanto, resulta más estable garantizando propiedades físicas y químicas favorables. De manera análoga, los valores de la IO para 800°C indican una simetría casi ideal en el eje Fe-O1-Fe acorde a lo mencionado anteriormente, al igual que para 1200°C se tiene un incremento notable confirmando la distorsión severa del entorno octaédrico. En contraste, el tilt para Fe-O2-Fe disminuye con la temperatura, pasando de 16.05° a 7.23°, lo que sugiere una relajación parcial en el eje perpendicular posiblemente a manera de compensación por la rotación octaédrica excesiva en  $\varphi_1$  al redistribuir las tensiones internas. Tomando en cuenta todos los parámetros antes analizados, el rango de sinterización entre 900 y 1000°C se considera estructuralmente óptimo debido a que los valores de  $W$  y  $\varphi$  muestran equilibrio, lo que sugiere una configuración estructural favorable. Otra evidencia de la distorsión estructural radical por la que está pasando la LFO se observa en el ángulo de las rotaciones primarias que difiere significativamente del valor típico reportado para este material puro que es de 15°.

#### 4.1.8.2 Morfología superficial

La **Figura 4.18** presenta las micrografías obtenidas para las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas, lo que permite analizar la evolución de la microestructura en función del tratamiento térmico.

En la micrografía a) se observa una microestructura altamente porosa, con posible presencia de agregados primarios agrupados por el proceso de compactación, pero sin

evidencia de coalescencia completa. Este estado corresponde a una sinterización incompleta, caracterizada por baja densificación y asociada a un sistema en fase inicial de nucleación y crecimiento.

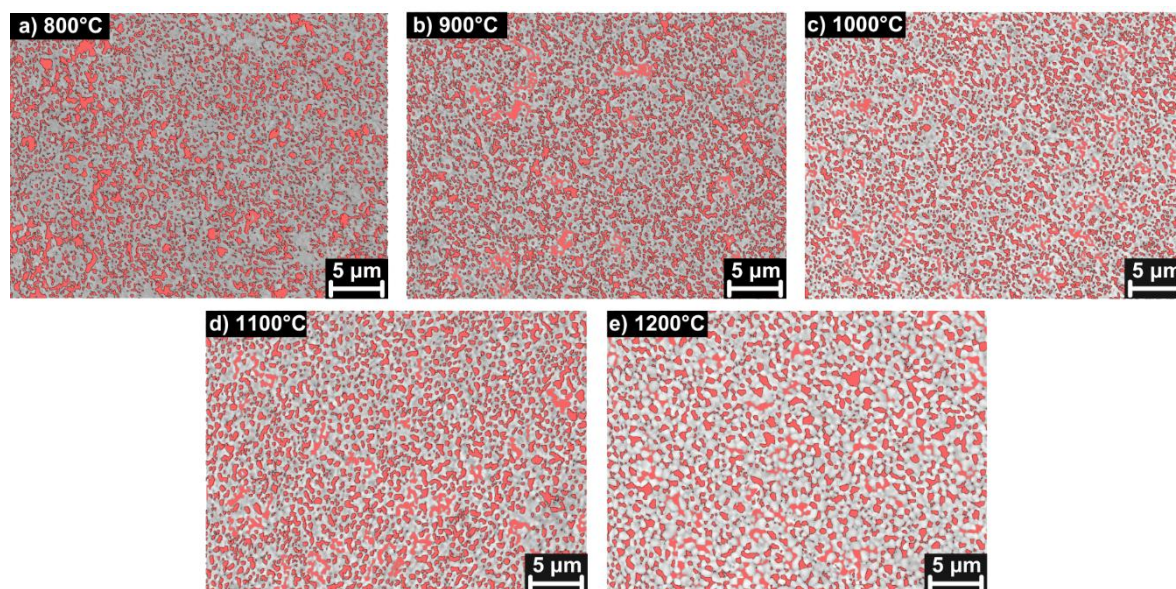


**Figura 4.18** Micrografías de compactos de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C

En la micrografía b) se aprecia una reducción parcial de la porosidad, aunque aún sin formación clara de cuellos de sinterizado entre granos. Este comportamiento indica el inicio de una transición hacia una microestructura más conectada, donde los granos comienzan a interactuar pero no se muestran completamente consolidados. Para la muestra sinterizada a 1000°C (c) se observa una microestructura más densa y conectada, con menor porosidad y un avance significativo en la formación de cuellos de sinterizado. Este resultado refleja un estado intermedio en el que la difusión atómica favorece la consolidación de la red cristalina y la reducción de defectos estructurales. En la micrografía correspondiente a 1100°C d) se distinguen bordes levemente redondeados, indicativos de un inicio de coalescencia entre granos con presencia de porosidad, aunque se percibe una tendencia a la formación de microfracturas por tensión térmica, posiblemente asociadas a la liberación de esfuerzos internos durante la densificación.

Finalmente, a 1200°C, la temperatura de sinterización más alta, se observan granos de gran tamaño con bordes difusos, acompañados de una reducción marcada de la porosidad respecto a la muestra anterior. Sin embargo, aparecen microgrietas visibles y una textura irregular, lo que sugiere un estado de sobre-sinterización. Este fenómeno compromete la

estabilidad mecánica del material, ya que el crecimiento excesivo de los granos reduce la homogeneidad y favorece la aparición de defectos estructurales.



**Figura 4.19** Análisis de porosidad en compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C

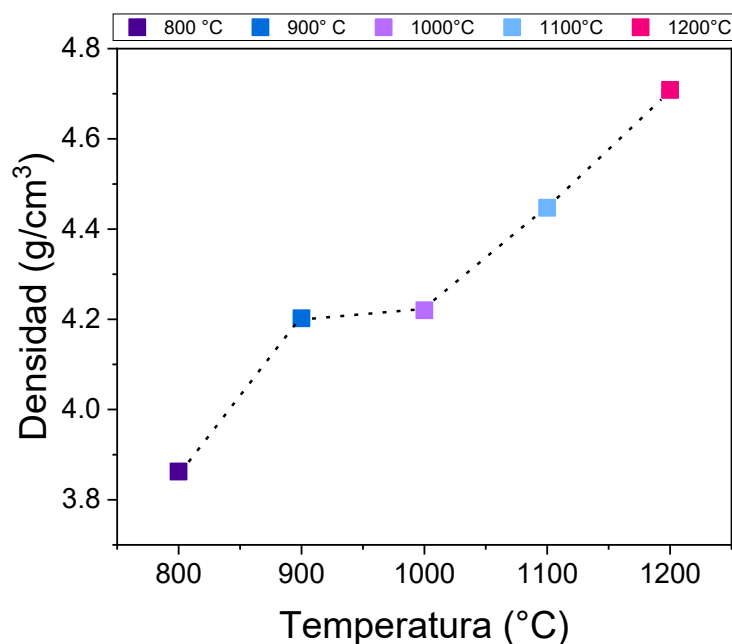
**Tabla 4.10** Porcentaje de porosidad de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C

| Temperatura de sinterización (°C) | Porosidad (%) |
|-----------------------------------|---------------|
| 800                               | 24.380        |
| 900                               | 22.910        |
| 1000                              | 21.553        |
| 1100                              | 25.032        |
| 1200                              | 20.019        |

Al aumentar el tamaño de cristalito se reduce el desorden estructural, lo que acentúa el eje fácil de magnetización e incrementa la energía de anisotropía debido a la alineación de los momentos magnéticos con los ejes cristalográficos preferenciales particularmente en las muestras más densificadas (1000 y 1100°C).

A bajas temperaturas de sinterización se observa la microestructura porosa (**Figura 4.19**) y desordenada, que corresponde a la muestra con baja coercitividad, en la temperatura intermedia de 1000°C, se ve una mejora en la densificación (**Figura 4.20**), lo que impacta en el aumento de coercitividad, en comparación, para 1200°C con la mayor densidad y un

posible sobrecrecimiento debido a la sobre-sinterización, se muestra la coercitividad más alta reduciendo la dispersión de dominios.



**Figura 4.20** Densidad de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C

#### 4.1.8.3 Propiedades magnéticas

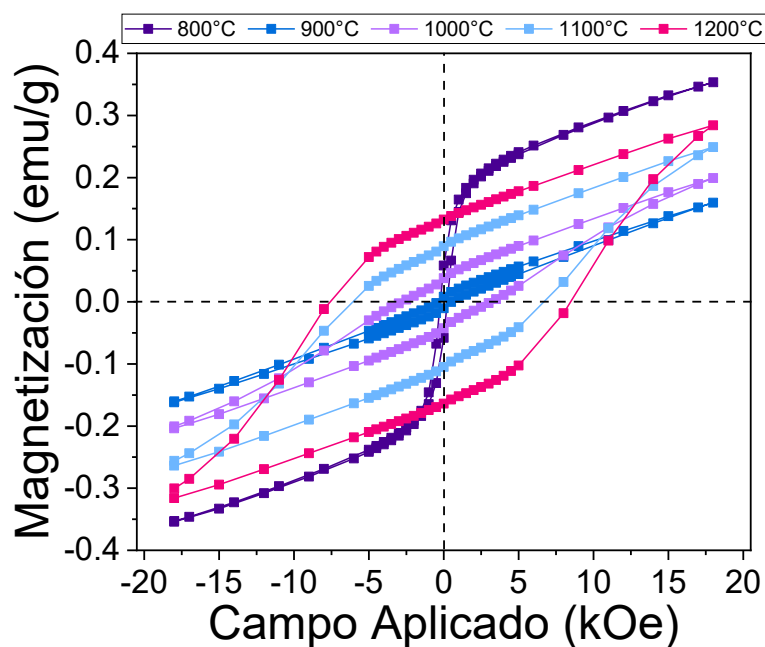
Como se ha mencionado, mediante sustitución catiónica se ha logrado la inducción del orden ferromagnético débil en la LFO, tal es el caso del compuesto  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ . Este cambio de orden se ha atribuido a la distorsión estructural provocada durante la síntesis y procesamiento, así como a la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$ , lo que modifica las interacciones de superintercambio, favorece mecanismos de doble intercambio al oxidarse el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{4+}$  debido a un mecanismo de compensación de carga y, muestra la aparición de coercitividad.

Se muestran los ciclos de histéresis magnética del compuesto  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a distintas temperaturas de sinterización en la **Figura 4.21** con los valores correspondientes a los parámetros magnéticos extraídos de estos en la **Tabla 4.11**. Se observa el ciclo de histéresis magnética de la muestra a 800°C con un orden antiferromagnético débil con  $M_s$  de 0.3533 emu/g,  $H_c$  de 236.0527 Oe, que coincide con los resultados en la sección donde se evalúa la sustitución de  $\text{Ni}^{2+}$  a varias concentraciones. Se observa un cambio en el comportamiento magnético, donde a partir de la muestra a 900°C la coercitividad aumenta y la  $M_s$  disminuye, sugiriendo distorsiones estructurales atribuidas al aumento de temperatura de sinterización [87]. Posteriormente se observa que el aumento de la

temperatura propicia un comportamiento que usualmente presentan los materiales magnéticos duros, sin embargo, es importante mencionar que el material al ser ferromagnético débil, no se considera magneto duro debido a que su coercitividad desde estar por encima de su magnetización específica o al menos ser del mismo orden.

En la **Tabla 4.11**, se presentan los valores de  $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$ , así como la relación de cuadratura ( $M_r/M_s$ ). De manera general se puede observar una disminución abrupta entre la temperatura de 800 y 900°C que posteriormente se recupera de manera progresiva. El mínimo en 900°C se asocia a la posible inhibición de la alineación magnética por defectos estructurales o desorden local, así como, el aumento posterior sugiere un crecimiento de grano que favorece un mejor orden magnético, es decir, la alineación de dominios, lo que es compatible con un comportamiento multidominio.

El crecimiento de grano se encuentra respaldado por los valores obtenidos en el refinamiento de la **Tabla 4.7**. Esta evolución en el tamaño de grano resulta fundamental, ya que los granos de mayor tamaño permiten la subdivisión en regiones con distinta orientación magnética (subdominios), lo cual contribuye a la minimización de la energía interna del sistema [60]. Este proceso está directamente vinculado con la reducción de defectos cristalinos y con la reorganización de la red, que favorece la estabilidad magnética.



**Figura 4.21** Ciclos de histéresis magnética de compactos de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C

**Tabla 4.11** Parámetros magnéticos de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

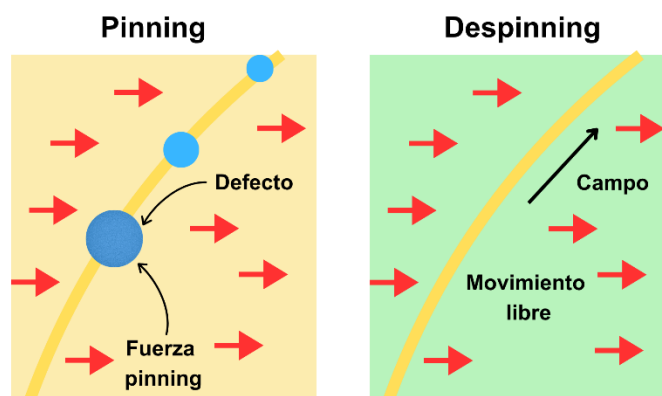
| Temperatura de sinterización (°C) | $M_s$ at 18 kOe (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) | $M_r/M_s$ (adim) |
|-----------------------------------|-------------------------|---------------|------------|------------------|
| 800                               | 0.3533                  | 0.0615        | 236.0527   | 0.1741           |
| 900                               | 0.1597                  | 0.0083        | 373.794    | 0.0520           |
| 1000                              | 0.1992                  | 0.0386        | 2781.947   | 0.1938           |
| 1100                              | 0.2489                  | 0.0898        | 6046.8357  | 0.3608           |
| 1200                              | 0.2842                  | 0.1327        | 7565.1201  | 0.4669           |

Por otro lado, los valores de microdeformación muestran una disminución significativa que pasa de 20.7605 a 8.2344, indicando una relajación de tensiones internas modificando la capacidad de movilidad de las paredes de dominio, lo que se conoce como pinning/despining, y formando estructuras de dominio más estables, lo que impacta en la coercitividad y en una mayor remanencia, tal como lo muestran los resultados.

El pinning se refiere al anclaje de las paredes de dominio en defectos estructurales tales como vacantes, dislocaciones, límites de grano o tensiones locales. Estos sitios actúan como barreras energéticas que impiden el movimiento libre de las paredes, limitando la capacidad del material para reorganizar sus dominios bajo la acción de un campo externo. Es como si colocáramos una cuerda entre grietas que dificultan su movilidad. Por su parte, el despining ocurre cuando la reducción de defectos y tensiones internas disminuye la densidad de sitios de anclaje, permitiendo que las paredes de dominio se desplacen con mayor libertad, es decir, como si se liberara la presión que tiene inmovilizada a la cuerda del ejemplo anterior. Este proceso favorece la formación de estructuras de dominio más estables, con menor energía interna y mayor capacidad de alineación bajo un campo aplicado.

La transición de un estado dominado por el pinning hacia uno con mayor despining explica la modificación en las propiedades magnéticas que se observan en este sistema. En particular, el cambio en la coercitividad, debido a que la facilidad de movimiento de las paredes de dominio reduce la energía requerida para invertir la magnetización. Respecto a la magnetización remanente, aumenta dado que los dominios más estables y menos perturbados por defectos mantienen mejor su orientación magnética una vez retirado el

campo externo. Estos fenómenos se muestran en la **Figura 4.22**, que muestra una red con defectos estructurales del lado izquierdo que bloquean el movimiento de las paredes de dominio, por otro lado, en la derecha, con menos defectos, las paredes pueden desplazarse libremente favoreciendo la reorganización magnética.



**Figura 4.22** Fenómenos de pinning/despinning en la red

En conjunto, estos resultados muestran cómo la evolución microestructural como el crecimiento de grano y la disminución de microdeformación no solo densifica el material, sino que también optimiza su respuesta magnética, al equilibrar la interacción entre pinning y despinning de las paredes de dominio.

Respecto a la relación  $M_r/M_s$ , que nos indica la capacidad de retención magnética del material, se observa de 0.1741 para 800°C, valor esperado en materiales magnéticos blandos, sin embargo, en 900°C disminuye a 0.0520 para después aumentar hasta 0.47 en 1200°C con la temperatura de sinterización, lo que empata también con dominios magnéticos más estables y definidos como se ha mencionado, mismos que resisten la desmagnetización en coherencia con los valores del refinamiento Rietveld. La fase LFO y el grupo espacial Pnma al mantenerse constantes, sugieren que los cambios magnéticos no se deben a transformaciones de fase como es usual, sino a evolución microestructural (crecimiento de grano y defectos).

En la geometría local proporcionada por los datos de ángulos de la **Tabla 4.8**, se evidencian las interacciones de superintercambio y dobleintercambio ferromagnéticas. En la mayor temperatura, se observa un ángulo distorsionado hasta 134.4°, que rompe el antiparalelismo de los momentos magnéticos que se presenta a 180° en materiales AFM, lo que puede inducir componentes ferromagnéticas débiles por IE. El valor en esta misma temperatura de 2.121 Å, sugiere un alargamiento significativo de la distancia Fe-O1,

implicando una relajación estructural y una reducción de la interacción de superintercambio antiferromagnética, lo que es indicador de la presencia de dominios más estables. Los ángulos Fe-O-Fe disminuyen el superintercambio AFM, lo que favorece la coercitividad al no cancelarse los momentos magnéticos; contrario a que con mayor longitud Fe-O, menor rigidez estructural y microdeformación, como se aborda en el refinamiento Rietveld; por último, la distorsión angular y relajación de enlaces propicia la formación de dominios magnéticos más definidos con paredes más estables en un comportamiento multidominio con alta coercitividad.

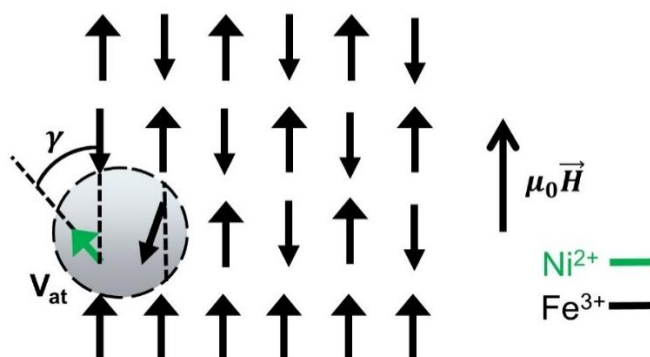
La **Tabla 4.9** presenta los valores del bandwidth ( $W$ ), que, como se ha comentado en secciones anteriores, es una medida indirecta del solapamiento orbital entre los átomos de Fe y O, que influye directamente en la intensidad del superintercambio magnético. Valores elevados de  $W$  indican un acoplamiento electrónico más eficiente, lo que implica una mayor superposición entre los orbitales  $d$  del Fe y  $p$  del O. Esta superposición favorece la transferencia de interacción magnética entre los iones metálicos a través del oxígeno, generando una mayor dispersión energética facilitando la alineación de espines en configuraciones antiferromagnéticas o ferromagnéticas, según la geometría estructural.

Para la muestra sinterizada a 800°C, se registra el valor más alto de  $W=0.0937$ , lo que sugiere una estructura más lineal en los enlaces Fe–O–Fe. Esta linealidad propicia la orientación opuesta de los espines, coherente con los ángulos de enlace reportados en la **Tabla 4.8**, y favorece una interacción de superintercambio AFM. Debido a la presencia de  $\text{Fe}^{4+}$  como producto de la oxidación inducida por la sustitución con  $\text{Ni}^{2+}$ , se hace presente el mecanismo de doble intercambio FM, lo que da lugar a una curva de histéresis ferromagnética, resultado de la coexistencia de ambos tipos de interacción magnética, como en la **sección**

**4.1.5 Propiedades magnéticas.** Para la temperatura de 1200°C, se observa el valor más bajo de  $W=0.0663$ , indicando una reducción del acoplamiento orbital y, en consecuencia, una menor eficiencia en la interacción AFM directa. Sin embargo, esta disminución del acoplamiento favorece el fenómeno de canting de espines, es decir, una ligera desviación angular en la orientación de los momentos magnéticos, que contribuye al aumento de la coercitividad por estabilización de dominios. Este comportamiento se atribuye a la distorsión angular (tilting) de los enlaces Fe–O–Fe, que rompe la simetría estructural y modifica la geometría de acoplamiento, comportamiento que encaja con la tendencia de los resultados estructurales y magnéticos obtenidos.

En el caso particular de la muestra sinterizada a 900°C se muestra un valor de  $W$  relativamente bajo en comparación con la temperatura de 800°C, mientras que los ángulos tilt son más altos. Esta combinación sugiere una disminución abrupta del acoplamiento orbital, lo que intensifica la IE y genera un posible desorden magnético local. Esto explica la caída pronunciada en la magnetización de saturación ( $M_s$ ) y en la magnetización remanente ( $M_r$ ), así como el aumento moderado de coercitividad ( $H_c$ ). Conforme la temperatura de sinterización aumenta, estos valores tienden a recuperarse, lo que se atribuye a una reorganización estructural favorable inducida por una distorsión que busca una reorganización estructural favorable. Esta reorganización promueve la consolidación de dominios magnéticos estables, lo que refleja un comportamiento típico de sistemas multidominio.

Se realiza un análisis de anisotropía magnética, debido al aumento de coercitividad, particularmente de la anisotropía magnetocristalina que es aquella que surge de la interacción de los momentos magnéticos y el campo cristalino generado por la red atómica del material, por lo tanto, cualquier proceso no uniforme, localmente, implica una ruptura de uno o más momentos magnéticos con respecto a los demás (**Figura 4.23**).



**Figura 4.23** Ruptura local de momentos magnéticos

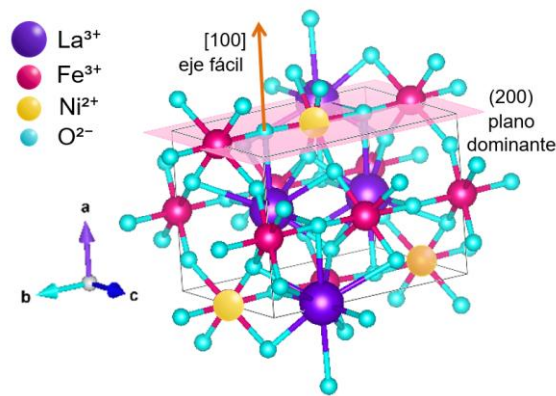
Este modelo relaciona el ángulo de magnetización de la anisotropía de la energía de anisotropía efectiva, un modelo que surge de la interacción entre los momentos magnéticos y se estudia como un mecanismo de coercitividad presente en materiales con coercitividad significativa y que no tienen interacciones de cambio de fase y puede aplicarse en materiales con comportamiento multidominio. Al tener una estructura tipo ortorrómbica con presencia de tensiones estructurales como consecuencia de la sinterización y morfología en bulto, se considera un modelo de anisotropía magnetocristalina de segundo orden, que suele usarse tanto en configuraciones uniaxiales como cúbicas o distorsionadas, por lo que

la simetría de la estructura ortorrómbica permite términos de segundo orden en la energía de anisotropía, es por ello que se plantea la siguiente expresión [88]:

$$E_{ma}(\gamma) = K_1 \sin^2 \gamma + K_2 \sin^4 \gamma \quad (9)$$

Con  $E_{ma}$  la energía de anisotropía,  $K_1$  y  $K_2$  constantes de anisotropía y  $\gamma$  es el ángulo entre la dirección de magnetización y el eje fácil de magnetización.

La causa de la anisotropía magnetocristalina es la interacción espín-órbita que relaciona el movimiento orbital de los electrones acoplado al campo eléctrico del cristal, esta interacción constituye el primer orden de la anisotropía, al definir cómo se orienta preferencialmente la magnetización en función de la estructura electrónica del material. El segundo orden corresponde a la interacción entre dipolos magnéticos, considerada una corrección asociada a las variaciones en la densidad electrónica, que pueden surgir por interacciones de Coulomb, por ejemplo. Se realiza una estimación del eje fácil de magnetización del material a partir del plano preferencial de los cristales observado en los DRX. Debido a que dicho plano es (200) y cuya dirección normal es [200], se sugiere una orientación de los cristales con dicho plano paralelo a la superficie del compacto, lo que implica que la dirección normal y proporcional por simetría de 2:1 al plano dominante, [101] podría coincidir con el eje fácil de magnetización, acorde a la simetría ortorrómbica del sistema, como se muestra en la **Figura 4.24**. Dado que las condiciones habituales para medir  $H_c$  son las de un campo aplicado antiparalelo a la dirección de magnetización, se simula  $E_{ma}(\gamma)$  considerando el mínimo  $\gamma = 0^\circ$ , alineado con [101] para ajustar  $K_1$  y  $K_2$ .



**Figura 4.24** Estimación del eje fácil del material

El modelo de anisotropía magnetocristalina de segundo orden, que describe cómo varía la energía magnética en función de la orientación de la magnetización respecto a los ejes cristalográficos, puede modelarse estimando el campo de anisotropía desde los ciclos de

histéresis, tomando  $H_k$  como el campo necesario para alcanzar la saturación magnética, utilizando la siguiente expresión [89]:

$$E_{eff} = \mu_0 H_k M_s \quad (10)$$

Donde  $\mu_0$  corresponde a la permeabilidad del vacío,  $M_s$  es la magnetización de saturación del sistema y  $E_{eff}$  puede usarse como una estimación promedio para ajustar el modelo de segundo orden, por lo que se puede ajustar a  $K_1$  y  $K_2$  para que el mínimo de energía coincida con la dirección esperada del eje fácil y que el valor máximo se aproxime a la estimación de la energía de anisotropía efectiva, que es la resistencia interna del material al modificar la orientación de la magnetización. Los valores de los ajustes se muestran en la **Tabla 4.12**. Para la muestra de 800°C se usa el modelo de Stoner-Wohlfarth debido a que el ciclo de histéresis presenta baja coercitividad comparada con las muestras a otras temperaturas, lo que es evidencia de transiciones suaves en la dirección de magnetización, propio de los imanes blandos. Se reportan valores de  $E_{eff}$  de  $1.08 \times 10^4$  erg/g y de  $\alpha$  de 2885.65 Oe que muestran anisotropía moderada y respuesta coherente al campo externo, es decir, no se requiere gran energía para reorientar la magnetización. El valor de la energía sugiere que el sistema mantiene una estructura ferroica estable pero con suficiente sensibilidad para responder a campos externos. Para 900°C se muestra una  $E_{eff}$  que disminuye con un aumento progresivo posterior, lo que sugiere un mayor desorden estructural a temperaturas bajas que reduce la anisotropía.

**Tabla 4.12** Energía efectiva de anisotropía ( $E_{eff}$ ) y constantes anisotrópicas ( $K_1$  y  $K_2$ ) ajustadas para los compactos sinterizados  $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$

| Temperatura de sinterización (°C) | $E_{eff}$ (erg/g)  | $K_1$ (erg/g)      | $K_2$ (erg/g)      |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 800                               | $1.08 \times 10^4$ | -                  | -                  |
| 900                               | $2.87 \times 10^6$ | $1.92 \times 10^6$ | $9.58 \times 10^5$ |
| 1000                              | $3.59 \times 10^6$ | $2.39 \times 10^6$ | $1.20 \times 10^6$ |
| 1100                              | $4.48 \times 10^6$ | $2.99 \times 10^6$ | $1.49 \times 10^6$ |
| 1200                              | $5.12 \times 10^6$ | $3.41 \times 10^6$ | $1.70 \times 10^6$ |

\*para el modelo SW, se reporta el parámetro  $\alpha$  en lugar de  $K_1$  y  $K_2$ , que para 800°C es 2885.65 Oe

El valor  $E_{eff}$  de la temperatura de 800°C se asocia a las tensiones internas no deseadas, valor que se corrobora en la **Tabla 4.7**. En 900°C se muestra una caída significativa

asociada a la formación de poros y desorden, valor que a partir de 1000°C se recupera, indicando una mayor densificación (**Figura 4.20**) y alineación estructural, coincidiendo con los valores de microdeformación.

El aumento de  $E_{\text{eff}}$  con la temperatura está relacionado con el aumento de coercitividad, lo que concuerda con el modelo de Givord, que nos dice que a mayor anisotropía, mayor energía de pared de dominio, menor volumen de activación y en consecuencia, mayor  $H_c$  [90]. Finalmente, otro efecto que podría estar favoreciendo esta aparición de coercitividad es el Jahn-Teller asociado a la presencia de  $\text{Fe}^{4+}$  inducida por la sustitución como mecanismo de compensación de carga como se ha visto en XPS. El ion  $\text{Fe}^{4+}$  al encontrarse en coordinación octaédrica, puede presentar degeneración electrónica en los orbitales  $e_g$  convirtiéndose en un centro activo de Jahn-Teller. Esta condición induce distorsiones estructurales locales, como la compresión de los enlaces Fe–O, que a su vez modifican el entorno magnético mediante la activación del mecanismo de doble intercambio. Además, estas distorsiones afectan negativamente la conductividad eléctrica y el transporte de carga, reduciendo su eficiencia, tal como se ha observado en los resultados experimentales.

Debido a que se ha comprobado que la modificación de tensiones estructurales ha aumentado la coercitividad, se puede explorar la idea de una anisotropía magnetoelástica, un modelo de anisotropía inducida por tensiones. Esta tensión interna puede modelarse por la Ley de Hooke:

$$\sigma = E \cdot \mu_s \quad (11)$$

Donde  $\sigma$  es la tensión interna,  $E$  es el módulo de Young y  $\mu_s$  la microdeformación, por lo que la energía magnetoelástica entonces estaría dada por:

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda \sigma \cos^2 \vartheta \quad (12)$$

Con  $\lambda$  la constante de magnetostricción, que se puede estimar con los valores típicos para Fe, Ni o sus óxidos y  $\vartheta$  el ángulo entre la magnetización y el eje de esfuerzo.

De la literatura se obtiene un valor de  $E$  para el material, que es de aproximadamente 213±14 GPa [91]. La constante de magnetostricción para este material aún no ha sido medida, sin embargo, se ha reportado que el dopaje con Ni o Co tiende a aumentar la magnetostricción [92], por ejemplo, para el NiFe (70%Ni) tiene un valor para  $\lambda_{100}$  de 22.7 superando al del Fe que es de aproximadamente 20. El conocimiento o estimación de estos

valores abre la vía a la aplicación de un modelo semiempírico que describa la energía total de anisotropía para este tipo de sistemas mediante la expresión:

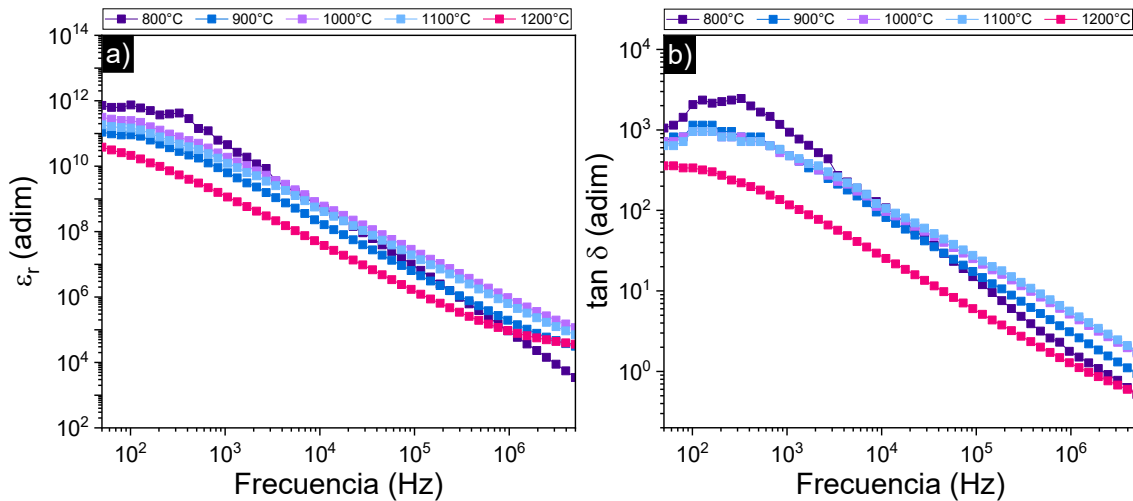
$$E_a = E_{ma} + E_{me} \quad (13)$$

Lo que describiría cómo la orientación de magnetización en un cristal afecta la energía del sistema considerando tanto la estructura interna como las deformaciones inducidas por esfuerzos mecánicos.

#### 4.1.8.4 Propiedades dieléctricas

La **Figura 4.25** muestra el efecto de la temperatura de sinterización en la permitividad relativa del material ( $\epsilon_r$ ) y en las pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) en función de la frecuencia.  $\epsilon_r$  disminuye con el aumento de la frecuencia en todas las temperaturas. Este comportamiento es atribuido al mecanismo de polarización de carga espacial, el efecto Maxwell-Wagner (MW), por la presencia de acumuladores de carga como defectos de grano, vacancias o porosidad del material debido al procesamiento y a los mecanismos de compensación de carga. En la **Figura 4.25 a)** se observa que los valores de permitividad disminuyen con el aumento de la temperatura de sinterización, lo que sugiere una reducción en la polarización interfacial y en los defectos, así como una mayor densificación del material, es por ello que se calculó la densidad de cada muestra y se respalda esta afirmación en la **Figura 4.20**, que a su vez va acorde con la información obtenida en la **Figura 4.19** que nos permite afirmar que a mayor temperatura de sinterización, mayor densificación, menor porosidad y en consecuencia, menos contribución de la polarización MW, por lo tanto, menor  $\epsilon_r$  y  $\tan \delta$ . A altas frecuencias se perciben los valores correspondientes al comportamiento intrínseco del material, encontrándose dentro del rango reportado para la LFO en bulto dopada con  $\text{Ni}^{2+}$ , se tiene el mejor valor de  $\epsilon_r$  para  $1200^\circ\text{C}$ , así como las menores pérdidas dieléctricas. Por otro lado, la sustitución con  $\text{Ni}^{2+}$  ha modificado la estructura cristalina generando una distorsión que se ha corroborado con análisis estructural en la **sección 4.1.8.1 Estructura cristalina**, atribuido a la diferencia de radios iónicos, al procesamiento y a la presencia del catión  $\text{Fe}^{4+}$  consecuencia del mecanismo de compensación de carga, por lo que puede relacionarse que a mayor distorsión, mejor respuesta dieléctrica, relacionado a la pérdida de centrosimetría [86].

En la **Figura 4.18** se observa que con el aumento de temperatura de sinterización, el tamaño de grano crece o aumenta, lo que disminuye los límites de grano dificultando el movimiento de carga impactando en la reducción de  $\tan \delta$ .

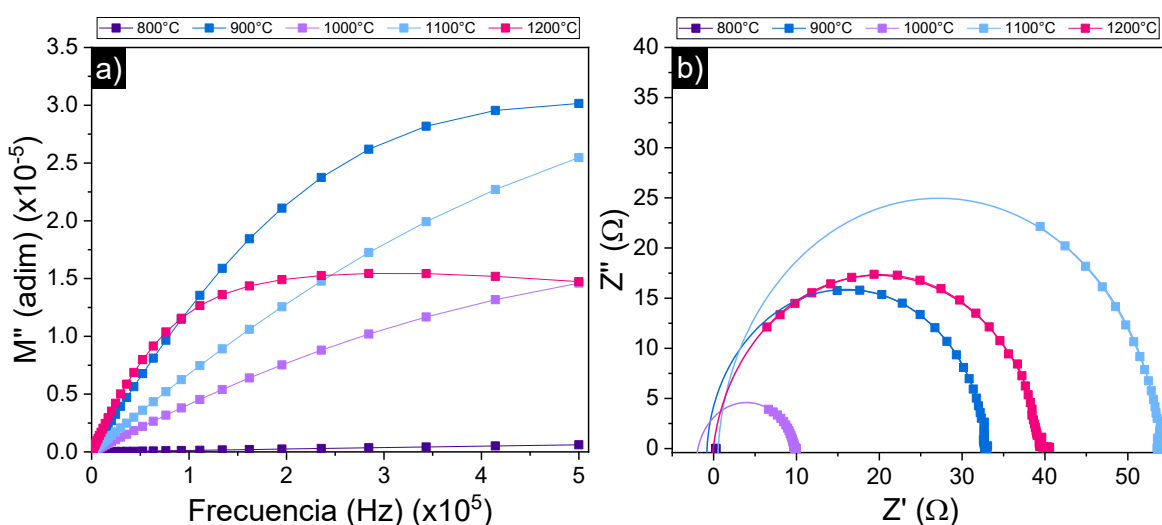


**Figura 4.25** a) Permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) y b) tangente de pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) a temperatura ambiente de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a 800, 900, 1000, 1100 y 1200 °C

En la **Figura 4.25** como se ha mencionado, puede corroborarse la disminución de las pérdidas dieléctricas, sin embargo, la separación entre curvas es más grande que en  $\epsilon_r$ , lo que podría indicar que el factor de pérdidas es más sensible a la distorsión de la microestructura inducida por la sinterización. Respecto a la tendencia, se observa que la muestra a 900°C muestra un decrecimiento en los valores tanto de permitividad como de  $\tan \delta$  respecto a la de 800°C, valores que en 1000°C aumentan para luego disminuir con el aumento de la temperatura de sinterización, tendencia que se muestra también en los resultados de DRX, por lo que el comportamiento ha dependido en gran medida del cambio en la estructura cristalina.

Para entender los procesos de relajación y la respuesta de la impedancia compleja, se utiliza la representación del módulo eléctrico imaginario ( $M''$ ) y un diagrama de Nyquist respectivamente, ambos mostrados en la **Figura 4.26** a) y b). En  $M''$ , que nos indica la energía disipada por los procesos de relajación, para 800°C no se observa un cambio de pendiente significativo, lo que indica una ausencia de relajación interna significativa, para las demás temperaturas se aprecia un cambio de pendiente asociado a una frecuencia característica de relajación que se relaciona directamente con el tiempo de relajación y la dinámica de movilidad de los dipolos en el material, en las regiones de baja frecuencia suele dominar el efecto de los electrodos por lo que no se observa una relajación interna marcada, lo que se asocia a la alta permitividad interfacial presente en este rango debido al mecanismo de polarización MW. En las regiones donde se observa un cambio en la pendiente, se evidencia una modificación en los procesos de relajación, atribuida a la

influencia de la temperatura de sinterización. Este comportamiento sugiere que el incremento de la temperatura acelera dichos procesos al reducir la densidad de defectos, en concordancia con el análisis estructural previamente realizado. Finalmente, a altas frecuencias, los dipolos ya no logran seguir las variaciones del campo aplicado, por lo que la respuesta está dominada por los granos densificados, con una menor contribución de las interfases. El comportamiento de  $M''$  y de  $Z'$  vs  $Z''$  también puede estar influenciado por el llamado “hopping electrónico”, mecanismo de transporte de carga en materiales donde no hay movimiento libre de electrones y saltan entre sitios localizados [93], debido a la presencia de estados mixtos de valencia entre  $\text{Fe}^{3+/4+}$  y el  $\text{Ni}^{2+}$ , favorecido por el super y doble intercambio. En la **Figura 4.26 a)**, para  $800^\circ\text{C}$  no se forma un semicírculo característico de este diagrama, lo que sugiere la ausencia de procesos de relajación, que concuerda con lo detallado en el  $M''$ , por otro lado, para las temperaturas siguientes, se pueden distinguir semicírculos definidos, indicando procesos de transporte o relajación como respuesta de grano o interfaz de grano-borde. Los semicírculos se desplazan hacia la izquierda, lo que implica un menor  $Z'$ , que se asocia a la resistencia efectiva al paso de corriente, fortaleciendo los análisis de permitividad y tangente de pérdidas. La reducción de tamaño en los semicírculos indica un menor  $Z''$ , que al ser la componente asociada al almacenamiento de la energía, resulta en una menor acumulación de carga. Estos comportamientos también están asociados a una mejor alineación estructural y magnética, que al ser un multiferroico impropio y tener favorecido el doble intercambio, tienen implicación directa en las propiedades dieléctricas.

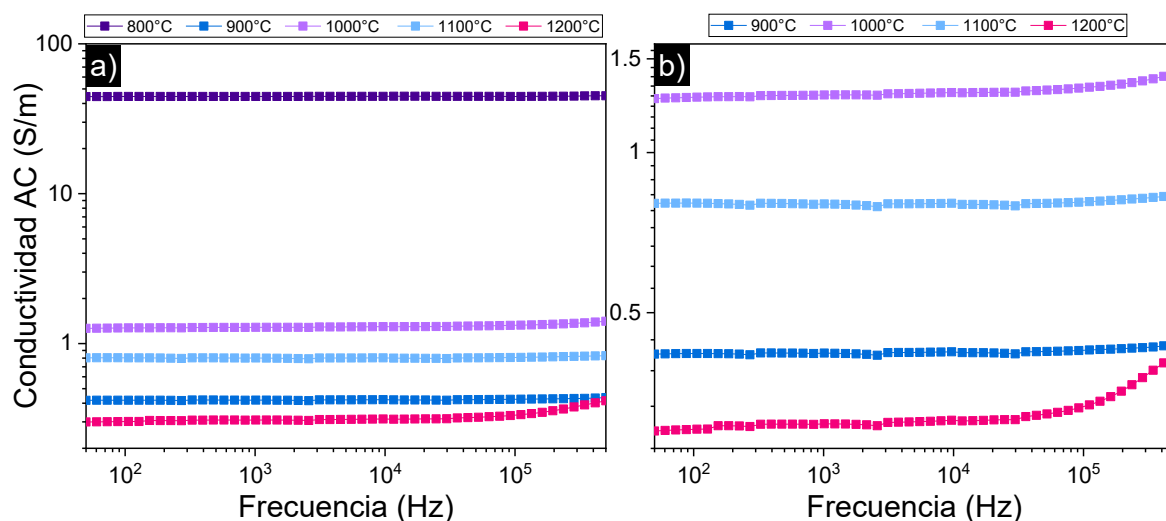


**Figura 4.26** a) Parte compleja del módulo ( $M''$ ) en función de la frecuencia y, b) diagrama de Nyquist (gráfico complejo de  $Z''$  vs  $Z'$ ) a temperatura ambiente de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a  $800$ ,  $900$ ,  $1000$ ,  $1100$  y  $1200^\circ\text{C}$

Se observa que, a baja temperatura, el material presenta un comportamiento característico de una microestructura porosa. Con el incremento de la temperatura de sinterización ocurre una transición estructural asociada a la distorsión de la red cristalina, lo que mejora progresivamente el comportamiento dieléctrico. Esta mejora se evidencia en la disminución de la polarización interfacial, la presencia de relajaciones dieléctricas más controladas y la reducción de la resistencia interna, lo que apunta a un material más denso y con menor concentración de defectos. Tales características favorecen su potencial aplicación en capacitores, sensores y dispositivos dieléctricos avanzados.

#### 4.1.8.5 Propiedades eléctricas

La **Figura 4.27** muestra la variación de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia, donde se observa que el valor más alto corresponde a la muestra sinterizada a 800°C, con una conductividad de 44.45 S/m. Este valor resulta inferior al reportado en la literatura [94], y disminuye progresivamente conforme aumenta la temperatura de sinterización. Las curvas obtenidas presentan una pendiente suave sin transiciones abruptas, lo que sugiere un mecanismo de transporte de carga gradual, característico del hopping electrónico.



**Figura 4.27** Conductividad AC en función de la frecuencia de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C

La disminución de la conductividad con el incremento de la temperatura de sinterización puede parecer poco intuitiva; sin embargo, este comportamiento se explica por las transiciones estructurales inducidas que modifican los ángulos de enlace Fe–O–Fe, reduciendo la superposición orbital y dificultando el proceso de hopping. Adicionalmente, la

literatura señala que a bajas temperaturas de sinterización suele existir una mayor concentración de vacancias de oxígeno, las cuales, en conjunto con los estados mixtos de valencia ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ ), favorecen la movilidad de portadores de carga y, por ende, la conductividad. En contraste, a temperaturas más altas, la reducción de estos defectos limita las vías de transporte, disminuyendo la conductividad global del material.

Otro aspecto relevante es que el aumento de la temperatura conduce a un mayor orden estructural y densificación. Si bien este orden mejora la conductividad física al reducir la porosidad y favorecer la continuidad de la red cristalina, también puede disminuir el número de portadores de carga y su movilidad, restringiendo los caminos de transporte asistido por defectos. Este efecto se refleja en el diagrama de Nyquist (**Figura 4.26**), donde los semicírculos más pequeños observados a temperaturas elevadas indican una menor acumulación de carga interfacial y, en consecuencia, una mayor conductividad asociada a la respuesta intrínseca de los granos densificados, particularmente evidente en la muestra sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Los valores de conductividad que se mantienen independientes de la frecuencia sugieren la presencia de una conductividad mixta, resultado de la contribución simultánea de mecanismos electrónicos e iónicos. Por un lado, el transporte electrónico se asocia al hopping entre estados de valencia mixtos; por otro, la movilidad iónica proviene de la difusión de iones  $\text{O}^{2-}$  a través de vacancias de oxígeno. Este comportamiento puede interpretarse bajo el marco de la ley de potencia universal de Jonscher [82], la cual establece la relación entre la conductividad en corriente continua y la dependiente de la frecuencia en materiales dieléctricos, semiconductores y óxidos funcionales. En este sistema, la variación de la conductividad con la frecuencia confirma que el transporte de carga está gobernado por mecanismos de hopping electrónico y difusión iónica.

Finalmente, este comportamiento independiente de la frecuencia también se vincula con la presencia de cargas propias como los polarones, que representan estados localizados capaces de contribuir al transporte de carga mediante saltos asistidos por distorsiones locales de la red. La coexistencia de estos mecanismos, hopping electrónico, difusión iónica y transporte polarónico, explica la complejidad de la respuesta dieléctrica y magnética del sistema, y refuerza la interpretación de una conductividad mixta modulada por la microestructura y la evolución de defectos con la temperatura de sinterización.

#### 4.1.9 Acoplamiento magnetodieléctrico

La LFO es un material multiferroico a temperatura ambiente, cuyo orden magnético puede modificarse mediante sustitución catiónica por  $\text{Ni}^{2+}$  como se ha visto en los resultados. Esta sustitución catiónica potencia el acoplamiento entre las propiedades magnéticas y dieléctricas, abriendo la posibilidad de explorar fenómenos magnetodieléctricos en sistemas basados en LFO. En general, los óxidos ferromagnéticos presentan centrosimetría estructural, condición que desfavorece la polarización eléctrica. Sin embargo, en el compuesto  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , la sinterización a diferentes temperaturas ha evidenciado distorsiones estructurales que modifican dicha centrosimetría, favoreciendo la aparición de polarización. Por otro lado, los materiales ferroeléctricos suelen incorporar iones de metales de transición que dificultan el magnetismo, limitación que este sistema logra superar al combinar ambos órdenes.

El acoplamiento magnetodieléctrico (MD) se evaluó mediante la variación de la permitividad relativa bajo la aplicación de un campo magnético estático en el rango de  $\pm 18$  kOe. La cuantificación se realizó a través de la magnetocapacitancia (MC), definida como [95]:

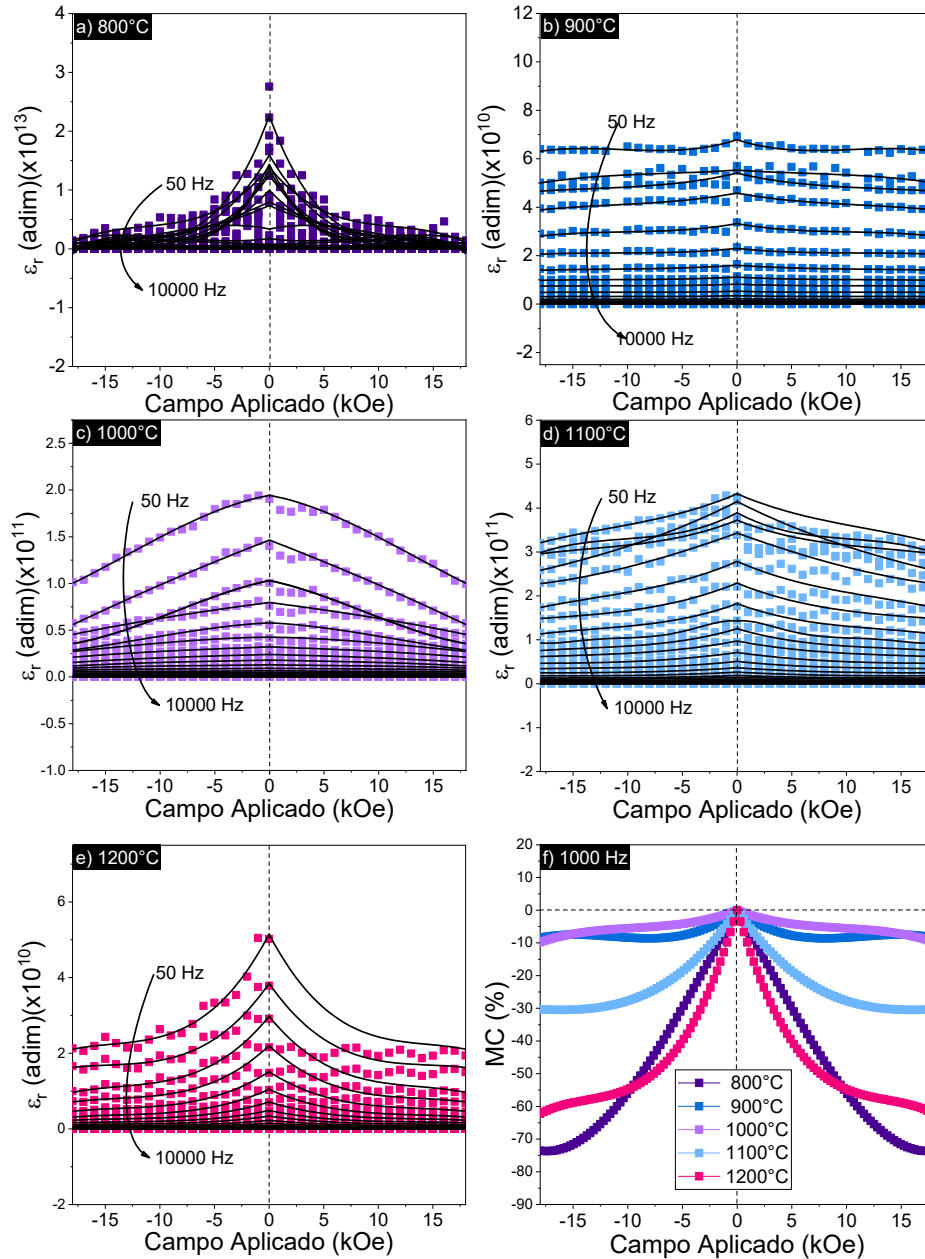
$$MC (\%) = \frac{C(B) - C(0)}{C(0)} \times 100 \quad (14)$$

donde  $C(B)$  corresponde a la capacitancia bajo un campo magnético  $B$ , y  $C(0)$  a la capacitancia en ausencia de campo.

De manera general, se observa un acoplamiento MD en todas las muestras, acompañado de una disminución de la permitividad con el aumento de la frecuencia, que concuerda con el comportamiento de la **Figura 4.25**. Este comportamiento constituye evidencia de un efecto MD directo, en el cual el orden eléctrico se ve modificado por el campo magnético [96].

Para el caso de  $800^\circ\text{C}$ , donde la microestructura es altamente porosa, se registra una respuesta dieléctrica elevada ( $\epsilon_r$  alta) y una marcada dispersión. El acoplamiento MD en esta condición parece estar favorecido por el desorden estructural, la presencia de vacancias de oxígeno y los estados mixtos de valencia, predominando un mecanismo de acoplamiento espín–carga. En la muestra sinterizada a  $900^\circ\text{C}$ , correspondiente a la primera modificación microestructural, se observa una menor polarización interfacial y pérdidas más controladas, por lo que el acoplamiento MD en este caso puede estar asociado a defectos y al hopping electrónico, en un sistema que comienza a densificarse pero conserva sensibilidad magnética. Por otro lado, a  $1000^\circ\text{C}$ , donde se obtiene una microestructura más

optimizada, con menores pérdidas, relajaciones más rápidas y una mayor conductividad, se registran los valores más bajos de acoplamiento MD. Lo anterior sugiere que la mejora en la densificación reduce la contribución de defectos al transporte de carga.



**Figura 4.28** a)–e) permitividad relativa dependiente del campo magnético a diversas frecuencias y f) magnetocapacitancia de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C

En el sistema sinterizado a 1100°C, la mayor estabilidad dieléctrica y la reducción de defectos favorecen un acoplamiento MD más estable, aunque menos sensible al campo magnético. Finalmente, para la temperatura de sinterización de 1200°C, donde se ha

señalado la posibilidad de sobre-sinterización, el material presenta una estructura más estable tanto magnética como dieléctricamente, pero sin un incremento significativo en su funcionalidad magnetodieléctrica.

Es así, como la **Figura 4.28 f)** muestra la magnetocapacitancia, donde se observan valores negativos en todas las temperaturas, indicando que el campo magnético reduce la permitividad del sistema. Estos valores negativos pueden asociarse a la supresión de la polarización interfacial, ya que el campo magnético disminuye la acumulación de carga en los bordes de grano. Además, si el campo alinea los espines, puede restringir el hopping entre estados mixtos de valencia, reduciendo la polarización. En sistemas densificados, el campo magnético tiende a estabilizar la estructura, disminuyendo la respuesta dieléctrica asociada a defectos. En términos generales, un sistema más ordenado bajo campo magnético suprime los mecanismos de polarización.

La MC negativa puede relacionarse con la coercitividad, ya que comparte la misma tendencia con la temperatura de sinterización. De esta forma, los resultados evidencian que materiales con alta coercitividad poseen dominios magnéticos más estables, que no responden fácilmente a campos externos, lo que influye directamente en la manera en que el campo magnético afecta la polarización eléctrica.

## 4.2 Dopaje catiónico con $\text{Co}^{2+}$

A partir de los antecedentes se decidió estudiar el dopaje catiónico en lugar de la sustitución catiónica con  $\text{Co}^{2+}$  debido a que esta última ha demostrado inducir un cambio en el ordenamiento del LFO de AFM a FM débil, sin embargo, se encontró que a mayores concentraciones de  $\text{Co}^{2+}$ , aparece una fase secundaria de  $\text{LaCoO}_3$  que disminuye los valores de magnetización y aumenta la coercitividad, atribuida a su grupo espacial  $R\bar{3}c$ , lo que también incrementa las pérdidas dieléctricas. Por lo tanto, resulta interesante estudiar el rango de concentración inferior a  $x = 0.1$ , ya que corresponde a la composición con el mayor valor de magnetización, ordenamiento ferromagnético y menores pérdidas dieléctricas [33]. Además, presenta un comportamiento semiconductor y una tendencia a la polarización eléctrica. Asimismo, dadas estas características y considerando que el LFO es un multiferroico impropio, se espera que induzca acoplamiento magnetodieléctrico.

## 4.2.1 Evaluación de viabilidad de dopaje con cobalto en $\text{LaFeO}_3$ (0-0.1)

### 4.2.1.1 Análisis de Hume-Rothery

Después del análisis para la sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$ , se procede de manera análoga a evaluar el dopaje con  $\text{Co}^{2+}$  comparando sus propiedades con las de  $\text{Fe}^{3+}$  tomando en cuenta la coordinación octaédrica (VI):

**Tabla 4.13** Propiedades de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$

| Propiedad                    | $\text{Fe}^{3+}$          | $\text{Co}^{2+}$              |
|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Radio iónico                 | 0.645 Å                   | 0.745 Å                       |
| Estado de oxidación          | 3+                        | 2+                            |
| Electronegatividad (Pauling) | 1.83                      | 1.88                          |
| Momento magnético            | 5.9 $\mu\text{B}$         | 3.9 $\mu\text{B}$             |
| Configuración electrónica    | $[\text{Ar}]3\text{d}^5$  | $[\text{Ar}]3\text{d}^7$      |
| Estructura cristalina típica | Octaédrica en perovskitas | Octaédrica en óxidos tipo CoO |

Partiendo de la diferencia de radios iónicos entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ , que se obtienen de la tabla de radios iónicos de Shannon [25] y las reglas de Hume-Rothery, la diferencia es de  $\approx 15\%$ , valor cercano al umbral crítico propuesto, lo que sugiere que la incorporación de  $\text{Co}^{2+}$  en el sitio octaédrico de  $\text{Fe}^{3+}$  podría generar tensiones locales en la red sin descartar la formación de soluciones sólidas, especialmente si se favorecen mecanismos de compensación estructural considerando la polivalencia del cobalto. Respecto a la variación en el estado de oxidación entre ambos cationes se debe pensar en la implicación de un mecanismo de compensación de carga, como la creación de vacancias de oxígeno o la coexistencia de estados mixtos ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ), lo que puede enriquecer la respuesta funcional del material.

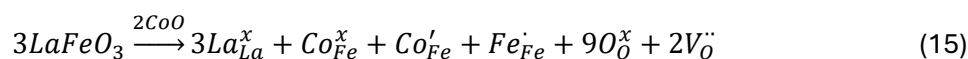
En cuanto a la electronegatividad, la diferencia entre  $\text{Fe}^{3+}$  (1.83) y  $\text{Co}^{2+}$  (1.88) es mínima, lo que favorece la estabilidad de la solución sólida. La configuración electrónica del  $\text{Co}^{2+}$  ( $[\text{Ar}]3\text{d}^7$ ) es compatible con la coordinación octaédrica de oxígenos en perovskitas, permitiendo su estabilización en la estructura principal sin alterar de manera significativa la fase cristalina.

Particularmente, el  $\text{Co}^{2+}$  aporta un momento magnético mayor (3.9  $\mu\text{B}$ ) que el  $\text{Ni}^{2+}$ , lo que puede intensificar las interacciones de superintercambio y modificar la anisotropía magnética del sistema. Además, la posibilidad de transiciones electrónicas entre  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$

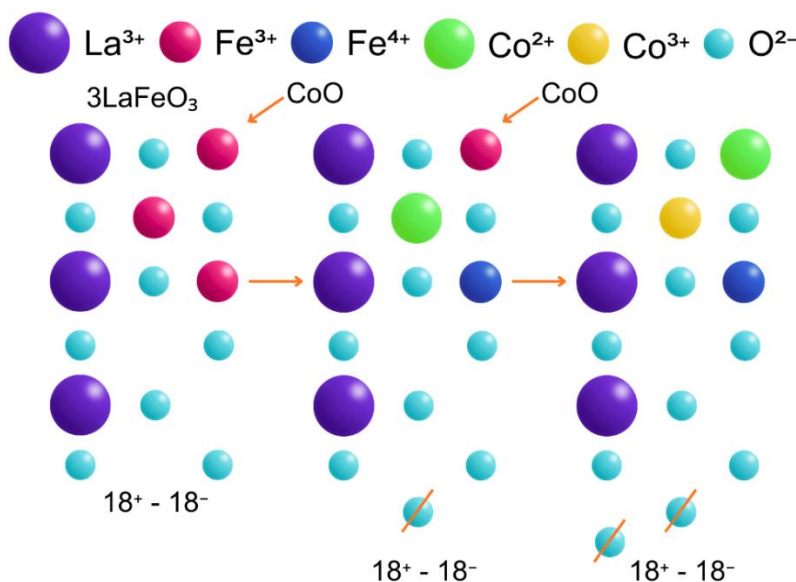
abre la puerta a fenómenos de conducción mixta y acoplamiento magnetodieléctrico, ampliando las aplicaciones potenciales del material.

#### 4.2.1.2 Análisis de sustitución catiónica

Se consideran tres moléculas de  $\text{LaFeO}_3$ , que al agregar el  $\text{CoO}$  para mantener la neutralidad, se propone que el  $\text{Fe}^{3+}$  cambie a un estado de valencia de  $\text{Fe}^{4+}$ , donde por cada molécula de  $\text{NiO}$ , se generará una vacancia de oxígeno considerando la oxidación, como se ejemplifica en la **Figura 4.29**, sin embargo, conforme se agregan moléculas de  $\text{CoO}$  se plantea la polivalencia del cobalto como contribución a la funcionalidad de la LFO, de esa manera, se tendrán hierros y cobaltos oxidándose en sus estados de oxidación inmediatos superiores siguiendo la siguiente expresión y manteniendo la neutralidad de carga con cada molécula agregada minimizando vacancias de oxígeno, lo que favorecería la polarización del material a diferencia de la sustitución con  $\text{Ni}^{2+}$ :



Se tiene entonces que por cada tres moléculas de LFO y dos de  $\text{CoO}$  se tendrán tres lantanos en sus sitios con carga efectiva neutra, un cobalto en posición de hierro manteniendo el sitio neutro, otro cobalto pero oxidado a un estado 3+ que a su vez para compensar la carga provoca la oxidación de un hierro a 4+ generando solo dos vacancias de oxígeno.



**Figura 4.29** Análisis de sustitución catiónica del mecanismo de compensación de carga con cobalto

#### 4.2.1.3 Hipótesis

La LFO dopada con  $\text{Co}^{2+}$  puede sintetizarse por molienda mecánica de alta energía asistida con tratamiento térmico, estabilizándose en una fase ortorrómbica sin fases secundarias en el rango de dopaje de  $x=0.0$  a  $0.1$  con  $\Delta x=0.025$ , provocando una distorsión estructural dada la diferencia de radios iónicos que tiene respecto al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación VI, por lo que inducirá una IE favorecido por una IO estructural modificando el orden AFM del material promoviendo componentes FM manteniendo neutra la carga al aprovechar la polivalencia del Co, mediante la oxidación parcial a  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{4+}$  minimizando las vacancias de oxígeno, balance que favorecería el acoplamiento magnetodieléctrico provocando una funcionalidad en el material al combinar interacciones de super y dobleintercambio FM, lo que resultará en una mayor anisotropía magnética, magnetización y respuesta magnetodieléctrica respecto a la sustitución con  $\text{Ni}^{2+}$ .

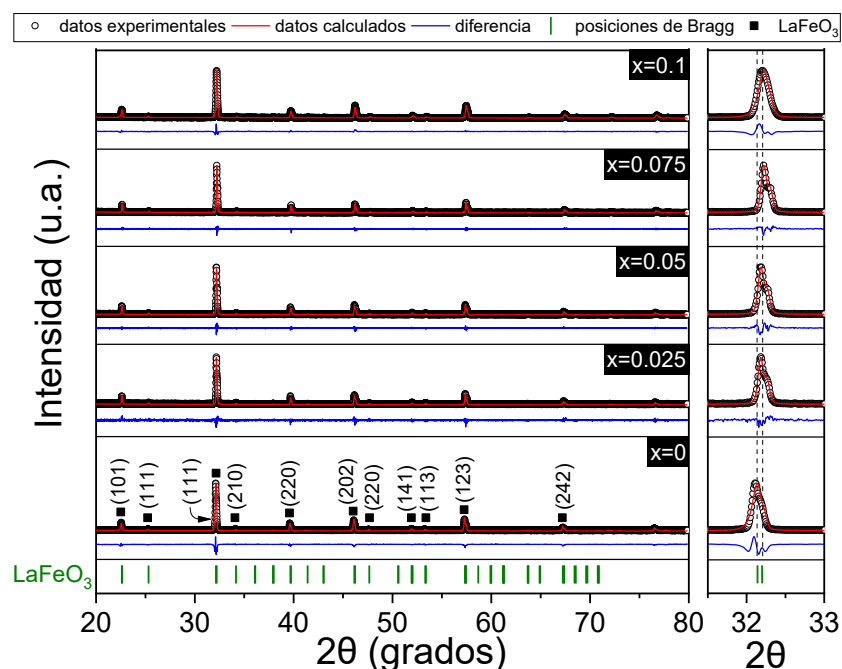
#### 4.2.2 Estructura cristalina

La **Figura 4.30** presenta los patrones de difracción de rayos X (DRX) junto con el análisis de refinamiento de Rietveld para el sistema  $\text{LaFeO}_3$  dopado con cobalto, en el intervalo de  $0$  a  $0.1$  mol. Como se observa, la LFO sin dopar ( $x=0$ ) exhibe una estructura cristalina ortorrómbica ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $Pnma$ , COD 1561805), sin presencia de precursores ni fases secundarias, condición que se mantiene en todo el rango de dopaje estudiado. Esto confirma que la reacción descrita en la ecuación (2) se llevó a cabo de manera satisfactoria.

En la figura se aprecia un desplazamiento del pico principal, localizado en torno a  $32^\circ$  de  $2\theta$ , hacia ángulos mayores conforme aumenta la concentración de cobalto. Este comportamiento se relaciona con una contracción de la celda unitaria atribuida a la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Co}^{2+}$ . El resultado es llamativo, dado que el radio iónico de  $\text{Co}^{2+}$  ( $0.754 \text{ \AA}$ ) es mayor que el de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.645 \text{ \AA}$ ) en coordinación octaédrica. Sin embargo, el cobalto puede modificar su estado de oxidación para equilibrar las cargas locales, estabilizándose como  $\text{Co}^{3+}$ , cuyo radio iónico es menor ( $0.61 \text{ \AA}$ ) [25], explicando la contracción observada en los patrones de DRX. De manera análoga, el hierro puede experimentar una transición hacia  $\text{Fe}^{4+}$  (radio iónico de  $0.585 \text{ \AA}$ ), favoreciendo de igual manera la contracción estructural. En conjunto, estos procesos de compensación de carga garantizan la neutralidad electrónica y justifican el ligero desplazamiento del pico principal.

La **Tabla 4.14** muestra la dependencia de los parámetros de la celda unitaria, la microdeformación y el tamaño de cristalito con el dopaje de cobalto, obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld. Los resultados evidencian que el dopaje con cobalto reduce los

parámetros de red cristalina, y provoca un aumento del tamaño de cristalito en los compactos sinterizados conforme aumenta el contenido de cobalto, comportamiento observado también en la sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$  al aumentar la temperatura de sinterización a  $1200^\circ\text{C}$ , temperatura usada en este sistema dopado.



**Figura 4.30** Difractogramas y refinamiento Rietveld de los patrones de DRX de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$

**Tabla 4.14** Parámetros de celda, porcentaje de fase, tamaño de cristalito ( $D_m$ ), microdeformación ( $\mu_s$ ) y bondad de ajuste ( $\chi^2$ ) obtenidos del refinamiento de Rietveld de los patrones DRX de los compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  variando  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$

| Contenido $\text{Co}^{2+}$<br>x (mol) | 0                | 0.025               | 0.050               | 0.075               | 0.1                 |
|---------------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Fase                                  | $\text{LaFeO}_3$ | $\text{LaFeO}_3$    | $\text{LaFeO}_3$    | $\text{LaFeO}_3$    | $\text{LaFeO}_3$    |
| Grupo Espacial                        | $Pnma$           | $Pnma$              | $Pnma$              | $Pnma$              | $Pnma$              |
| Porcentaje en peso (%)                | $100 \pm 0.0$    | $100 \pm 0.0$       | $100 \pm 0.0$       | $100 \pm 0.0$       | $100 \pm 0.0$       |
| Parámetros de red (Å)                 | a                | $5.5623 \pm 0.0001$ | $5.5621 \pm 0.0002$ | $5.5583 \pm 0.0004$ | $5.5544 \pm 0.0002$ |
|                                       | b                | $7.8585 \pm 0.0002$ | $7.8562 \pm 0.0002$ | $7.8510 \pm 0.0004$ | $7.8468 \pm 0.0002$ |
|                                       | c                | $5.5619 \pm 0.0002$ | $5.5608 \pm 0.0002$ | $5.5579 \pm 0.0004$ | $5.5555 \pm 0.0002$ |

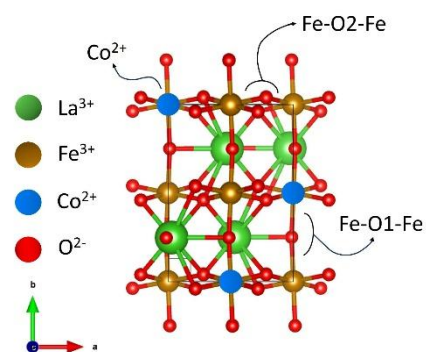
|                                                                           |                     |                       |                      |                      |                     |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| <b>D<sub>m</sub> (Å)</b>                                                  | 8972.868 ± 585.4803 | 15713.702 ± 1307.9384 | 11418.892 ± 2236.393 | 20119.277 ± 1803.381 | 9009.674 ± 981.3316 |
| <b>Micro-deformación <math>\mu_s</math> (<math>\times 10^{-4}</math>)</b> | 5.4429 ± 0.000009   | 4.4696 ± 0.000001     | 3.9400 ± 0.00002     | 2.2332 ± 0.00004     | 6.2827 ± 0.000007   |
| <b><math>\chi^2</math></b>                                                | 0.5569              | 0.6349                | 1.3943               | 0.6283               | 1.2469              |
| <b>R<sub>wp</sub></b>                                                     | 12.6312             | 15.4477               | 33.6334              | 14.5168              | 27.6786             |

De manera semejante con todo lo anterior, Kumar Raji *et al.* [97] reportaron una reducción en la celda unitaria al sustituir Fe<sup>3+</sup> por Mn<sup>2+</sup>, lo que indica un patrón de comportamiento común en ferritas dopadas con cationes de transición con estado de oxidación menor. En la misma Tabla se aprecia una reducción de la microdeformación con el incremento del dopaje de cobalto, lo que confirma una menor distorsión estructural. Este efecto se atribuye a la estabilización de la celda unitaria por la incorporación de cobalto en los sitios ocupados originalmente por hierro, consolidando la estructura ortorrómbica del material.

Continuando con el enfoque de la sección anterior, se realiza una simulación con el software VESTA [71], con el fin de comprender las modificaciones estructurales y su impacto en las propiedades multiferroicas de la LFO. El análisis detallado de parámetros específicos como los ángulos de enlace y las distancias de este se presentan en la **Tabla 4.15**.

**Tabla 4.15** Ángulos de enlace y longitudes de enlace de LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> con  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$  obtenidos mediante simulación VESTA a partir de DRX

| Contenido Co <sup>2+</sup><br>x (mol) | Ángulos Fe-O-Fe (grados) |          | Distancia de enlaces Fe-O(Å) |       |
|---------------------------------------|--------------------------|----------|------------------------------|-------|
|                                       | Fe-O1-Fe                 | Fe-O2-Fe | Fe-O1                        | Fe-O2 |
| 0                                     | 162.92                   | 157.35   | 1.985                        | 1.903 |
| 0.025                                 | 155.71                   | 160.97   | 2.008                        | 1.921 |
| 0.050                                 | 165.87                   | 157.11   | 1.978                        | 1.971 |
| 0.075                                 | 160.78                   | 157.42   | 1.991                        | 1.940 |
| 0.1                                   | 159.72                   | 157.31   | 1.994                        | 1.990 |



Los valores obtenidos revelan diferencias entre los ángulos Fe–O1–Fe y Fe–O2–Fe y entre las distancias de enlace Fe–O1 y Fe–O2, sin mostrar una tendencia lineal clara respecto al contenido de cobalto. Sin embargo, el análisis indica que la incorporación de cobalto

introduce pequeñas modificaciones locales que generan distorsiones estructurales en la celda cristalina. Estas distorsiones, que se intensifican con el aumento de la concentración de cobalto, inducen inclinaciones en el octaedro  $\text{FeO}_6$  [98], lo que abre la posibilidad de modificar el comportamiento magnético mediante interacciones de tipo Dzyaloshinskii–Moriya (DM) como sucedió con la sustitución con  $\text{Ni}^{2+}$ .

Se espera que las variaciones en los ángulos de enlace Fe–O–Fe, confirmadas por las simulaciones de VESTA, afecten directamente el ancho de banda ( $W$ ). Este parámetro, relacionado con el desplazamiento del electrón itinerante responsable de la transferencia entre iones magnéticos y diamagnéticos debido al solapamiento de los orbitales, regula la intensidad de las interacciones de superintercambio ferromagnético (FM). Para estimar  $W$ , se empleó la ecuación (5), reportando los resultados correspondientes en la **Tabla 4.16**.

**Tabla 4.16** Ancho de banda (bandwidth) en el eje  $z$  ( $W_{\text{Fe-O1-Fe}}$ ), ancho de banda en el eje  $x$  ( $W_{\text{Fe-O2-Fe}}$ ), distorsión estructural en el eje  $z$  ( $\varphi_{\text{Fe-O1-Fe}}$ ) y distorsión estructural en el eje  $x$  ( $\varphi_{\text{Fe-O2-Fe}}$ )

| Contenido $\text{Co}^{2+}$<br>x (mol) | $\psi_1$<br>(grados) | $W_{\text{Fe-O1-Fe}}$<br>(adim) | $\varphi_1$<br>(grados) | $\psi_2$<br>(grados) | $W_{\text{Fe-O2-Fe}}$<br>(adim) | $\varphi_2$<br>(grados) |
|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 0.0                                   | 17.08                | 0.090                           | 10.421                  | 22.65                | 0.103                           | 13.916                  |
| 0.025                                 | 24.29                | 0.085                           | 14.767                  | 19.03                | 0.100                           | 11.681                  |
| 0.050                                 | 14.13                | 0.091                           | 8.631                   | 22.89                | 0.091                           | 14.065                  |
| 0.075                                 | 19.22                | 0.088                           | 11.715                  | 22.58                | 0.096                           | 13.873                  |
| 0.1                                   | 20.28                | 0.0880                          | 12.355                  | 22.69                | 0.088                           | 13.941                  |

Los resultados muestran que, en las muestras dopadas, la disminución de las longitudes de enlace reduce el ancho de banda para los enlaces Fe–O2–Fe. Efecto que favorece las interacciones ferromagnéticas, ya sea por superintercambio, debido a la modificación en la geometría de enlace que transforma el material de AFM a FM, o por la presencia de  $\text{Fe}^{4+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ , que junto con los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  generan interacciones de doble intercambio [31].

En la microdeformación se reflejan los valores de inclinación estructural ( $\varphi_1$  y  $\varphi_2$ ), inducidos por la energía del proceso de molienda. Estos parámetros permiten cuantificar la distorsión y la inclinación generadas por el dopaje, calculadas mediante las ecuaciones (6) y (7), donde  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$  representan las distorsiones estructurales en los ejes Z y X, respectivamente.

Los valores obtenidos presentados en la **Tabla 4.16** evidencian un aumento significativo en la distorsión estructural a lo largo del eje X, correlacionado con la disminución de  $W$ . Este resultado indica que la inclinación estructural, junto con la reducción en la distancia recorrida por el electrón itinerante, favorece las interacciones de doble intercambio,

provocando un cambio en el orden magnético de AFM a FM. Dicho cambio se intensifica con la concentración de cobalto hasta  $x=0.075$ , confirmando la relación directa entre distorsión estructural, ancho de banda y transición magnética en el sistema estudiado.

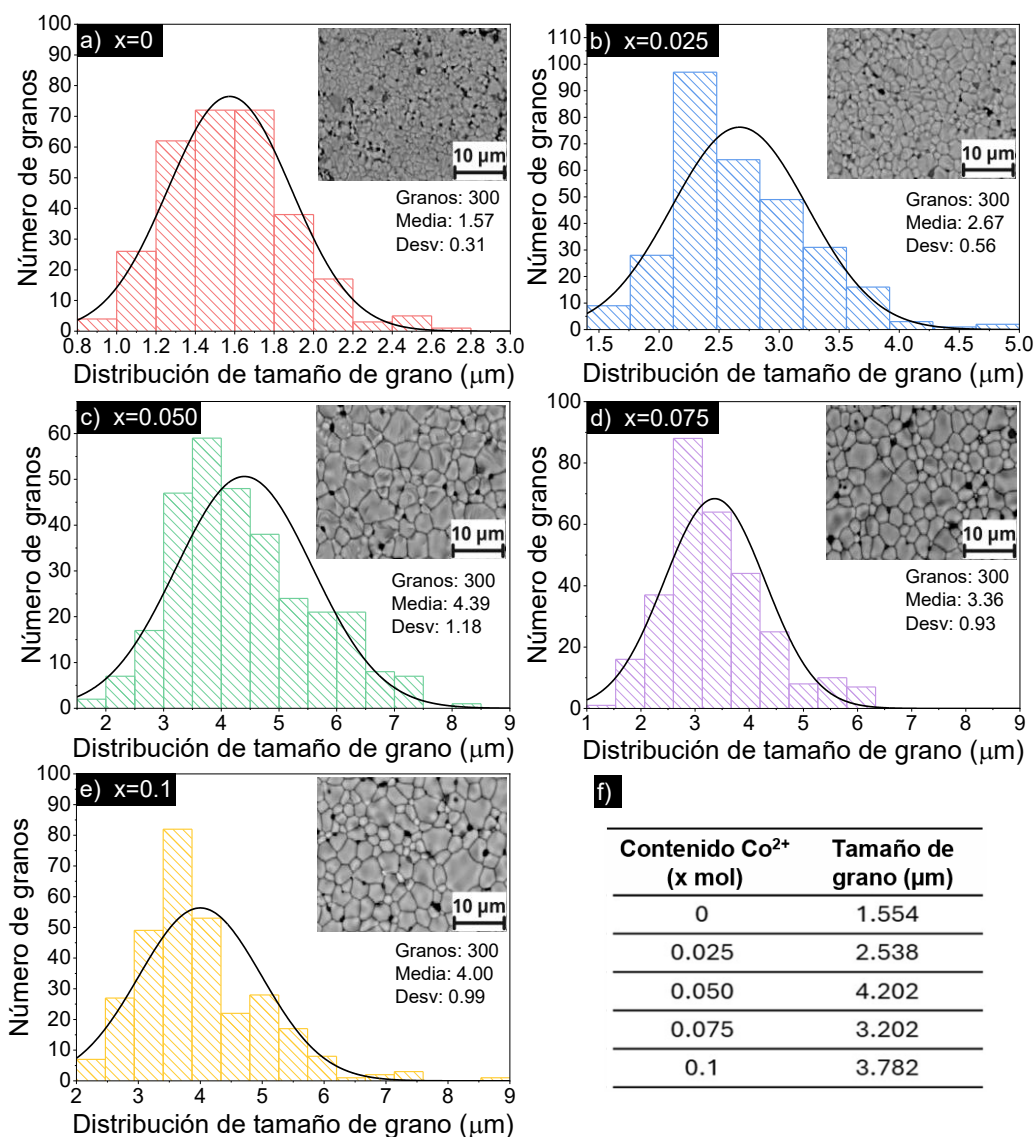
#### 4.2.3 Morfología superficial

La **Figura 4.31** presenta la distribución del tamaño de grano y las micrografías correspondientes a las superficies de los compactos sinterizados de ferritas de lantano dopada y sin dopar con  $\text{Co}^{2+}$ .

En la figura para la muestra sin dopar ( $x=0$ ), se aprecia una morfología homogénea con granos poliédricos bien definidos y un diámetro promedio de  $1.57\ \mu\text{m}$ , que coincide con lo reportado para ferritas de lantano puras [60]. No obstante, se reconoce que tanto el tamaño de grano como la morfología superficial pueden variar significativamente en función del método de síntesis y las condiciones de tratamiento térmico, como Kumar-Raji *et al.* [96,30] que reportaron granos aglomerados y esféricos mediante el método sol-gel, evidenciando la sensibilidad morfológica del sistema frente a las condiciones de síntesis.

En la **Figura 4.31** (b-e) de las muestras dopadas con cobalto, se observa un incremento progresivo en el tamaño de grano conforme aumenta la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ , con distribuciones que oscilan entre  $1$  y  $9\ \mu\text{m}$ . Las micrografías muestran límites de grano más definidos, baja porosidad y ausencia de grietas o fisuras, lo que sugiere una mejora en la densificación del material, lo que demuestra que el dopaje con cobalto puede inducir un crecimiento homogéneo de grano en ferritas de lantano.

El fenómeno podría explicarse por una disminución en la concentración de vacantes de oxígeno, lo que reduce la movilidad del oxígeno durante la sinterización y permite una mayor velocidad de crecimiento de grano. Esta evolución microestructural no solo mejora la conectividad entre granos, sino que también influye en las propiedades magnéticas y dieléctricas, al reducir la dispersión interfacial y favorecer la formación de dominios magnéticos más estables.

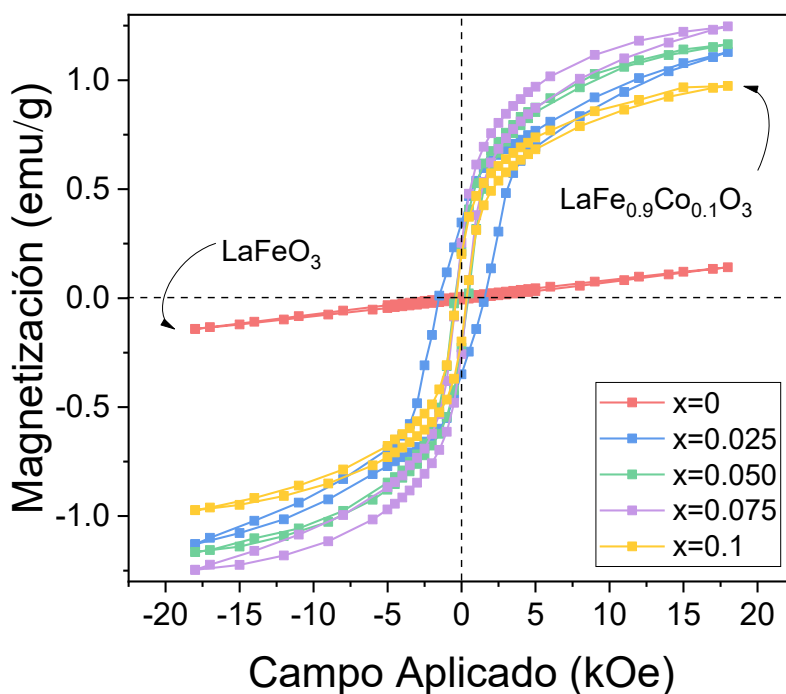


**Figura 4.31** Distribución del tamaño de grano y micrografías de la superficie de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  de compactos sinterizados con  $x$  variando de  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$

#### 4.2.4 Propiedades magnéticas

La **Figura 4.32** muestra los ciclos de histéresis magnética obtenidos a temperatura ambiente para las muestras dopadas con cobalto. Se observa una transición progresiva del comportamiento AFM a FM conforme se incrementa la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ , lo que indica que el cobalto, al sustituir sitios de  $\text{Fe}^{3+}$ , altera el orden magnético original. Este cambio se atribuye a la generación de interacciones de doble intercambio, facilitadas por la presencia simultánea de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  y  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , como resultado de mecanismos de compensación de carga inducidos por el dopaje debido a la naturaleza polivalente del cobalto.

La **Tabla 4.17** resume los parámetros magnéticos obtenidos: la magnetización específica a 18 kOe ( $M_s$ ), el campo coercitivo ( $H_c$ ) y la relación de cuadratura ( $M_r/M_s$ ). La muestra sin dopar presenta una magnetización específica de 0.14 emu/g, valor consistente con lo reportado para ferritas masivas [60]. En contraste, las muestras dopadas exhiben un comportamiento claramente ferromagnético, con una magnetización creciente conforme aumenta la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ , alcanzando un máximo en la composición de 0.1 mol. Esta tendencia se relaciona con la distorsión estructural inducida por los cationes  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , cuyo radio iónico difiere del de  $\text{Fe}^{3+}$ , modificando la geometría local.



**Figura 4.32** Ciclos de histéresis magnética de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  con  $x$  variando de  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$  a temperatura ambiente

Los ciclos de histéresis observados son estrechos, con coercitividad en el rango de 0 a 1.52 kOe, y muestran una magnetización de saturación bien definida, lo que sugiere la presencia de estructuras multidominio. Este comportamiento indica que la energía requerida para la formación de paredes de dominio no excede la energía magnetostática, favoreciendo la estabilidad de múltiples dominios magnéticos. Además, todas las muestras dopadas presentan una baja relación de cuadratura ( $M_r/M_s$ ) entre 0.18 y 0.31, característica típica de materiales magnéticos blandos.

Según los datos de microdeformación de la **Tabla 4.17**, los niveles bajos de dopaje no generan tensiones internas significativas en la estructura cristalina, ya que los valores son

similares o incluso menores que los de la muestra sin dopar. Sin embargo, a  $x = 0,1$ , se observa un incremento hasta  $6.2827 \times 10^{-4}$ , lo que indica una mayor distorsión cristalina. Distorsión que justifica con la disminución de la magnetización específica en dicha composición, al alterar la eficiencia del acoplamiento magnético.

**Tabla 4.17** Parámetros magnéticos de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$

| Contenido $\text{Co}^{2+}$<br>(x mol) | $M_s$ a 18kOe<br>(emu/g) | $M_r$<br>(emu/g) | $H_c$<br>(Oe) | $M_r/M_s$ |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------|---------------|-----------|
| 0                                     | 0.1416                   | 0.0065           | -             | -         |
| 0.025                                 | 1.1290                   | 0.3466           | 1525.5681     | 0.3070    |
| 0.050                                 | 1.1650                   | 0.2130           | 442.4053      | 0.1828    |
| 0.075                                 | 1.2470                   | 0.2539           | 370.8948      | 0.2036    |
| 0.1                                   | 0.9737                   | 0.2009           | 352.3101      | 0.2063    |

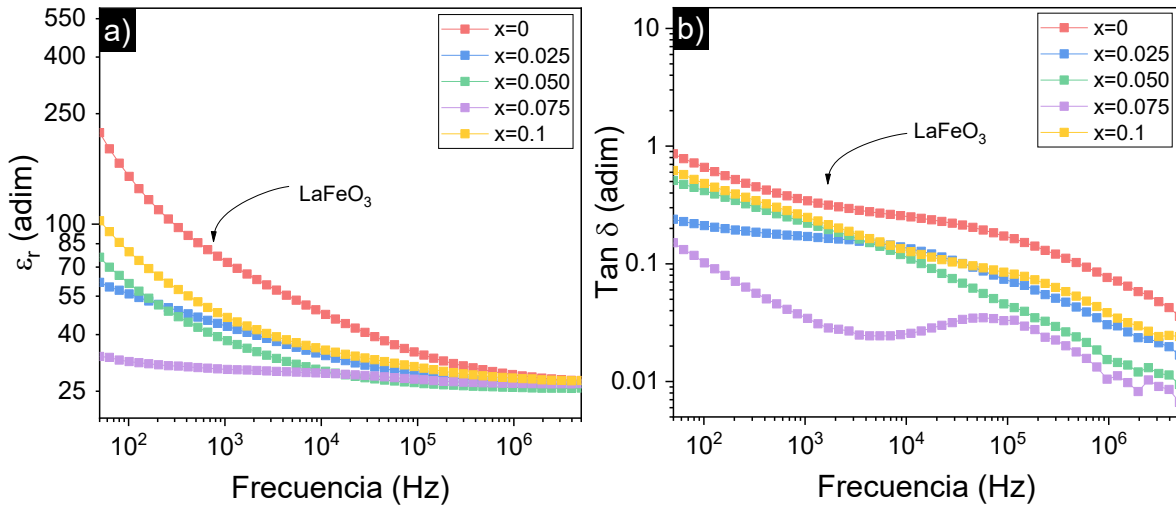
Desde el punto de vista electrónico, los momentos magnéticos individuales de los cationes involucrados también influyen:  $\text{Fe}^{3+}$  (5.92  $\mu\text{B}$ ),  $\text{Co}^{3+}$  (4.9  $\mu\text{B}$ ) y  $\text{Co}^{2+}$  (3.87  $\mu\text{B}$ ). Dado que  $\text{Co}^{2+}$  posee el menor momento, se espera una reducción del momento magnético total en función del aumento su concentración en el sistema.

Por último, la disminución del campo coercitivo respecto a la concentración de cobalto se atribuye al incremento de las tensiones internas derivadas de la distorsión cristalina, que intensifican la anisotropía magnetocristalina. Fenómeno que altera la orientación preferencial de los momentos magnéticos y modifica su distribución. Además, el efecto del tamaño de cristalito resulta determinante: los cristalitos más pequeños y dopados acumulan mayores tensiones internas, lo que incrementa la coercitividad, mientras que los cristalitos más grandes presentan menor tensión y, por ende, menor coercitividad [99-101].

#### 4.2.5 Propiedades dieléctricas

La **Figura 4.33** muestra el efecto de la sustitución de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) sobre la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) y la tangente de pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) en función de la frecuencia, para la LFO dopada y sin dopar. En la **Figura 4.33 a)**, se observa que la permitividad disminuye con el aumento de la frecuencia en todas las composiciones, lo que es característico de materiales con respuesta dieléctrica dispersiva porque no responde de manera uniforme en todo el espectro de frecuencias. Este comportamiento se atribuye a la distorsión de la

estructura cristalina inducida por el dopaje, resultado de la diferencia en los radios iónicos entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ , y de los procesos de compensación de carga que generan especies como  $\text{Fe}^{4+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  como se ha mencionado.



**Figura 4.33** a) Permitividad relativa dependiente de la frecuencia ( $\epsilon_r$ ) y b) tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$

Como se muestra en la **Figura 4.31**, el dopaje con cobalto también provoca un incremento en el tamaño de grano, lo que reduce la cantidad de límites de grano, considerados como barreras para el movimiento de carga. Esta disminución en los límites intergranulares reduce la capacidad de polarización del material, afectando su habilidad para almacenar energía eléctrica y provocando una disminución de la permitividad. Además, los límites de grano suelen acumular defectos estructurales, por lo que un mayor tamaño de grano implica menor densidad de defectos y, en consecuencia, menor respuesta dipolar.

Este comportamiento puede explicarse mediante el mecanismo de polarización de carga espacial Maxwell–Wagner, asociado a la presencia de portadores de carga atrapados en defectos, vacantes o porosidad, generados durante el procesamiento. En este contexto, la muestra sin dopar alcanza valores de permitividad de aproximadamente 200 a 50 Hz y 30 a 5 MHz. Por otro lado, las muestras dopadas presentan valores reducidos de permitividad a bajas frecuencias y valores similares a los de la muestra pura en el régimen de alta frecuencia, lo que indica que el dopaje no induce un comportamiento ferroeléctrico significativo asociado a distorsiones estructurales.

La **Figura 4.33 b)** muestra la evolución de las pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) en el rango de 50 Hz a 5 MHz. La ferrita sin dopar presenta una tendencia decreciente desde 1 a 50 Hz hasta 10 a 5 MHz y como era esperado, las muestras dopadas, al tener menor permitividad, también exhiben valores inferiores de  $\tan \delta$ . Esta disminución se atribuye a la relajación dieléctrica, que es un fenómeno que describe la respuesta del material ante un campo eléctrico mediante polarización seguida de retorno al equilibrio. Una menor acumulación de carga implica menores corrientes de fuga, reduciendo las pérdidas asociadas. Las relajaciones dieléctricas observadas están vinculadas a una menor movilidad de carga, lo que conlleva una mayor relajación y menores pérdidas. Este efecto también se relaciona con el aumento del tamaño de grano, que reduce la densidad de defectos y mejora la estabilidad estructural.

El comportamiento casi constante de  $\tan \delta$  a bajas frecuencias se asocia con una dispersión de tipo Debye, cuya contribución se muestra en la **Figura 4.14**, la cual se desplaza hacia frecuencias más altas al aumentar el contenido de cobalto. Este fenómeno está relacionado con la polarización dipolar, posiblemente influida por la presencia de diferentes estados de oxidación del cobalto, resultado de su naturaleza polivalente y de los mecanismos de compensación de carga que modifican la estructura cristalina.

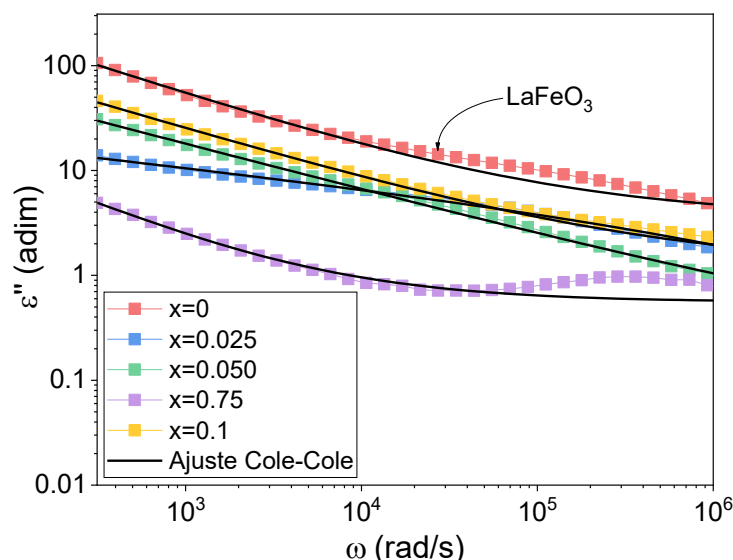
Con la finalidad de comprender la naturaleza física de las relajaciones dieléctricas que se han mostrado en la tangente de pérdidas dieléctricas, se ajustaron los datos experimentales mediante la ecuación de Cole–Cole [102], que describe la constante dieléctrica compleja ( $\varepsilon^*$ ) y permite obtener el parámetro  $\varepsilon''$  para el ajuste:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]} \quad (16)$$

donde  $\varepsilon_s$  y  $\varepsilon_{\infty}$  son el límite estático y el de alta frecuencia de la permitividad,  $\tau$  es el tiempo de relajación y  $\alpha$  representa la distribución de tiempos de relajación. Esta ecuación permite modelar sistemas con heterogeneidad microestructural, como los observados en las micrografías.

Los resultados del ajuste se presentan en la **Figura 4.34** y en la **Tabla 4.18** con valores de  $\alpha$  de 0.451, 0.831, 0.560, 0.339 y 0.497 para  $x=0$ , 0.025, 0.050, 0.075 y 0.1, respectivamente. Todos los valores son menores que 1, lo que confirma que los materiales se desvían del comportamiento dieléctrico ideal, indicando una amplia distribución de procesos de relajación atribuida a la presencia de defectos en los granos y límites de grano.

Las variaciones en  $\alpha$  con el contenido de cobalto concuerdan con los cambios en el tamaño de grano discutidos anteriormente. De igual manera, el coeficiente de determinación  $R^2$ , que mide la bondad del modelo ajustado respecto del experimental, se ha reportado en la **Tabla 4.18**. En ajustes de Cole-Cole, el factor de determinación suele dar  $1 > R^2 > 0.99$ , lo que confirma que el modelo describe de manera adecuada los datos obtenidos, por otro lado, si el valor es  $R^2 < 0.95$ , indica que el modelo no describe bien el comportamiento de los datos, atribuido a posible ruido experimental o a la presencia de más de un proceso de relajación o a parámetros iniciales mal definidos [103]. En el caso particular del material de este estudio, se han obtenido valores para  $R^2$  arriba de 0.99 evidenciando un ajuste preciso y confiable del modelo.



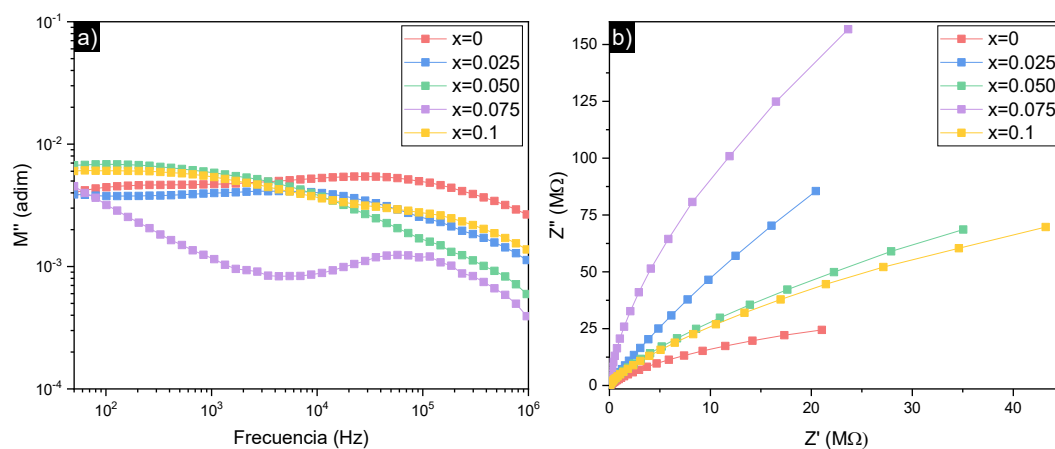
**Figura 4.34** Permitividad imaginaria dependiente de la frecuencia angular con ajustes Cole-Cole de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$

**Tabla 4.18** Valores del parámetro  $\alpha$  del ajuste Cole-Cole y el coeficiente de determinación  $R^2$  para cada muestra

| Contenido $\text{Co}^{2+}$<br>(x mol) | $\alpha$<br>(adim) | $R^2$  |
|---------------------------------------|--------------------|--------|
| 0                                     | 0.4515             | 0.9932 |
| 0.025                                 | 0.831              | 0.9962 |
| 0.050                                 | 0.560              | 0.9984 |
| 0.075                                 | 0.339              | 0.9917 |
| 0.1                                   | 0.497              | 0.9979 |

Para corroborar las observaciones de la **Figura 4.34**, se analizó la parte imaginaria del módulo dieléctrico ( $M''$ ) en función de la frecuencia, que se presenta en la **Figura 4.35**. Todas las curvas presentan picos de relajación dieléctrica en el mismo rango de frecuencias que  $\tan \delta$ , cada uno asociado a una frecuencia característica de relajación. El desplazamiento de estos picos con la concentración sugiere un cambio en el mecanismo de relajación, posiblemente vinculado a interacciones entre dominios de polarización, como resultado de distorsiones estructurales confirmadas por el refinamiento de Rietveld. Las variaciones en la amplitud de los picos también indican que la relajación depende directamente de la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ .

Finalmente, para comprender el origen de las relajaciones dieléctricas en materiales policristalinos, se presentan los diagramas de Nyquist ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) en la **Figura 4.35**. Estos diagramas muestran un tipo de semicírculos característicos, indicativos de procesos capacitivos y resistivos. Se observa una variación en el diámetro de los semicírculos con la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ , atribuida a cambios en la movilidad de carga. El mayor diámetro se presenta para  $x=0.075$ , lo que sugiere una mayor resistencia interna. A medida que aumenta el tamaño de grano, la resistencia del grano disminuye, en concordancia con los datos morfológicos de la **Figura 4.31**. La tendencia diferente que se presenta en el diagrama de Nyquist a diferencia del compuesto  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  se relaciona con los granos mucho más grandes y menores defectos que los de la sustitución con  $\text{Ni}^{2+}$ , lo que evidencia la disminución de los límites de grano y la resistencia interna, a diferencia de cuando hay más defectos o tensiones internas, como cuando se tiene sospecha de una sobresinterización, donde la resistencia aumenta y el Nyquist se desplaza hacia la derecha

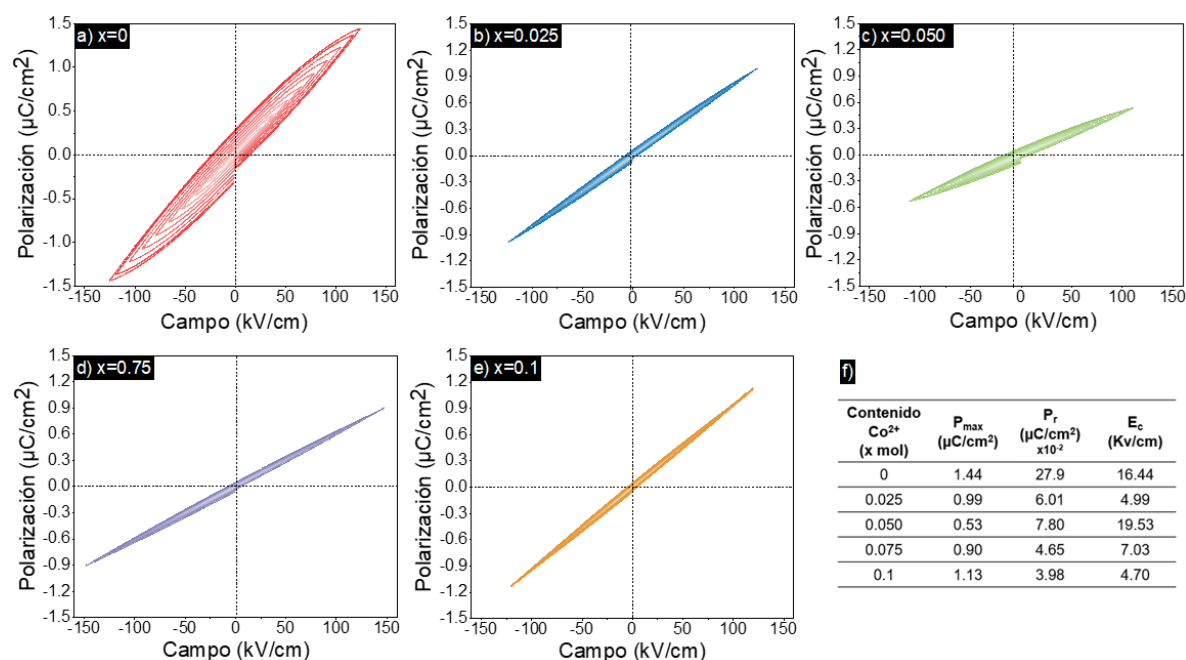


**Figura 4.35** a) Parte imaginaria del módulo ( $M''$ ) frente a la frecuencia y (b) Gráfico complejo de  $Z''$  frente a  $Z'$  (diagrama de Nyquist) a temperatura ambiente de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$

#### 4.2.5.1 Polarización eléctrica

Para evaluar las propiedades ferroeléctricas se analizaron los ciclos de polarización eléctrica (P–E) obtenidos a temperatura ambiente a una frecuencia de 100 Hz. La **Figura 4.36** muestra la evolución de estos bucles en función del contenido de  $\text{Co}^{2+}$  ( $x = 0$  a 0.1 mol), mostrando cómo el dopaje afecta la respuesta ferroeléctrica del sistema.

La muestra sin dopar ( $x=0$ ) exhibe un bucle de histéresis abierto, característico de un orden ferroeléctrico débil, atribuible al mecanismo inverso de Dzyaloshinskii–Moriya (DM), donde la ruptura de centrosimetría local permite una polarización espontánea modesta. Este comportamiento se ve amplificado por la presencia de defectos estructurales como dislocaciones, impurezas y vacancias, que facilitan el movimiento de portadores de carga a través de la red cristalina. La polarización observada puede interpretarse mediante el modelo de Maxwell–Wagner, que describe la polarización interfacial generada por acumulación de carga en los límites de grano, especialmente en materiales con alta porosidad y tamaño de grano reducido, como se evidenció en las micrográficas SEM de la **Figura 4.31** y en la sección de la sustitución con  $\text{Ni}^{2+}$ .



**Figura 4.36** Ciclos de histéresis de polarización-campo eléctrico de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$ : a) 0.0, b) 0.025, c) 0.050, d) 0.075, e) 0.1 y f) valores de polarización máxima ( $P_{\text{max}}$ ), polarización remanente ( $P_r$ ) y campo coercitivo

Con el incremento en la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ , se observa una disminución progresiva en la remanencia ( $P_r$ ) y la coercitividad ( $E_c$ ), lo que indica una debilitación del orden ferroeléctrico. Aunque el valor máximo de polarización ( $1.44 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) para la muestra sin

dopar es comparable con lo reportado en la literatura [60], las composiciones dopadas muestran una reducción significativa en la intensidad de polarización, acompañada de una transformación gradual del ciclo de histéresis hacia una respuesta lineal, como se observa en las curvas correspondientes a  $x=0.075$  y  $x=0.1$ .

Este comportamiento se atribuye a la modificación del equilibrio de carga inducida por el dopaje en sitios de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Co}^{2+}$ , que genera distorsiones locales en la red cristalina. La naturaleza polivalente del cobalto permite la coexistencia de  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , mientras que el hierro puede presentar estados mixtos  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ , como resultado de mecanismos de compensación de carga, respaldados por XPS. Estos procesos afectan la disposición dipolar y la estabilidad de las vacantes de oxígeno, reduciendo la capacidad del sistema para sostener una polarización espontánea.

La **Figura 4.36 f)** complementa este análisis mostrando que la polarización remanente ( $P_r$ ) disminuye drásticamente de  $27.9 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en la muestra pura a  $3.98 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en la muestra con  $x=0.1$ , mientras que la coercitividad ( $E_c$ ) también se reduce de  $16.44 \text{ kV}/\text{cm}$  a  $4.70 \text{ kV}/\text{cm}$ . Esta tendencia sugiere que el dopaje con  $\text{Co}^{2+}$  no solo altera la estructura cristalina, sino que también modifica la dinámica de los dominios ferroeléctricos, posiblemente reduciendo la energía de activación para el reordenamiento dipolar.

En conjunto, los resultados indican que el dopaje con cobalto induce una transición de comportamiento ferroeléctrico a casi lineal, modulada por la distorsión estructural, la redistribución de cargas y la evolución microestructural del sistema. Esta transformación tiene implicaciones directas en la funcionalidad del material, especialmente en aplicaciones donde se requiere una respuesta ferroeléctrica estable y reproducible.

#### 4.2.6 Acoplamiento magnetodieléctrico

El dopaje catiónico ofrece una vía para modificar el orden magnético y explorar el acoplamiento MD. Se ha señalado que el magnetismo está asociado a los grados de libertad de espín, mientras que la respuesta dieléctrica depende de los grados de libertad de carga [104]. Dado que los electrones poseen simultáneamente carga y espín, diversos mecanismos pueden generar acoplamiento espín–carga, especialmente en sistemas donde las restricciones de simetría permiten un acoplamiento MD lineal.

La ferroelectricidad surge típicamente por una distorsión estructural que elimina el centro de simetría de la fase cristalina, induce asimetría, habilitando la polarización eléctrica. Solo trece grupos puntuales magnéticos de Shubnikov poseen simetrías que permiten la

coexistencia de ferroelectricidad y ferromagnetismo. Además, para que un material sea ferroeléctrico funcional, debe ser eléctricamente aislante, de modo que el campo eléctrico induzca polarización sin generar corrientes de fuga. También se requiere la presencia de elementos ferromagnéticos clásicos como Fe, Co y Ni.

El acoplamiento magnetodieléctrico se evalúa experimentalmente mediante la variación de la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) al aplicar un campo magnético estático en el rango de  $\pm 18$  kOe, así como mediante el cálculo de la magnetocapacitancia de la ecuación (14), mediante efecto MD directo.

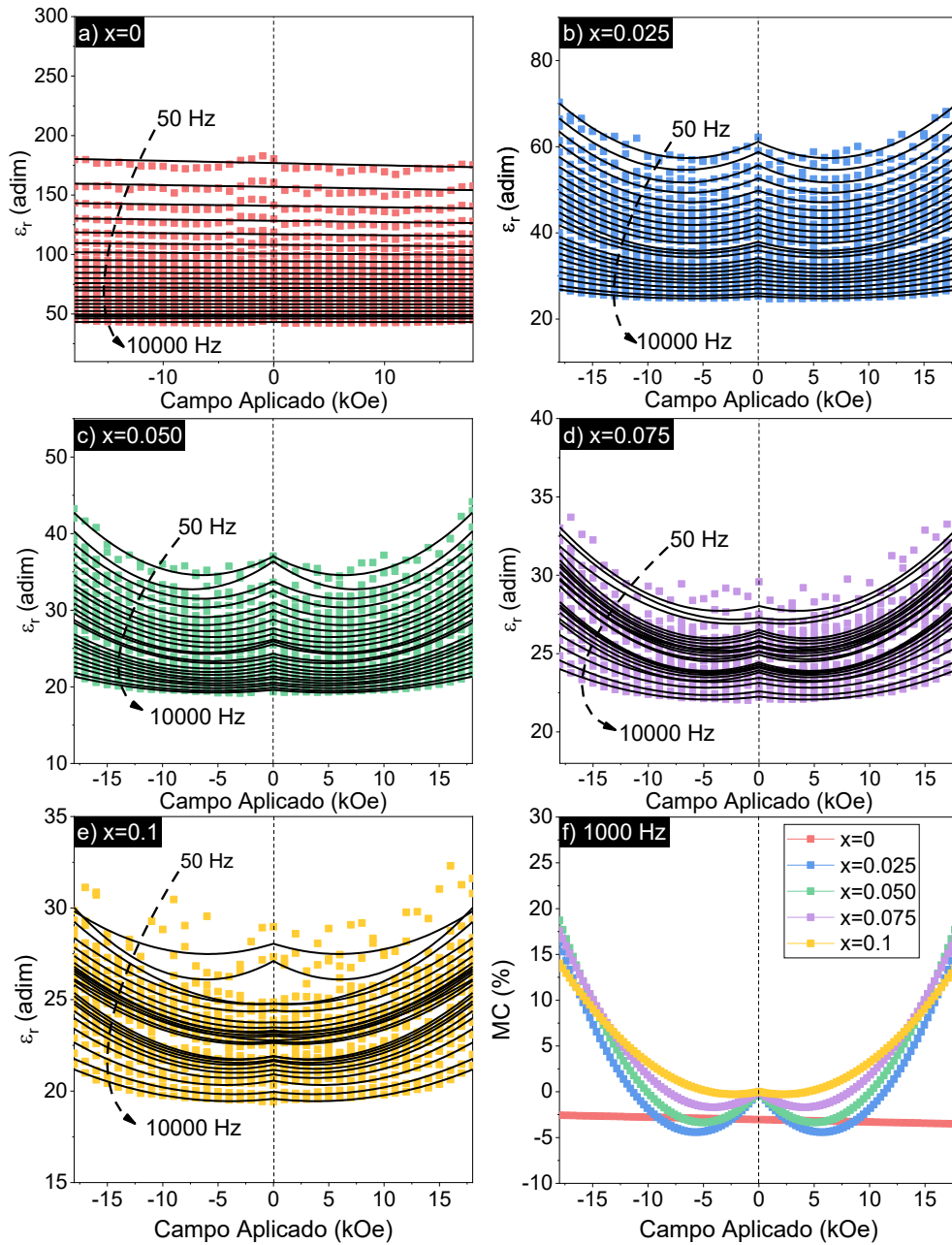
La **Figura 4.37** muestra la variación de  $\epsilon_r$  en función del campo magnético  $B$  para todas las muestras sinterizadas, en un rango de frecuencias de 50 Hz a 10 kHz. Para la muestra sin dopar, se observa una línea horizontal, lo que indica que la permitividad permanece constante independientemente del campo aplicado. Esto sugiere la ausencia de acoplamiento MD, ya que los parámetros eléctricos no responden al estímulo magnético.

En contraste, las muestras dopadas con  $\text{Co}^{2+}$  muestran una variación polinómica simétrica de  $\epsilon_r$  respecto a campos positivos y negativos, lo que indica la presencia de efecto MD directo. A medida que aumenta la frecuencia, los valores de permitividad disminuyen, en concordancia con el comportamiento dispersivo tipo Debye observado en la **Figura 4.33**. Por ejemplo, para  $x=0.025$ , la permitividad varía de aproximadamente 70 a 30 entre 50 Hz y 1000 Hz, **Figura 4.37 b)**, lo que coincide con los valores obtenidos previamente.

Para las composiciones  $x=0.05$ ,  $x=0.1$ , **Figura 4.37 c y e)**, se observa un comportamiento similar, aunque con valores de permitividad más bajos en ausencia de campo, en el rango de 30 a 100, atribuibles al mecanismo de polarización interfacial tipo Maxwell–Wagner. Al aplicar el campo magnético, se activan mecanismos adicionales de acoplamiento MD, aunque algunas distorsiones estructurales pueden limitar la polarización efectiva. Además, la anisotropía inducida por la dirección del campo magnético puede modificar la respuesta dieléctrica del material. En la muestra con  $x=0.075$ , **Figura 4.37 d)**, los valores de permitividad se mantienen consistentes con los de la **Figura 4.33**, mostrando un comportamiento simétrico similar al resto de las composiciones dopadas.

Finalmente, **Figura 4.37 f)** presenta los valores de MC para las muestras dopadas con  $\text{Co}^{2+}$ , donde se observa una reducción sistemática. Este resultado refleja el impacto del ordenamiento magnético sobre la constante dieléctrica, aunque es importante señalar que la magnetocapacitancia no implica necesariamente acoplamiento MD. Por ejemplo,

dispositivos magnetoresistivos pueden generar magnetocapacitancia sin ser multiferroicos. En este sentido, aunque la multiferroicidad puede producir magnetocapacitancia, lo inverso no siempre es cierto. En todas las muestras, el aumento del campo magnético genera una respuesta simétrica en los valores de MC, lo que confirma la reproducibilidad del efecto MD aparente [105].



**Figura 4.37** a)-e) permitividad relativa dependiente del campo magnético a varias frecuencias y, f) magnetocapacitancia de compactos sinterizados de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $\Delta x = 0.025$

## Capítulo V. Conclusiones

### 5.1 Conclusión $\text{Ni}^{2+}$

Se logró la síntesis exitosa de ferritas de lantano dopadas con níquel de fórmula general  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , con valores de  $x$  entre 0 y 0.5 ( $\Delta x=0.1$ ), empleando el método de molienda de bolas de alta energía asistida térmicamente. Este procedimiento permitió obtener, tras un tratamiento térmico breve de 2 h a 800 °C, fases ortorrómbicas estables para todas las composiciones estudiadas, confirmando la eficacia del procesamiento en condiciones controladas y de bajo consumo energético.

El dopaje con  $\text{Ni}^{2+}$  en la ferrita ortorrómbica de lantano produjo una contracción aproximada del 1% de volumen en la celda unitaria, efecto que se traduce en la inducción de ferromagnetismo. Este resultado se explica por la disminución del ángulo de enlace Fe–O–Fe, que reduce el ancho de banda electrónico y favorece las interacciones de doble intercambio induciendo un comportamiento de tipo ferromagnético suave en el material.

En el plano dieléctrico, se observó un incremento general en la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) para todas las muestras dopadas, atribuible a la presencia de  $\text{Ni}^{2+}$  en la red cristalina. Sin embargo, este efecto se acompaña de un aumento en las pérdidas dieléctricas, asociado a la mayor conductividad eléctrica derivada de la formación de vacancias de oxígeno como mecanismo de compensación de carga por la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$ . Dichas vacancias actúan como centros activos de transporte de carga, modificando la respuesta dieléctrica y electrónica del sistema.

Desde el punto de vista químico, el dopaje con  $\text{Ni}^{2+}$  promueve un cambio en el estado de oxidación de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{4+}$ , lo que impacta directamente en la estructura cristalina. Este cambio se relaciona con la diferencia en radios iónicos, ya que  $\text{Fe}^{4+}$  (0.585 Å) posee un tamaño menor que  $\text{Fe}^{3+}$  (0.645 Å), lo que contribuye a la contracción de la celda unitaria y a la disminución del tamaño cristalino. En conjunto, estos resultados demuestran que tanto el procesamiento mecánico–térmico como el dopaje catiónico inducen un orden ferromagnético estable en la LFO, modificando simultáneamente sus propiedades dieléctricas y manteniendo dicho orden a temperatura ambiente.

Particularmente para el compuesto  $x=0.3$  seleccionado para profundizar en su estudio, se tiene que la evolución térmica del compuesto ( $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ) revela una transición estructural compleja, en la cual el ancho de banda (bandwidth) y la inclinación octaédrica

(tilting) de los enlaces Fe–O–Fe modulan la intensidad de las interacciones magnéticas. A bajas temperaturas, la geometría casi lineal de la red favorece el acoplamiento antiferromagnético, mientras que a temperaturas más elevadas la inclinación octaédrica induce la inclinación de espines y la estabilización de dominios magnéticos más definidos.

Esta reorganización estructural, junto con el crecimiento de grano y la relajación de la microdeformación, explica el aumento progresivo de la coercitividad, que alcanza un valor máximo de 7565.12 Oe para la temperatura de sinterización de 1200°C, así como el fortalecimiento del comportamiento multidominio. La relajación estructural, asociada a un incremento en la longitud de los enlaces Fe–O, favorece la formación de dominios magnéticos, mejora el grado de cristalinidad y aumenta la resistencia a la desmagnetización, lo que permite vincular estos efectos con fenómenos de magnetoelasticidad.

El mayor acoplamiento electrónico observado indica un solapamiento orbital más eficiente que fue concluido al observar indicadores clave como: mayor valor de permitividad relativa sugiriendo que el material responde más intensamente al campo eléctrico aplicado, implicando mayor polarización electrónica; curvas más definidas y simétricas alrededor de 0 Oe, indicando respuesta coherente del sistema electrónico frente a campo magnético asociado a una menor distorsión estructural repercutiendo en una mejor alineación orbital y menor dispersión entre frecuencias altas y bajas, que se traduce en una respuesta magnética coherente en estructuras menos distorsionadas, particularmente dentro del rango óptimo de sinterización entre 900°C y 1000°C. El solapamiento orbital descrito en el entorno octaédrico de la LFO se da principalmente entre los orbitales  $e_g$  de  $Ni^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  a través de los  $p$  del oxígeno, lo que da lugar a la respuesta magnética coherente mencionada. De igual manera, se registró una disminución en las pérdidas dieléctricas con el aumento de la temperatura de sinterización, lo que señala una mayor eficiencia del material: aunque la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) disminuye, la estabilidad mejora al reducir la disipación de energía. El análisis del módulo dieléctrico sugiere la presencia de relajaciones controladas, mientras que los semicírculos del diagrama de Nyquist reflejan una menor resistencia interna y un transporte de carga más eficiente.

En conjunto, los resultados demuestran que un material más denso, con menos defectos y mayor coercitividad, presenta condiciones favorables para su aplicación en dispositivos funcionales como capacitores, sensores o componentes dieléctricos de alta frecuencia. Finalmente, se propone un modelo basado en la anisotropía magnética para comprender la

evolución de los mecanismos de coercitividad, lo que abre la posibilidad de estudiar las ferritas como una alternativa sostenible frente a los materiales magnéticos duros tradicionales basados en tierras raras.

## 5.2 Conclusión $\text{Co}^{2+}$

Se logró la síntesis exitosa de LFO dopada con cobalto, de fórmula general  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ , con valores de  $x$  entre 0 y 0.1 con  $\Delta x=0.025$ , mediante molienda de bolas de alta energía seguida de sinterización. Este método permitió obtener fases ortorrómbicas sin presencia de óxidos precursores ni fases secundarias, lo que confirma la eficacia del procesamiento mecánico asistido con tratamiento térmico. El dopaje con  $\text{Co}^{2+}$  indujo una distorsión estructural significativa en la red cristalina, reduciendo los ángulos de enlace Fe–O–Fe y provocando una disminución del ancho de banda electrónico ( $W$ ). Esta modificación favoreció la aparición de interacciones de doble intercambio, facilitadas por la polivalencia del cobalto, que puede coexistir como  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ . En conjunto, estos efectos estructurales y electrónicos promovieron una transición del orden magnético de AFM a FM, evidenciada en los ciclos de histéresis magnética.

Desde el punto de vista microestructural, el dopaje con cobalto modificó el tamaño de grano, generando una evolución morfológica que impactó directamente en las propiedades dieléctricas. Se observó una disminución progresiva de las pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) y de la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ), atribuida a la reducción de defectos en los límites de grano y a la menor acumulación de carga espacial. Este comportamiento se ajusta al modelo de polarización interfacial tipo Maxwell–Wagner, característico de materiales policristalinos con heterogeneidad estructural.

Los bucles de polarización eléctrica (P–E) mostraron una reducción en la polarización máxima ( $P_{\text{max}}$ ), la remanencia ( $P_r$ ) y la coercitividad ( $E_c$ ) con el aumento de la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ , sin alterar la forma general del bucle. Este efecto se atribuye a la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Co}^{2+}$ , que modifica la disposición dipolar y reduce la capacidad de retención de polarización. El análisis mediante el modelo de Cole–Cole reveló una amplia distribución de tiempos de relajación, lo que confirma la desviación del comportamiento dieléctrico ideal y la presencia de múltiples mecanismos de relajación asociados a defectos estructurales y límites de grano.

La variación en la composición afectó la resistencia interna del grano, como se mostró en los diagramas de Nyquist, donde se observó una disminución en el diámetro de los

semicírculos con el aumento del tamaño de grano. Este fenómeno refleja una modificación en el transporte de carga y una menor acumulación de portadores en los límites intergranulares. Finalmente, se identificó la inducción de un acoplamiento magnetodieléctrico para todas las muestras dopadas.

### 5.3 Conclusión del proyecto de tesis

Este trabajo de investigación permitió la síntesis, caracterización y análisis comparativo de ferritas de lantano con sustitución catiónica por  $\text{Ni}^{2+}$  y dopaje con  $\text{Co}^{2+}$ , obtenidas mediante molienda de bolas de alta energía seguida de sinterización a baja temperatura, con composiciones controladas en rangos de  $x=0$  a  $0.5$  para  $\text{Ni}^{2+}$  y  $x=0$  a  $0.1$  para  $\text{Co}^{2+}$ . En ambos sistemas se logró la síntesis con formación de fases ortorrómbicas sin presencia de óxidos precursores ni fases secundarias, lo que confirma la eficacia del método de procesamiento en condiciones eficientes.

Desde el punto de vista estructural, la sustitución catiónica con  $\text{Ni}^{2+}$  y el dopaje con  $\text{Co}^{2+}$  indujo distorsiones en la red cristalina, principalmente por la reducción de los ángulos de enlace  $\text{Fe-O-Fe}$ , lo que provocó una disminución del ancho de banda electrónico ( $W$ ). Estas modificaciones favorecieron la aparición de interacciones de doble intercambio ferromagnético, facilitadas por la polivalencia de los cationes dopantes ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ), lo que promovió una transición del orden magnético de AFM a FM. En el caso del sistema con  $\text{Ni}^{2+}$ , se analizó la evolución térmica para la composición  $x=0.3$ , lo que permitió relacionar la relajación estructural, el crecimiento de grano y la anisotropía magnetocristalina con el fortalecimiento del comportamiento multidominio y el aumento de la coercitividad.

Respecto al microestructural, ambos sistemas mostraron una modificación en el tamaño de grano con el dopaje, lo que impactó directamente en las propiedades dieléctricas. Se registró una disminución progresiva de las pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) y de la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ), atribuida a la reducción de defectos en los límites de grano y a la menor acumulación de carga espacial, como lo describe el modelo de polarización interfacial tipo Maxwell–Wagner. El análisis mediante el modelo de Cole–Cole reveló la distribución de tiempos de relajación, lo que confirma la desviación del comportamiento dieléctrico ideal y la presencia de múltiples mecanismos de relajación asociados a la heterogeneidad estructural.

Los estudios de polarización eléctrica (P–E) mostraron una reducción en la polarización máxima, la remanencia y la coercitividad con el aumento de la concentración del dopante  $\text{Co}^{2+}$ , sin alterar la forma general de los bucles. Este comportamiento se atribuye a la sustitución en  $\text{Fe}^{3+}$  por los cationes dopantes, lo que modifica la disposición dipolar y reduce la capacidad de retención de polarización. En el sistema  $\text{Ni}^{2+}$ , se observó además una mejora en la eficiencia dieléctrica con el aumento de la temperatura de sinterización, lo que permitió optimizar la respuesta funcional del material, sin embargo, el material no presenta una polarización visible como la ferrita con cobalto.

Los diagramas de Nyquist evidenciaron una disminución en la resistencia interna con el aumento del tamaño de grano, lo que refleja una mejora en el transporte de carga y una menor acumulación de portadores en los límites intergranulares. Finalmente, se identificó un acoplamiento magnetodieléctrico (MD) en todas las muestras dopadas con  $\text{Co}^{2+}$ , y una respuesta magnetodieléctrica coherente en el sistema  $\text{Ni}^{2+}$ , lo que demuestra la posibilidad de modular los parámetros dieléctricos mediante campos magnéticos, abriendo nuevas perspectivas para el diseño de materiales multiferroicos funcionales.

En conjunto, los resultados obtenidos en ambos sistemas confirman que el dopaje controlado en ferritas de lantano permite modificar simultáneamente sus propiedades estructurales, magnéticas y dieléctricas, consolidando su potencial como alternativa sostenible frente a materiales magnéticos duros basados en tierras raras, y como candidatos versátiles para aplicaciones en sensores, capacitores, componentes de alta frecuencia y dispositivos con acoplamiento funcional magnetoeléctrico.

## Anexo A. Scripts utilizados en el procesamiento y ajuste de datos

Todos los programas utilizados para el ajuste de las gráficas fueron desarrollados en Python, un lenguaje de programación empleado en investigación científica por su disponibilidad de librerías especializadas en análisis numérico y visualización de datos (como NumPy, SciPy y Matplotlib). El uso de Python permitió implementar de manera reproducible los modelos necesarios para generar representaciones gráficas claras, facilitando tanto la validación estadística como la interpretación visual de los resultados experimentales.

### Ajuste polinomial de tercer grado

Este ajuste sirve para modelar datos experimentales o funciones que muestran una tendencia no lineal compleja, es decir, a diferencia de un ajuste lineal o cuadrático, el polinomio cúbico puede representar hasta dos cambios de concavidad en un mismo modelo.

Se emplea el ajuste polinomial de tercer grado para modelar con mayor precisión la variación no lineal de la permitividad relativa en función del campo magnético aplicado. Este ajuste permite capturar las curvas suaves y las transiciones locales en los datos experimentales, sin sobreajustar la tendencia general, facilitando así una interpretación visual y cuantitativa del comportamiento del sistema bajo distintas frecuencias, se utilizó para los datos de acoplamiento magnetodieléctrico.

#### Código:

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import pandas as pd

# Datos originales
x_data = np.array([-18000, -17000, -16000, -15000, -14000, -13000, -12000, -11000, -10000, -9000, -8000, -7000, -6000, -5000, -4000, -3000, -2000, -1000, 0])
y_data = np.array([4.99855E11, 5.56191E11, 7.53254E11, 8.87162E11, 7.93555E11, 1.34861E12, 1.22874E12, 2.03789E12, 2.07013E12, 2.03225E12, 2.62548E12, 3.007E12, 3.90581E12, 5.863E12, 3.91848E12, 6.36865E12, 3.87388E12, 5.97303E12, 2.23376E13])

# Ajuste polinomial de grado 3
```

```

coeffs = np.polyfit(x_data, y_data, 3)
poly_eq = np.poly1d(coeffs)

# Generar 60 puntos ajustados
x_fit = np.linspace(min(x_data), max(x_data), 60)
y_fit = poly_eq(x_fit)

# Imprimir la ecuación del ajuste
equation_str = f"y = {coeffs[0]:.3e}x^3 + {coeffs[1]:.3e}x^2 + {coeffs[2]:.3e}x + {coeffs[3]:.3e}"
print("Ecuación del ajuste polinomial de grado 3:")
print(equation_str)

# Crear tabla con los 60 puntos ajustados
adjusted_points = pd.DataFrame({'Campo (kOe)': x_fit, 'Valor ajustado': y_fit})
print("\nTabla de 60 puntos ajustados:")
print(adjusted_points.to_string(index=False))

# Graficar los datos originales y el ajuste
plt.style.use('seaborn-v0_8')
plt.figure(figsize=(10, 6))
plt.scatter(x_data, y_data, color='blue', label='Datos originales')
plt.plot(x_fit, y_fit, color='red', label='Ajuste polinomial (grado 3)')
plt.xlabel('Campo (kOe)')
plt.ylabel('Valor')
plt.title('Ajuste polinomial de grado 3 a los datos')
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.tight_layout()
plt.savefig('ajuste_polinomial.png')

```

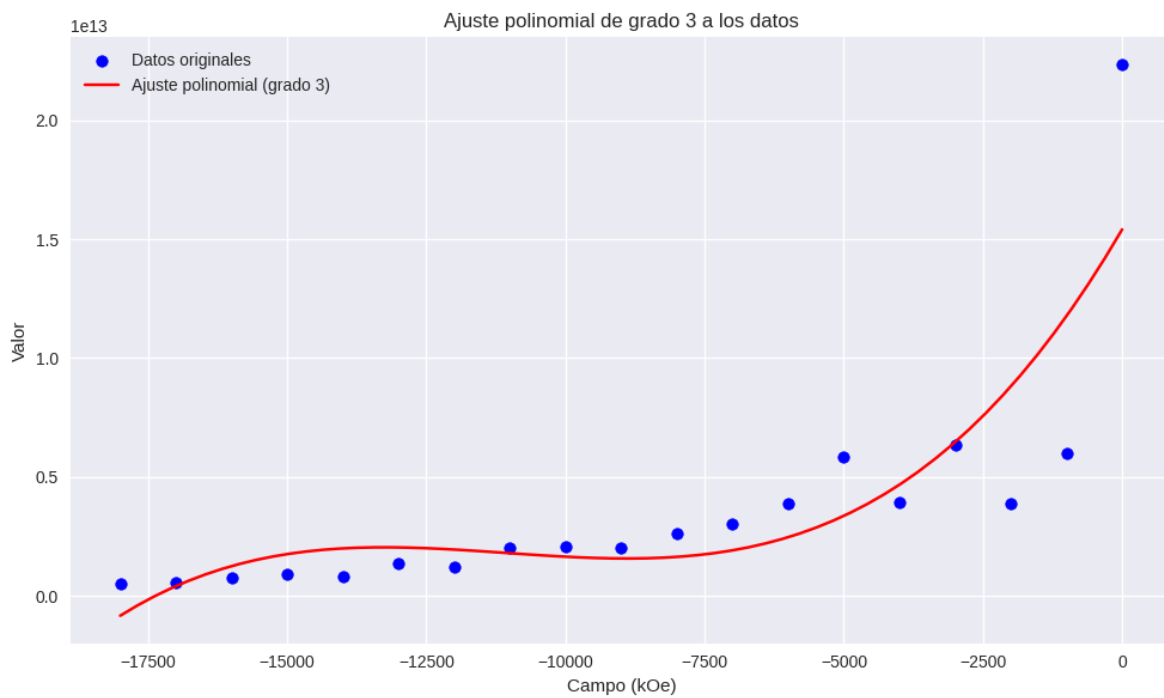
## Resultado:

Ecuación del ajuste polinomial de grado 3:  
 $y = 1.133e+01x^3 + 3.766e+05x^2 + 4.009e+09x + 1.541e+13$

Tabla de 60 puntos ajustados:

| Campo (kOe)   | Valor ajustado |
|---------------|----------------|
| -18000.000000 | -8.362846e+11  |
| -17694.915254 | -4.098858e+11  |
| -17389.830508 | -2.538503e+10  |
| -17084.745763 | 3.191488e+11   |
| -16779.661017 | 6.256467e+11   |
| -16474.576271 | 8.960399e+11   |
| -16169.491525 | 1.132260e+12   |
| -15864.406780 | 1.336237e+12   |
| -15559.322034 | 1.509903e+12   |
| -15254.237288 | 1.655188e+12   |
| -14949.152542 | 1.774025e+12   |
| -14644.067797 | 1.868343e+12   |
| -14338.983051 | 1.940075e+12   |
| -14033.898305 | 1.991151e+12   |

|               |              |              |              |
|---------------|--------------|--------------|--------------|
| -13728.813559 | 2.023502e+12 | -6711.864407 | 2.041157e+12 |
| -13423.728814 | 2.039060e+12 | -6406.779661 | 2.203453e+12 |
| -13118.644068 | 2.039755e+12 | -6101.694915 | 2.395303e+12 |
| -12813.559322 | 2.027519e+12 | -5796.610169 | 2.618637e+12 |
| -12508.474576 | 2.004283e+12 | -5491.525424 | 2.875386e+12 |
| -12203.389831 | 1.971978e+12 | -5186.440678 | 3.167483e+12 |
| -11898.305085 | 1.932535e+12 | -4881.355932 | 3.496857e+12 |
| -11593.220339 | 1.887885e+12 | -4576.271186 | 3.865440e+12 |
| -11288.135593 | 1.839959e+12 | -4271.186441 | 4.275163e+12 |
| -10983.050847 | 1.790689e+12 | -3966.101695 | 4.727957e+12 |
| -10677.966102 | 1.742006e+12 | -3661.016949 | 5.225754e+12 |
| -10372.881356 | 1.695840e+12 | -3355.932203 | 5.770484e+12 |
| -10067.796610 | 1.654123e+12 | -3050.847458 | 6.364079e+12 |
| -9762.711864  | 1.618786e+12 | -2745.762712 | 7.008469e+12 |
| -9457.627119  | 1.591760e+12 | -2440.677966 | 7.705586e+12 |
| -9152.542373  | 1.574976e+12 | -2135.593220 | 8.457361e+12 |
| -8847.457627  | 1.570365e+12 | -1830.508475 | 9.265726e+12 |
| -8542.372881  | 1.579859e+12 | -1525.423729 | 1.013261e+13 |
| -8237.288136  | 1.605388e+12 | -1220.338983 | 1.105995e+13 |
| -7932.203390  | 1.648884e+12 | -915.254237  | 1.204966e+13 |
| -7627.118644  | 1.712278e+12 | -610.169492  | 1.310370e+13 |
| -7322.033898  | 1.797501e+12 | -305.084746  | 1.422397e+13 |
| -7016.949153  | 1.906484e+12 | 0.000000     | 1.541242e+13 |



## Ajuste Cole-Cole

El Script del modelo Cole-Cole permite definir la función Cole-Cole para ajustar la curva de los datos experimentales obtenidos dando parámetros iniciales que son la permitividad inicial (frecuencia más baja), la de la frecuencia más alta, el valor de  $\tau$ , que es el tiempo de relajación, que a su vez está dado por  $\frac{1}{2\pi f_c}$ , donde  $f_c$  es la frecuencia a la que se observa un cambio en la pendiente de la gráfica, asociado a una relajación dieléctrica y  $\alpha$ , una aproximación ligera de dispersión respecto al modelo Debye, que suele usarse alrededor de 0, por lo que se coloca el valor 0.1, permitiendo que el ajuste la modifique al mejor valor. También se ha agregado el factor  $R^2$ , para confirmar la bondad del ajuste.

### Código:

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit

# Datos experimentales
frecuencia = np.array([314.15927, 397.09731, 502.65482, 635.85835,
804.24772, 1017.2477, 1286.16803, 1627.34499, 2058.37151, 2603.12367,
3293.01742, 4165.12354, 5267.82256, 6660.17643, 8425.7515,
10662.56547, 13483.71567, 17052.56492, 21570.17516, 27287.87379,
34513.53689, 43649.28833, 55216.63248, 69806.18876, 88341.58542,
111715.03476, 141308.83756, 178756.62199, 226069.00735, 285947.76333,
361722.97813, 457541.55407, 578681.36679, 731991.08829, 926141.51428,
1171190, 1480950, 1873650, 2370020, 2997080, 3791270, 4795330,
6065160, 7671770, 9701240, 12271100, 15525800, 19635000, 24837400,
31415900])

permitividad = np.array([105.58204, 90.62874, 78.59109, 68.26592,
59.54074, 52.23516, 46.07619, 40.8545, 36.39788, 32.67211, 29.4571,
26.72846, 24.34893, 22.3028, 20.49637, 18.93488, 17.58882, 16.39262,
15.23066, 14.25807, 13.37137, 12.56776, 11.81897, 11.11488, 10.44308,
9.81179, 9.19078, 8.58116, 8.01725, 7.43113, 6.86618, 6.32161,
5.78941, 5.36659, 4.87687, 4.44926, 4.02303, 3.67568, 3.33437,
3.02894, 2.73268, 2.45225, 2.18103, 2.01343, 1.80589, 1.6113, 1.499,
1.30907, 1.15831, 0.97613])

# Definimos la función de Cole-Cole
def cole_cole(freq, eps_s, eps_inf, tau, alpha):
    return eps_inf + (eps_s - eps_inf) / (1 + (1j * freq * tau)**(1 -
alpha))
```

```

# Ajuste de curva (solo parte real)
def cole_cole_fit(freq, eps_s, eps_inf, tau, alpha):
    return np.real(cole_cole(freq, eps_s, eps_inf, tau, alpha))

# Valores iniciales para el ajuste
param_iniciales = [105, 1, 1e-6, 0.1]

# Ajustar los datos
param_opt, _ = curve_fit(cole_cole_fit, frecuencia, permitividad,
p0=param_iniciales)

# Obtener parámetros ajustados
eps_s_fit, eps_inf_fit, tau_fit, alpha_fit = param_opt
print(f"Parámetros ajustados:")
print(f" $\epsilon_s$  = {eps_s_fit:.4f}")
print(f" $\epsilon_\infty$  = {eps_inf_fit:.4f}")
print(f" $\tau$  = {tau_fit:.4e}")
print(f" $\alpha$  = {alpha_fit:.4f}")

#Calcular R^2
y_calc = cole_cole_fit(frecuencia,*param_opt)
ss_res = np.sum((permitividad - y_calc)**2)
ss_tot = np.sum((permitividad - np.mean(permitividad))**2)
R2 = 1 - (ss_res / ss_tot)
print(f"R^2 = {R2:.4f}")

# Generar 60 puntos en una escala logarítmica para el ajuste
frecuencia_nueva = np.logspace(np.log10(min(frecuencia)),
np.log10(max(frecuencia)), 60)
permitividad_ajustada = cole_cole_fit(frecuencia_nueva, *param_opt)

# Mostrar los valores (x, y) generados
print("\nValores ajustados (frecuencia, permitividad):")
for f, p in zip(frecuencia_nueva, permitividad_ajustada):
    print(f"{f:.2f}, {p:.4f}")
#Calcular R^2
y_calc = cole_cole_fit(frecuencia,*param_opt)
ss_res = np.sum((permitividad - y_calc)**2)
ss_tot = np.sum((permitividad - np.mean(permitividad))**2)
R2 = 1 - (ss_res / ss_tot)
print(f"R^2 = {R2:.4f}")

# Graficar
plt.figure(figsize=(8, 5))

```

```

plt.scatter(frecuencia, permitividad, label="Datos experimentales",
color="red")
plt.plot(frecuencia_nueva, permitividad_ajustada, label="Ajuste Cole-
Cole", color="blue")
plt.xscale("log")
plt.xlabel("Frecuencia (Hz)")
plt.ylabel("Permitividad")
plt.title("Ajuste de Cole-Cole")
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.show()

```

## Resultado:

Parámetros ajustados:

```

εs = 2914.7020
ε∞ = 3.6075
τ = 7.2080e-01
α = 0.4515
R2 = 0.9940

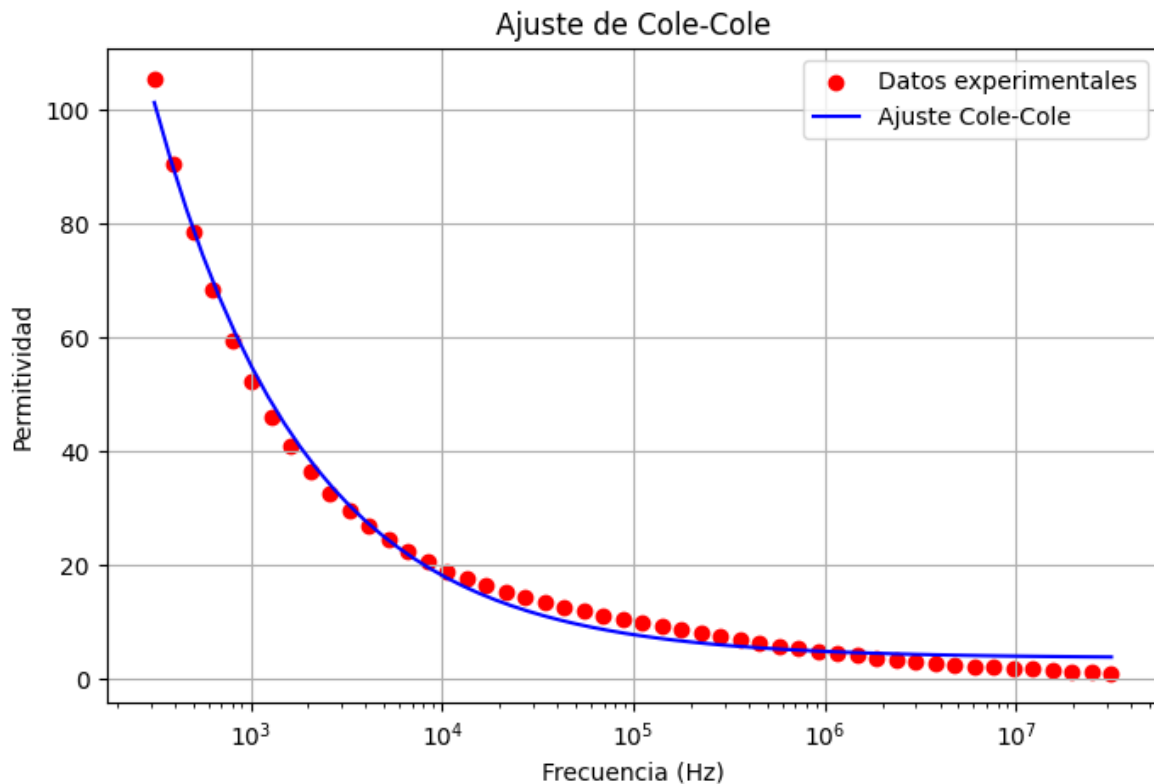
```

Valores ajustados (frecuencia, permitividad):

|           |          |              |        |
|-----------|----------|--------------|--------|
| 314.16,   | 101.3206 | 90110.79,    | 7.9575 |
| 381.85,   | 91.3504  | 109527.35,   | 7.5158 |
| 464.13,   | 82.3983  | 133127.67,   | 7.1190 |
| 564.14,   | 74.3609  | 161813.25,   | 6.7624 |
| 685.70,   | 67.1448  | 196679.84,   | 6.4421 |
| 833.45,   | 60.6663  | 239059.27,   | 6.1543 |
| 1013.03,  | 54.8499  | 290570.39,   | 5.8958 |
| 1231.32,  | 49.6278  | 353180.82,   | 5.6634 |
| 1496.64,  | 44.9392  | 429282.18,   | 5.4547 |
| 1819.12,  | 40.7294  | 521781.43,   | 5.2672 |
| 2211.10,  | 36.9494  | 634211.89,   | 5.0987 |
| 2687.53,  | 33.5552  | 770868.21,   | 4.9473 |
| 3266.62,  | 30.5072  | 936970.44,   | 4.8113 |
| 3970.50,  | 27.7701  | 1138863.43,  | 4.6891 |
| 4826.04,  | 25.3120  | 1384259.15,  | 4.5793 |
| 5865.92,  | 23.1045  | 1682531.33,  | 4.4807 |
| 7129.88,  | 21.1218  | 2045073.48,  | 4.3921 |
| 8666.18,  | 19.3411  | 2485734.12,  | 4.3124 |
| 10533.52, | 17.7416  | 3021345.77,  | 4.2409 |
| 12803.22, | 16.3050  | 3672367.93,  | 4.1766 |
| 15561.99, | 15.0146  | 4463668.59,  | 4.1188 |
| 18915.19, | 13.8554  | 5425474.15,  | 4.0669 |
| 22990.93, | 12.8142  | 6594524.02,  | 4.0203 |
| 27944.88, | 11.8788  | 8015474.03,  | 3.9784 |
| 33966.28, | 11.0386  | 9742602.14,  | 3.9408 |
| 41285.14, | 10.2838  | 11841881.86, | 3.9069 |
| 50181.03, | 9.6057   | 14393502.26, | 3.8765 |
| 60993.75, | 8.9965   | 17494931.11, | 3.8492 |
| 74136.33, | 8.4492   | 21264637.96, | 3.8247 |

25846619.50, 3.8027

31415900.00, 3.7828



## Modelo Stoner–Wohlfarth modificado

Se utiliza un ajuste tipo Stoner-Wohlfarth para la muestra sin dopar que muestra un comportamiento FM débil con campo coercitivo mínimo para reportar el valor de  $\alpha$ , que permite dar una idea de la tendencia de la respuesta de la magnetización en función de la dirección relativa entre la anisotropía y el campo externo aplicado.

### Código:

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit

# Para cargar los datos
# Datos en dos listas: campo (H) y magnetización (M)
data = """
-17997  -0.3365          -6002  -0.2522
-18003  -0.354          -5001  -0.2415
-15003  -0.333          -4502  -0.2357
-12003  -0.308          -4001  -0.2295
-9002   -0.2813         -3501  -0.2229
```

```

-3001 -0.2154      4501  0.235
-2501 -0.2071      4000  0.2288
-2001 -0.197       3500  0.2223
-1501 -0.1838      3001  0.2148
-1001 -0.1647      2500  0.2064
-501   -0.1308      2000  0.1964
0      -0.05786      1500  0.1834
498    0.06625      1001  0.1645
998    0.1446       500   0.131
1499   0.1747       2     0.05839
1999   0.1906      -499  -0.06748
2498   0.2018      -998  -0.1458
2999   0.2107     -1499 -0.1754
3499   0.2184     -1998 -0.1912
3999   0.2252     -2499 -0.2024
4499   0.2316     -2998 -0.2113
4999   0.2375     -3499 -0.2189
8000   0.2686     -3999 -0.2257
11000  0.2966     -4499 -0.2321
14000  0.3229     -4998 -0.2381
17001  0.3464     -7998 -0.2689
18001  0.3533    -10999 -0.2968
15003  0.3323    -13999 -0.3228
12002  0.3073    -16999 -0.3461
9001   0.2807    -17998 -0.3529
6002   0.2516      ""
5001   0.2408

```

```
H, M = np.loadtxt(data.splitlines(), unpack=True)
```

```
# Definir modelo tipo Stoner-Wohlfarth modificado
```

```
def sw_model(H, Ms, Hc, a):
    return Ms * np.tanh((H - Hc) / a)
```

```
# Ajuste de curva
```

```
popt, _ = curve_fit(sw_model, H, M, p0=[0.35, 0, 3000])
Ms_fit, Hc_fit, a_fit = pop
```

```
# Calcular Keff del ajuste (no es la experimental)
```

```
# Convertir unidades: 1 Oe  $\approx$  79.5775 A/m, 1 emu/g  $\approx$  1000 A/m
(aproximado)
```

```
Ms_SI = Ms_fit * 1000
```

```
Hc_SI = abs(Hc_fit) * 79.5775
```

```
Keff = 4 * 3.141592653589793 * 1e-7 * Hc_SI * Ms_SI # en J/m3
```

```

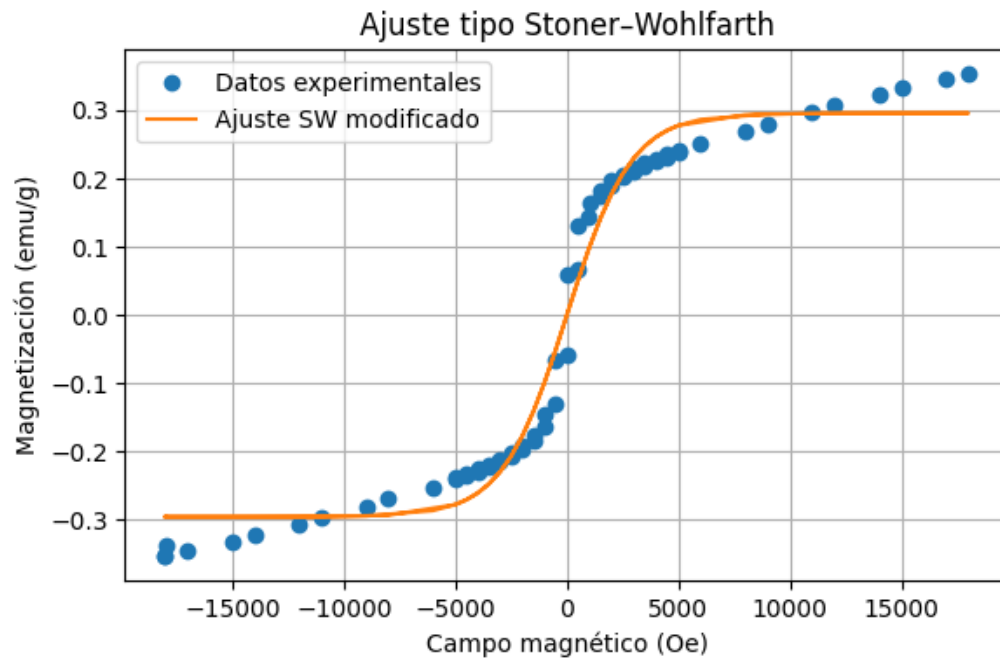
# Graficar resultados
plt.figure(figsize=(6,4))
plt.plot(H, M, 'o', label='Datos experimentales')
plt.plot(H, sw_model(H, *popt), '-', label='Ajuste SW modificado')
plt.xlabel('Campo magnético (Oe)')
plt.ylabel('Magnetización (emu/g)')
plt.title('Ajuste tipo Stoner-Wohlfarth')
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.tight_layout()
plt.show()

# Imprimir resultados
print(f"Ms ajustado: {Ms_fit:.4f} emu/g")
print(f"Hc ajustado: {Hc_fit:.2f} Oe")
print(f"Parámetro de pendiente a: {a_fit:.2f}")
print(f"Keff estimado: {Keff:.2e} J/m³")

```

## Resultado:

Ms ajustado: 0.2957 emu/g  
 Hc ajustado: 3.31 Oe  
 Parámetro de pendiente a: 2885.65  
 Keff estimado: 9.79e-02 J/m³



## Energía efectiva de anisotropía ( $E_{\text{eff}}$ )

Se desarrolla un Script para estimar el valor de la energía efectiva de anisotropía mediante los datos experimentales obtenidos.

### Código:

```
import numpy as np
import pandas as pd

# Constantes de conversión
Oe_to_Am = 79.5775          # 1 Oe = 79.5775 A/m
Jpkg_to_ergpg = 1e7         # 1 J/kg = 1e7 erg/g
mu0 = 4 * np.pi * 1e-7    # permeabilidad del vacío en H/m

# Entrada manual (se usan los datos experimentales)
Hk_Oe = 17998              # Campo de anisotropía en Oe
Ms_emug = 0.1597           # Magnetización de saturación en emu/g

# Conversión a SI
Hk_SI = Hk_Oe * Oe_to_Am   # A/m
Ms_SI = Ms_emug             # A·m2/kg (equivalente a emu/g)

# Cálculo de energía de anisotropía efectiva
Eeff_SI = mu0 * Hk_SI * Ms_SI # J/kg
Eeff_CGS = Eeff_SI * Jpkg_to_ergpg # erg/g

# Tabla comparativa
df = pd.DataFrame({
    "Magnitud": ["Campo Hk", "Magnetización Ms", "Energía Eeff"],
    "CGS": [f"{Hk_Oe:.0f} Oe", f"{Ms_emug:.4f} emu/g",
f"{Eeff_CGS:.2e} erg/g"],
    "SI": [f"{Hk_SI:.2e} A/m", f"{Ms_SI:.4f} A·m2/kg", f"{Eeff_SI:.4e}
J/kg"]
})

# Resultados
print("\n Comparación de parámetros en unidades CGS y SI:")
print(df.to_string(index=False))
```

### Resultado:

```
Comparación de parámetros en unidades CGS y SI:
      Magnitud      CGS      SI
      Campo Hk      17998 Oe      1.43e+06 A/m
```

Magnetización Ms    0.1597 emu/g    0.1597 A·m<sup>2</sup>/kg  
Energía Eeff 2.87e+06 erg/g 2.8743e-01 J/kg

## Modelo de energía de anisotropía con $K_1$ y $K_2$

Se desarrolla el Script utilizando la energía efectiva de anisotropía obtenida antes para estimar los valores de las constantes de anisotropía del modelo propuesto.

### Código:

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import os

# Parámetros de entrada
Eeff_J_per_kg = 2.8743e-01 # Energía de anisotropía efectiva en J/kg
alpha = 0.5 # Proporción K2 = alpha * K1 (entre 0 y 1)
modo_ajuste = "mezcla" # Opciones: "solo_K1" o "mezcla"

# Cálculo de K1 y K2
if modo_ajuste == "solo_K1":
    K1 = Eeff_J_per_kg
    K2 = 0
elif modo_ajuste == "mezcla":
    K1 = Eeff_J_per_kg / (1 + alpha)
    K2 = alpha * K1
else:
    raise ValueError("Modo de ajuste inválido. Usa 'solo_K1' o 'mezcla'.")

# Conversión a erg/g
K1_erg_per_g = K1 * 1e7
K2_erg_per_g = K2 * 1e7

# Imprimir resultados

print(f"K1 = {K1:.4f} J/kg = {K1_erg_per_g:.2e} erg/g")
print(f"K2 = {K2:.4f} J/kg = {K2_erg_per_g:.2e} erg/g")
```

### Resultado:

K1 = 0.1916 J/kg = 1.92e+06 erg/g  
K2 = 0.0958 J/kg = 9.58e+05 erg/g

## Ajuste de Nyquist

Se realiza un Script para ajustar los datos experimentales obtenidos al modelo de Nyquist para interpretar los datos obtenidos de manera cuantitativa, así como para simular los valores a muy bajas frecuencias, dado que el equipo de caracterización comienza en 50 Hz y es importante comprender el comportamiento a frecuencias mucho más bajas y poder así asociar los datos experimentales con fenómenos de conducción, polarización o relajaciones dieléctricas.

### Código:

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import leastsq

# Datos experimentales
data = np.array([
    [40.56484, 0.11328], [40.46984, 0.11301], [40.39082, 0.11984],
    [40.32482, 0.11965], [40.2538, 0.12646], [40.22578, 0.13339],
    [39.65173, 0.14533], [39.66165, 0.16614], [39.70059, 0.18016],
    [39.79349, 0.20141], [39.38939, 0.21999], [39.38418, 0.25434],
    [39.37094, 0.28861], [39.37456, 0.33674], [39.37612, 0.38487],
    [39.40846, 0.44709], [39.30772, 0.5077], [39.32347, 0.59715],
    [39.35388, 0.6938], [39.39964, 0.81155], [39.48138, 0.95801],
    [39.61396, 1.12728], [39.04861, 1.32267], [38.99465, 1.53892],
    [38.93264, 1.79516], [38.84644, 2.09705], [38.74497, 2.44442],
    [38.60555, 2.85534], [38.43611, 3.32893], [38.44144, 3.93186],
    [38.23629, 4.60002], [37.97695, 5.35759], [37.63654, 6.24419],
    [37.21726, 7.26127], [36.68511, 8.42897], [35.60375, 9.44016],
    [34.56422, 10.75894], [33.26723, 12.12801], [31.65658, 13.50267],
    [29.71272, 14.81421], [27.44687, 15.94241], [24.91098, 16.79002],
    [22.17317, 17.29244], [19.37746, 17.3803], [16.67453, 17.06913],
    [14.14505, 16.42193], [11.85579, 15.5348], [9.82242, 14.48586],
    [8.01502, 13.33924], [6.43809, 12.12359]
])

# Separar coordenadas
x = data[:, 0]
y = data[:, 1]

# Funciones para el ajuste
def calc_R(xc, yc, x, y):
    return np.sqrt((x - xc)**2 + (y - yc)**2)
```

```

def residuals(c, x, y):
    Ri = calc_R(c[0], c[1], x, y)
    return Ri - Ri.mean()

# Ajuste por mínimos cuadrados
center_estimate = np.mean(x), np.mean(y)
center, ier = leastsq(residuals, center_estimate, args=(x, y))
xc, yc = center
Ri = calc_R(xc, yc, x, y)
R = Ri.mean()

# Generar 120 puntos sobre el semicírculo (solo parte superior)
theta = np.linspace(0, np.pi, 120) # Semicírculo: 0 a  $\pi$ 
x_fit = xc + R * np.cos(theta)
y_fit = yc + R * np.sin(theta)

# Imprimir los puntos
print("x (Z')      y (Z'')")
for xi, yi in zip(x_fit, y_fit):
    print(f"{xi:.5f}    {yi:.5f}")

# Graficar
plt.figure(figsize=(8,8))
plt.plot(x, y, 'ko', label='Datos originales')
plt.plot(x_fit, y_fit, 'r-', label='Semicírculo ajustado')
plt.xlabel("Z' ( $\Omega$ )")
plt.ylabel("Z'' ( $\Omega$ )")
plt.title("Ajuste de semicircunferencia en Nyquist")
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.axis('equal')
plt.tight_layout()
plt.show()

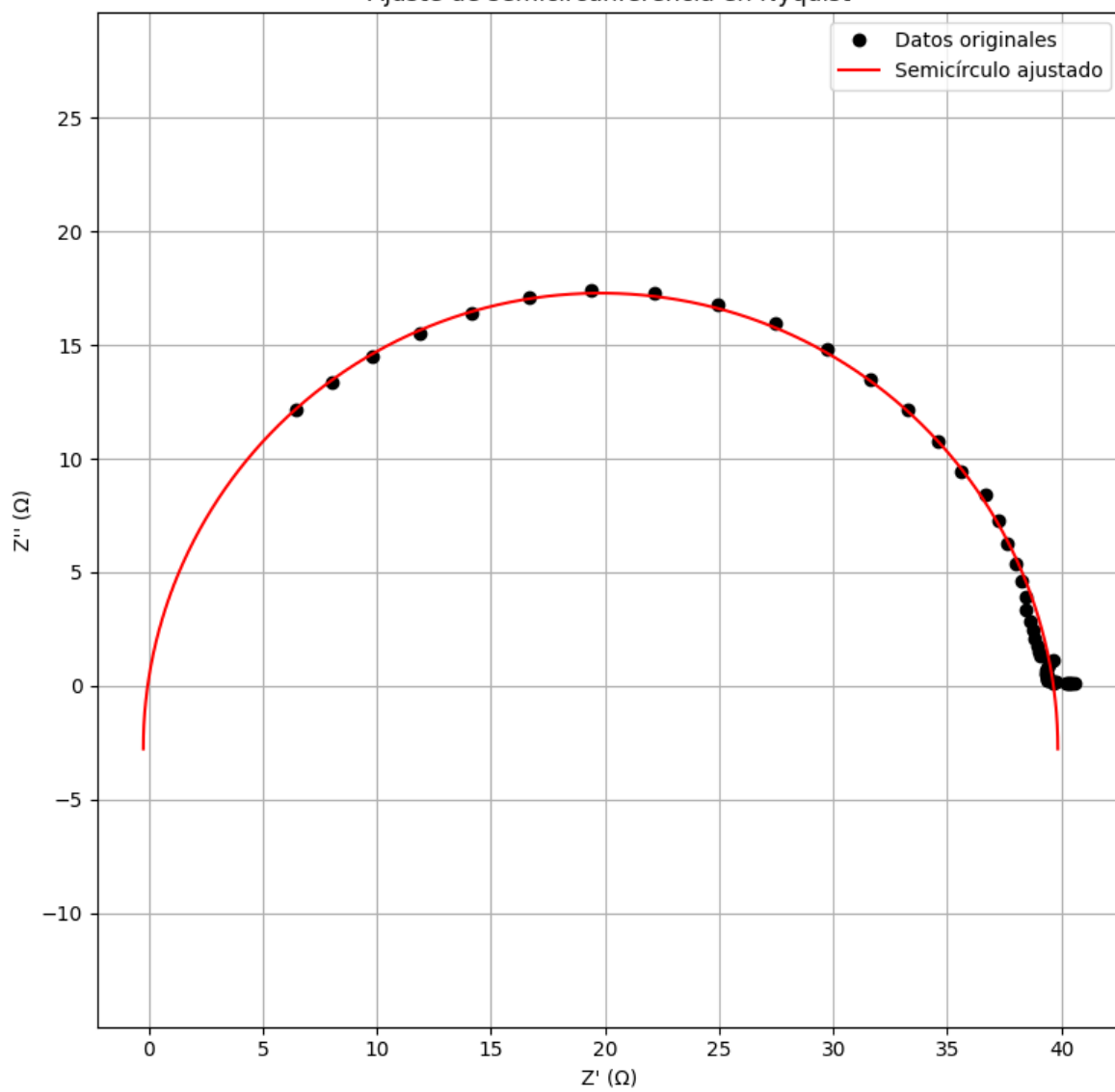
```

### Resultado:

|          |          |          |         |          |          |
|----------|----------|----------|---------|----------|----------|
| x (Z')   | y (Z'')  | 39.15013 | 2.46540 | 36.84260 | 7.78622  |
| 39.84449 | -2.76433 | 39.00534 | 2.97428 | 36.55816 | 8.23234  |
| 39.83750 | -2.23529 | 38.84716 | 3.47917 | 36.26204 | 8.67079  |
| 39.81656 | -1.70663 | 38.67572 | 3.97970 | 35.95445 | 9.10128  |
| 39.78166 | -1.17870 | 38.49112 | 4.47553 | 35.63561 | 9.52349  |
| 39.73284 | -0.65187 | 38.29350 | 4.96632 | 35.30573 | 9.93715  |
| 39.67014 | -0.12652 | 38.08299 | 5.45172 | 34.96505 | 10.34195 |
| 39.59358 | 0.39699  | 37.85974 | 5.93140 | 34.61381 | 10.73761 |
| 39.50324 | 0.91831  | 37.62391 | 6.40501 | 34.25224 | 11.12387 |
| 39.39916 | 1.43705  | 37.37566 | 6.87224 | 33.88060 | 11.50045 |
| 39.28143 | 1.95287  | 37.11516 | 7.33275 | 33.49914 | 11.86709 |

|          |          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 33.10815 | 12.22353 | 18.48110 | 17.23364 | 4.64070  | 10.34195 |
| 32.70788 | 12.56952 | 17.95367 | 17.19178 | 4.30002  | 9.93715  |
| 32.29862 | 12.90483 | 17.42754 | 17.13602 | 3.97015  | 9.52349  |
| 31.88065 | 13.22922 | 16.90306 | 17.06638 | 3.65130  | 9.10128  |
| 31.45426 | 13.54246 | 16.38060 | 16.98292 | 3.34372  | 8.67079  |
| 31.01975 | 13.84434 | 15.86053 | 16.88571 | 3.04760  | 8.23234  |
| 30.57742 | 14.13464 | 15.34320 | 16.77479 | 2.76316  | 7.78622  |
| 30.12759 | 14.41317 | 14.82898 | 16.65026 | 2.49060  | 7.33275  |
| 29.67056 | 14.67972 | 14.31823 | 16.51220 | 2.23010  | 6.87224  |
| 29.20665 | 14.93412 | 13.81130 | 16.36071 | 1.98185  | 6.40501  |
| 28.73619 | 15.17618 | 13.30855 | 16.19588 | 1.74601  | 5.93140  |
| 28.25951 | 15.40574 | 12.81032 | 16.01785 | 1.52277  | 5.45172  |
| 27.77693 | 15.62264 | 12.31697 | 15.82672 | 1.31226  | 4.96632  |
| 27.28879 | 15.82672 | 11.82883 | 15.62264 | 1.11464  | 4.47553  |
| 26.79543 | 16.01785 | 11.34625 | 15.40574 | 0.93004  | 3.97970  |
| 26.29721 | 16.19588 | 10.86957 | 15.17618 | 0.75859  | 3.47917  |
| 25.79445 | 16.36071 | 10.39910 | 14.93412 | 0.60042  | 2.97428  |
| 25.28752 | 16.51220 | 9.93520  | 14.67972 | 0.45563  | 2.46540  |
| 24.77677 | 16.65026 | 9.47817  | 14.41317 | 0.32432  | 1.95287  |
| 24.26256 | 16.77479 | 9.02833  | 14.13464 | 0.20659  | 1.43705  |
| 23.74523 | 16.88571 | 8.58601  | 13.84434 | 0.10252  | 0.91831  |
| 23.22516 | 16.98292 | 8.15150  | 13.54246 | 0.01217  | 0.39699  |
| 22.70270 | 17.06638 | 7.72511  | 13.22922 | -0.06438 | -0.12652 |
| 22.17822 | 17.13602 | 7.30714  | 12.90483 | -0.12709 | -0.65187 |
| 21.65208 | 17.19178 | 6.89788  | 12.56952 | -0.17591 | -1.17870 |
| 21.12466 | 17.23364 | 6.49761  | 12.22353 | -0.21080 | -1.70663 |
| 20.59632 | 17.26157 | 6.10661  | 11.86709 | -0.23175 | -2.23529 |
| 20.06742 | 17.27553 | 5.72516  | 11.50045 | -0.23873 | -2.76433 |
| 19.53834 | 17.27553 | 5.35352  | 11.12387 |          |          |
| 19.00944 | 17.26157 | 4.99195  | 10.73761 |          |          |

Ajuste de semicircunferencia en Nyquist



## Anexo B. Productos Obtenidos

### Producción científica

- **Estancia de Investigación doctoral (12/2021-01/2022)**

Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC) del Instituto Politécnico Nacional (IPN): Investigación aplicada en la identificación de materiales mediante difracción de Rayos X bajo el tema: “Inducción del acoplamiento magnetoeléctrico en el multiferróico  $\text{LaFeO}_3$  mediante dopaje para su modulación y control”

- **Estancia de Investigación doctoral (10/2023)**

Centro de Investigación en Computación (CIC) del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Investigación aplicada en el área de Machine Learning y redes neuronales bajo el tema: “Inducción del acoplamiento magnetoeléctrico en el multiferróico  $\text{LaFeO}_3$  mediante dopaje para su modulación y control”

- **Publicación en extenso (09/2022)**

XV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales con el trabajo: Efecto de la síntesis y procesamiento sobre las propiedades magnetoeléctricas de la  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$ )

- **Publicación de artículo en revista indexada (10/2023)**

Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales. Título del artículo: Efecto de sinterizado sobre las propiedades de la ferrita de lantano-níquel. DOI: 10.29057/aactm.v10i10.11361

- **Publicación de artículo de investigación en revista indexada JCR (07/2024)**

Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Título del artículo: Induction of ferromagnetism in multiferroic  $\text{LaFeO}_3$  by doping with  $\text{Ni}^{2+}$ . DOI: 10.1007/s10854-024-13170-7

- **Publicación de artículo de investigación en revista indexada JCR (07/2024)**

Journal of Physics and Chemistry of Solids. Título del artículo: Improved multiferroic properties of lanthanum ferrites through cobalt doping. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.06.225

- **Publicación de Capítulo del Libro “Investigaciones y Desarrollos Tecnológicos en México” (11/2023)**

Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Título del capítulo: Frustración del orden antiferromagnético en el multiferroico  $\text{LaFeO}_3$  mediante dopaje con níquel y tratamiento térmico

- **Publicación de artículo de investigación en revista indexada JCR (06/2025)**

Journal of Physics and Chemistry of Solids. Título del artículo: Induction of magnetodielectric coupling in multiferroic lanthanum ferrite by cobalt doping. DOI: 10.1016/j.jpcs.2024.112204

## Difusión científica

- **Presentación oral en el XV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (09/2022)**

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH). Título del trabajo: “Efecto de la síntesis y procesamiento sobre las propiedades magnetoeléctricas de la  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$ )”

- **Presentación modalidad póster en el XX Encuentro “Participación de la Mujer en la Ciencia” (05/2023)**

Centro de Investigaciones en Óptica, A. C. (CIO). Título del trabajo: “Frustración del orden antiferromagnético en el multiferroico  $\text{LaFeO}_3$  mediante dopaje con níquel y tratamiento térmico”

- **Presentación modalidad póster en el 31st International Materials Research Congress (08/2023)**

Sociedad Mexicana de Materiales. Título del trabajo: Enhancing Multiferroic Properties of Lanthanum Ferrite by Nickel doping”

- **Presentación modalidad póster en el XXI Encuentro “Participación de la Mujer en la Ciencia” (05/2024)**

Centro de Investigaciones en Óptica, A. C. (CIO). Título del trabajo: “Inducción del orden ferromagnético en el multiferroico ferrita de lantano mediante dopaje con níquel”

- **Presentación oral en el 2° Congreso Nacional Multidisciplinario de Innovación, Ciencia y Tecnología (CoNMICyT) (09/2024)**

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Título del trabajo: “Inducción del ferromagnetismo en el multiferroico ferrita de lantano mediante dopaje con níquel”

- **Presentación oral en el 4° Congreso Estatal de Estudiantes de Ciencia e Ingeniería de Materiales CDMX-Sur (CEECIM-CDMX-Sur 2025) (04/2025)**

Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Título del trabajo: “Inducción de ferromagnetismo en el multiferroico  $\text{LaFeO}_3$  mediante sustitución catiónica”

- **Presentación oral en el 3° Congreso Nacional Multidisciplinario de Innovación, Ciencia y Tecnología (CoNMICyT) (10/2025)**

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Título del trabajo: “Efecto de la temperatura de sinterización sobre las propiedades magnetoeléctricas de la  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ”

- **Presentación oral en LiFTA Experimental: 1er. Encuentro de Egresados (10/2025)**

Capítulo Estudiantil de Física Experimental. Título: Multiferroicos en evolución

### Divulgación científica:

- **Presentación de divulgación en modalidad póster en el XVII Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (09/2024)**

Cuerpo Académico de Sistemas Ópticos y Electrónicos del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería (ICBI-UAEH). Título del trabajo: “Ferrita de Lantano: materiales multiferroicos para el avance tecnológico”

- **Conferencia impartida en la Semana de la Ciencia y la Tecnología 2024 (10/2024)**  
Secretaría de Educación, Ciencia, Tecnología e Innovación, CBT No. 4. Título: “Electricidad y magnetismo: factores indispensables en el desarrollo tecnológico”
- **Publicación de artículo divulgativo en la Columna Ciencia y Tecnología (01/2025)**  
Periódico Milenio. Título del artículo: “Revolucionando la tecnología con materiales multiferroicos”
- **Participación con reel de divulgación para redes sociales en el Quinto Encuentro Garza de Jóvenes Investigadores (11/2025)**  
Dirección de Investigación, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH). Título: “Ciencia vs. Desinformación”

## Referencias

- [1] S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, Z. Ren, Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology, *Adv. Phys.* 64 (5–6) (2015) 519–626. <https://doi.org/10.1080/00018732.2015.1114338>
- [2] M.B. Bellakki, V. Manivannan, P. McCurdy, S. Kohli, Synthesis and measurement of the structural and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) perovskite oxides. 1406 Page 12 of 13 *J. Rare Earths* (2009). [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60318-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60318-X)
- [3] I.N. Apostolova, A.T. Apostolov, S. Trimper, J.M. Wesselinowa, Multiferroic properties of pure and transition metal doped  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticles, *Phys. Status Solidi* 258 (2) (2021). <https://doi.org/10.1002/pssb.202000482>
- [4] Treves, D. (1965). Studies on Orthoferrites at the Weizmann Institute of Science. *Journal of Applied Physics*, 36(3), 1033–1039. <https://doi.org/10.1063/1.1714088>
- [5] Cristóbal, A. A., Botta, P. M., Bercoff, P. G., & Porto López, J. M. (2009). Mechano-synthesis and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$  using different iron oxides. *Materials Research Bulletin*, 44(5), 1036–1040. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.015>
- [6] M. Sorescu, T. Xu, J. Burnett, J. Aitken (2011). Investigation of  $\text{LaFeO}_3$  perovskite growth mechanism through mechanical ball milling of lanthanum and iron oxides. *Journal of Materials Science*, 46(20), pp.6709–6717. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5625-2>
- [7] W.Y. Lee, H.J. Yun, J.W. Yoon, Characterization and magnetic properties of  $\text{LaFeO}_3$  nanofibers synthesized by electrospinning, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 320–324. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.191>
- [8] E. Winkler, R.D. Zysler, M.V. Mansilla, D. Fiorani, Surface anisotropy effects in  $\text{NiO}$  nanoparticles, *Phys. Rev.* 72 (2005) 132409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.132409>
- [9] J. Sheikh, S.A. Acharya, U.P. Deshpande, Ce-doping effect on modulation of spin-exchange interaction and dielectric behaviour of nanostructured  $\text{LaFeO}_3$  orthoferrites, *Mater. Chem. Phys.* 242 (2020) 122457. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122457>
- [10] M.B. Bellakki, B.J. Kelly, V. Manivannan, Synthesis, characterization, and property studies of  $(\text{La}, \text{Ag})\text{FeO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) perovskites, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.05>

- [11] Yao, Q., Tian, C., Lu, Z., Wang, J., Zhou, H. and Rao, G., 2020. Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in Bi-doped  $\text{LaFeO}_3$  nanocrystalline ceramics. *Ceramics International*, [online] 46(12), pp.20472-20476. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.146>
- [12] Kundu, S. K., Rana, D. K., Karmakar, L., Das, D., & Basu, S. (2019). Enhanced multiferroic, magnetodielectric and electrical properties of Sm doped Lanthanum ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(11), 10694–10710. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01415-9>
- [13] Manzoor, S., Husain, S., Somvanshi, A., Fatema, M., & Zarrin, N. (2019). Impurity induced dielectric relaxor behavior in Zn doped  $\text{LaFeO}_3$ . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(21), 19227–19238. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02281-1>
- [14] K. Mukhopadhyay, A.S. Mahapatra, P.K. Chakrabarti, Multiferroic behavior, enhanced magnetization and exchange bias effect of Zn substituted nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$  ( $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ ,  $x=0.10$ , and  $0.30$ ), *J. Magnet. Mater.* 329 (2013) 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.09.063>
- [15] Salah, L. M., Haroun, M., & Rashad, M. M. (2018). Structural, magnetic, and electrical properties of Gd-substituted  $\text{LaFeO}_3$  prepared by co-precipitation method. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 54(2), 357–368. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0160-5>
- [16] S. Acharya, P.K. Chakrabarti, Some interesting observations on the magnetic and electric properties of  $\text{Al}^{3+}$  doped lanthanum orthoferrite ( $\text{La}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{FeO}_3$ ), *Solid State Commun.* 50 (2010) 1234–1237. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.04.006>
- [17] Mitra, A., Mahapatra, A. S., Mallick, A., Shaw, A., Bhakta, N., & Chakrabarti, P. K. (2018). Improved magneto-electric properties of  $\text{LaFeO}_3$  in  $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_3$ . *Ceramics International*, 44(4), 4442–4449. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.045>
- [18] Mahapatra, A. S., Mitra, A., Mallick, A., Shaw, A., Greneche, J. M., & Chakrabarti, P. K. (2018). Modulation of magnetic and dielectric property of  $\text{LaFeO}_3$  by simultaneous doping with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ -ions. *Journal of Alloys and Compounds*, 743, 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.207>
- [19] Bhakta, N., Mitra, A., Mallick, A., Sadhukhan, S., Bajorek, A., & Chakrabarti, P. K. (2021). Rietveld analysis, enhanced magnetic, dielectric and ferroelectric properties of  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$

co-doped  $\text{LaFeO}_3$  multiferroic. *Materials Science and Engineering: B*, 264, 114810. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114810>

[20] Lotey, G. S., & Verma, N. K. (2012). Structural, magnetic, and electrical properties of Gd-doped  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles with reduced particle size. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(3), 742. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0742-7>

[21] Regiana, R., Triyono, D., & Fajriyani, F. (2021). Effect of zinc doping on the electrical properties of  $\text{LaFeO}_3$  perovskite. 020004. <https://doi.org/10.1063/5.0058838>

[22] Mitra, A., Mahapatra, A. S., Mallick, A., Shaw, A., Ghosh, M., & Chakrabarti, P. K. (2017). Simultaneous enhancement of magnetic and ferroelectric properties of  $\text{LaFeO}_3$  by co-doping with  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 1195–1204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.074>

[23] Mahmood, A., Warsi, M. F., Ashiq, M. N., & Ishaq, M. (2013). Substitution of La and Fe with Dy and Mn in multiferroic  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$  nanocrystallites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 327, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.09.033>

[24] Sora, I. N., Caronna, T., Fontana, F., Fernandez, C. de J., Caneschi, A., & Green, M. (2012). ChemInform Abstract: Crystal Structures and Magnetic Properties of Strontium and Copper Doped Lanthanum Ferrites. *ChemInform*, 43(35). <https://doi.org/10.1002/chin.201235009>

[25] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A* 32 (5) (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S056773947600155>

[26] Kharton, V. V., Viskup, A. P., Naumovich, E. N., & Tikhonovich, V. N. (1999). Oxygen permeability of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  solid solutions. *Materials Research Bulletin*, 34(8), 1311–1317. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00117-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00117-8)

[27] Kiselev, E. A., & Cherepanov, V. A. (2011). Oxygen nonstoichiometry, defect structure and electrical properties of  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*, 191(1), 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.023>

[28] Cui, H., Zayat, M., & Levy, D. (2006). Epoxide assisted sol–gel synthesis of perovskite-type  $\text{LaM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  (M = Ni, Co) nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(28–29), 3035–3040. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.062>

- [29] Matin, M. A., Hossain, M. N., Rhaman, M. M., Mozahid, F. A., Ali, M. A., Hakim, M. A., & Islam, M. F. (2019). Dielectric and optical properties of Ni-doped LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *SN Applied Sciences*, 1(11), 1479. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1453-9>
- [30] Raji, R. K., Kurapati, V., Ramachandran, T., Muralidharan, M., Suriakarthick, R., Dhillip, M., & Hamed, F. (2020). 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*, 31(10), 7998–8014. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03340-8>
- [31] Goodenough, J. B., & Zhou, J.-S. (1998). Localized to Itinerant Electronic Transitions in Transition-Metal Oxides with the Perovskite Structure. *Chemistry of Materials*, 10(10), 2980–2993. <https://doi.org/10.1021/cm980276u>
- [32] Haryadi, H., Syarif, D. G., & Suhendi, E. (2022). The Effect of Couple Doping Gd and Co on The Physical Characteristics of LaFeO<sub>3</sub> Thick Film for Acetone Gas Sensor Application. *Jurnal Penelitian Fisika Dan Aplikasinya (JPFA)*, 12(2), 115–126. <https://doi.org/10.26740/jpfa.v12n2.p115-126>
- [33] Félix-Bernabe, J. A., Téllez-Tovar, X. J., Bolarín-Miró, A. M., Cortés-Escobedo, C. A., & Sánchez-De Jesús, F. (2024). Improved multiferroic properties of lanthanum ferrites through cobalt doping. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 193, 112204. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.112204>
- [34] [nagaraja] Pal, A., Nagaraja, B. S., Rachana, K. J., Supriya, K. v, Kekuda, D., Rao, A., Li, C.-R., & Kuo, Y.-K. (2020). Enhancement of temperature coefficient of resistance (TCR) and magnetoresistance (MR) of La<sub>0.67-x</sub>RE<sub>x</sub>Ca<sub>0.33</sub> MnO<sub>3</sub> (x = 0, 0.1; RE = Gd, Nd, Sm) system via rare-earth substitution. *Materials Research Express*, 7(3), 036102. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7c20>
- [35] Aksel, E., & Jones, J. L. (2010). Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. *Sensors*, 10(3), 1935–1954. <https://doi.org/10.3390/s100301935>
- [36] Daniel I. Khomskii. (2014). Cooperative Jahn–Teller effect and orbital ordering. In *Transition Metal Compounds* (pp. 204–237). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139096782.007>
- [37] Cheong, S.-W., & Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6(1), 13–20. <https://doi.org/10.1038/nmat1804>

- [38] Zheludev, I. S. (1977). Aspects of symmetry in the problem of phase transitions in improper ferroelectrics. *Pramana*, 9(4), 385–397. <https://doi.org/10.1007/BF02846244>
- [39] Khomskii, D. (2009). Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2, 20. <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>
- [40] Shuai Dong, Jun-Ming Liu, Sang-Wook Cheong & Zhifeng Ren (2015) Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology, *Advances in Physics*, 64:5-6, 519-626. <https://doi.org/10.1080/00018732.2015.1114338>
- [41] Coey, J. M. D. (2010). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press. ISBN: 9780511845000.
- [42] Tilley, R. J. D. (2005). Defects in Solids. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia062>
- [43] Zener, C. (1951). Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factors in Fe, Co, and Ni. *Physical Review*, 83(2), 299–301. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.299>
- [44] Wadhawan, V. K. (1984). Ferroelasticity. *Bulletin of Materials Science*, 6(4), 733–753. <https://doi.org/10.1007/BF02744001>
- [45] Ascher, E., Rieder, H., Schmid, H., & Stössel, H. (1966). Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>I. *Journal of Applied Physics*, 37(3), 1404–1405. <https://doi.org/10.1063/1.1708493>
- [46] Pedro-García, F., Sánchez-De Jesús, F., Cortés-Escobedo, C. A., Barba-Pingarrón, A., & Bolarín-Miró, A. M. (2017). Mechanically assisted synthesis of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>: Effect of synthesis parameters. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.292>
- [47] Hur, N., Park, S., Sharma, P. A., Ahn, J. S., Guha, S., & Cheong, S.-W. (2004). Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 429(6990), 392–395. <https://doi.org/10.1038/nature02572>
- [48] Qureshi, N., Ressouche, E., Mukhin, A. A., Ivanov, V. Yu., Barilo, S. N., Shiryayev, S. v., & Skumryev, V. (2013). Stabilization of multiferroic spin cycloid in Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> by light Co doping *Physical Review B*, 88(17), 174412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.174412>

- [49] Ahn, S., Lee, J., Jeong, Y., Na, E., Koo, Y. and Jang, H., 2013. Artificially imposed hexagonal ferroelectricity in canted antiferromagnetic  $\text{YFeO}_3$  epitaxial thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 138(2-3), pp.929-936. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.086>
- [50] Yamaguchi, T. (1974). Theory of espín reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35(4), 479–500. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(74\)80003-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(74)80003-X)
- [51] W.C. Koehler, E.O. Wollan, M.K. Wilkinson, Neutron dif fraction study of the magnetic properties of rare-earth-iron perovskites. *Phys. Rev.* (1960). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.118.58>
- [52] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Control of magnetic prop erties in  $\text{LaCrO}_3$ – $\text{LaFeO}_3$  artificial superlattices. *J. Appl. Phys.* (2001). <https://doi.org/10.1063/11327287>
- [53] Popa, M. (2002). Lanthanum ferrite  $\text{LaFeO}_{3+d}$  nanopowders obtained by the polymerizable complex method. *Solid State Ionics*, 154–155, 437–445. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00480-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00480-0)
- [54] Janbutrach, Y., Hunpratub, S., & Swatsitang, E. (2014). Ferromagnetism and optical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$  nanopowders. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 498. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-498>
- [55] Sorescu, M., Xu, T., Burnett, J. D., & Aitken, J. A. (2011). Investigation of  $\text{LaFeO}_3$  perovskite growth mechanism through mechanical ball milling of lanthanum and iron oxides. *Journal of Materials Science*, 46(20), 6709–6717. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5625-2>
- [56] Cristóbal, A., Botta, P., Bercoff, P. and Porto López, J., 2009. Mechano synthesis and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$  using different iron oxides. *Materials Research Bulletin*, [online] 44(5), pp.1036-1040. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.015>
- [57] R. Regiana, D. Triyono, and Fajriyani, F., 2021. Effect of zinc doping on the electrical properties of  $\text{LaFeO}_3$  perovskite. *Proceedings of the 6th international symposium on current progress in mathematics and sciences 2020 (ISCPMS 2020)*. <https://doi.org/10.1063/5.0058838>

- [58] Kondakindi, R. R., Kundu, A., Karan, K., Peppley, B. A., Qi, A., Thurgood, C., & Schurer, P. (2010). Characterization and activity of perovskite catalysts for autothermal reforming of dodecane. *Applied Catalysis A: General*, 390(1–2), 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.020>
- [59] Belessi, V. C., Trikalitis, P. N., Ladavos, A. K., Bakas, T. V., & Pomonis, P. J. (1999). Structure and catalytic activity of  $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$  system ( $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.35$ ) for the  $\text{NO}+\text{CO}$  reaction. *Applied Catalysis A: General*, 177(1), 53–68. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00256-7)
- [60] J.A. Félix-Bernabe, X.J. Téllez-Tovar, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, F. Sánchez-De Jesús, Improved multiferroic properties of lanthanum ferrites through cobalt doping, *J. Phys. Chem. Solid.* 193 (2024) 112204, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.112204>
- [61] Vaitkus, A., Merkys, A., Sander, T., Quirós, M., Thiessen, P. A., Bolton, E. E., & Gražulis, S. (2023). A workflow for deriving chemical entities from crystallographic data and its application to the Crystallography Open Database. *Journal of Cheminformatics*, 15(1), 123. <https://doi.org/10.1186/s13321-023-00780-2>
- [62] Merkys, A., Vaitkus, A., Grybauskas, A., Konovalovas, A., Quirós, M., & Gražulis, S. (2023). Graph isomorphism-based algorithm for cross-checking chemical and crystallographic descriptions. *Journal of Cheminformatics*, 15(1), 25. <https://doi.org/10.1186/s13321-023-00692-1>
- [63] Vaitkus, A., Merkys, A., & Gražulis, S. (2021). Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework. *Journal of Applied Crystallography*, 54(2), 661–672. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016532>
- [64] Quirós, M., Gražulis, S., Girdzijauskaitė, S., Merkys, A., & Vaitkus, A. (2018). Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database. *Journal of Cheminformatics*, 10(1), 23. <https://doi.org/10.1186/s13321-018-0279-6>
- [65] Merkys, A., Vaitkus, A., Butkus, J., Okulič-Kazarinas, M., Kairys, V., & Gražulis, S. (2016). COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language. *Journal of Applied Crystallography*, 49(1), 292–301. <https://doi.org/10.1107/S1600576715022396>

- [66] Gražulis, S., Merkys, A., Vaitkus, A., & Okulič-Kazarinas, M. (2015). Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 48(1), 85–91. <https://doi.org/10.1107/S1600576714025904>
- [67] Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T., & le Bail, A. (2012). Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, 40(D1), D420–D427. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
- [68] Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. F. T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., & le Bail, A. (2009). Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4), 726–729. <https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>
- [69] Downs, R. T. & Hall-Wallace, M. (2003) "The American Mineralogist Crystal Structure Database". *American Mineralogist* 88, 247-250
- [70] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli and H. -R. Wenk, "Rietveld texture analysis from diffraction image", *Z. Kristallogr., Suppl.* 26, 125-130, 2007
- [71] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* (2011). <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [72] Gaspard, J.-P., & Ceolin, R. (1992). Hume-Rothery rule in V–VI compounds. *Solid State Communications*, 84(8), 839–842. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90102-F](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90102-F)
- [73] Xi, L., Xiaoxun, L., Baokun, X., & Muyu, Z. (1992). XPS study of adsorbed oxygen of nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$  materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 186(2). [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90018-5)
- [74] Cao, K., Cao, E., Zhang, Y., Hao, W., Sun, L., & Peng, H. (2016). The influence of nonstoichiometry on electrical transport and ethanol sensing characteristics for nanocrystalline  $\text{LaFe}_{x}\text{O}_{3-\delta}$  sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 230. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.096>

- [75] A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis, Dielectric relaxation spectroscopy in poly (hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels. *J. Poly. Sci. Part B: Poly. Phys.* (1995). <https://doi.org/10.1002/polb.1995.09033120526>
- [76] A. Pal, B.S. Nagaraja, K.J. Rachana, K.V. Supriya, D. Kekuda, A. Rao, C.R. Li, Y.K. Kuo, Enhancement of the temperature coefficient of resistance (TCR) and magnetoresistance (MR) of the  $\text{La}_{0.67-x}\text{RE}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  ( $x=0.01$ , RE=Gd, Nd, Sm) system via rare-earth substitution. *Mat. Res. Exp.* (2020). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7c20>
- [77] M. O’Keeffe, B.G. Hyde, Some structures topologically related to cubic perovskite (E21),  $\text{ReO}_3$  (D09) and  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (L12). *Acta Cryst. Sect. B Struct. Cryst. Cryst. Chem.* (1977). <https://doi.org/10.1107/s056740877012114>
- [78] 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. *Phys. B: Cond. Matter* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414190>
- [79] Yang, H., Liang, J., & Cui, Q. (2022). First-principles calculations for Dzyaloshinskii–Moriya interaction. *Nature Reviews Physics*, 5(1), 43–61. <https://doi.org/10.1038/s42254-022-00529-0>
- [80] Aguirre-Eespínosa, J. C., Sánchez-De Jesús, F., Cortés-Escobedo, C. A., & Bolarín-Miró, A. M. (2025). Insights into the Crystal Structure and Magnetodielectric Properties of High-Energy Ball Milled Sr Substituted  $\text{LaFeO}_3$ . *Materials*, 18(13), 3014. <https://doi.org/10.3390/ma18133014>
- [81] Prodromakis, T., & Papavassiliou, C. (2009). Engineering the Maxwell–Wagner polarization effect. *Applied Surface Science*, 255(15), 6989–6994. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.030>
- [82] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids. *J. Phys. D Appl. Phys.* (1999). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/20121>
- [83] S. Iqbal, I. Bibi, F. Majid, K. Jilani, S. Kamal, M. Iqbal, S. Ata, N. Nazar, H. Albalawi, N. Alwadai, The electrochemical, dielectric, and ferroelectric properties of Gd and Fe doped  $\text{LaNiO}_3$  with an efficient solar-light driven catalytic activity to oxidize malachite green dye. *J. Colloid Interface Sci.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.209>

- [84] Shewmon, P. (2016). Atomic Theory of Diffusion. In *Diffusion in Solids* (pp. 53–96). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48206-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48206-4_2)
- [85] Voorhees, P. W. (1985). The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38(1–2), 231–252. <https://doi.org/10.1007/BF01017860>
- [86] Betancourt-Cantera, L. G., Reséndiz-Trejo, Y., Sánchez-De Jesús, F., Cortés Escobedo, C. A., & Bolarín-Miró, A. M. (2024). Low Sintering Temperature Effect on Crystal Structure and Dielectric Properties of Lead-Free Piezoelectric  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaFeTiO}_4$ . *Materials*, 17(20), 5087. <https://doi.org/10.3390/ma17205087>
- [87] Köferstein, R., Jäger, L., & Ebbinghaus, S. G. (2013). Magnetic and optical investigations on  $\text{LaFeO}_3$  powders with different particle sizes and corresponding ceramics. *Solid State Ionics*, 249–250, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.07.001>
- [88] Daalderop, G. H. O., Kelly, P. J., & Schuurmans, M. F. H. (1990). First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of iron, cobalt, and nickel. *Physical Review B*, 41(17), 11919–11937. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.11919>
- [89] Jeong, Y.-C., Kim, M., Lee, S.-H., Chang, J.-Y., Choe, S.-B., Je, S.-G., & Kim, D.-H. (2024). A novel approach for measuring large magnetic anisotropy energy with a limited magnetic field range. *Current Applied Physics*, 64, 57–60. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2024.05.012>
- [90] Givord, D., Rossignol, M., & Barthém, V. M. T. S. (2003). The physics of coercivity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258–259, 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00988-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00988-5)
- [91] Islam, Md. N., Araki, W., & Arai, Y. (2019). Investigation of ferroelastic mechanical behavior of lanthanum ferrite,  $\text{LaFeO}_3$ . 140005. <https://doi.org/10.1063/1.5115956>
- [92] Hall, R. C. (1959). Single Crystal Anisotropy and Magnetostriction Constants of Several Ferromagnetic Materials Including Alloys of  $\text{NiFe}$ ,  $\text{SiFe}$ ,  $\text{AlFe}$ ,  $\text{CoNi}$ , and  $\text{CoFe}$ . *Journal of Applied Physics*, 30(6), 816–819. <https://doi.org/10.1063/1.1735247>
- [93] Raddaoui, Z., el Kossi, S., Brahem, R., Bajahzar, A., Valentinovich Trukhanov, A., Leonidovich Kozlovskiy, A., Vladimirovich Zdorovets, M., Dhahri, J., & Belmabrouk, H. (2021). Hopping conduction mechanism and impedance spectroscopy analyses of

La<sub>0.70</sub>Sr<sub>0.25</sub>Na<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.70</sub>Ti<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub> ceramic. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 32(12), 16113–16125. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06160-6>

[94] Rao, T. L., & Dash, S. (2025). Nickel-doped LaFeO<sub>3</sub> nano particles with n-type polaronic hopping conduction through intra-grain boundary and grain effect. Applied Physics A, 131(10), 763. <https://doi.org/10.1007/s00339-025-08782-7>

[95] Lawes, G., Kimura, T., Varma, C. M., Subramanian, M. A., Rogado, N., Cava, R. J., & Ramirez, A. P. (2009). Magnetodielectric effects at magnetic ordering transitions. Progress in Solid State Chemistry, 37(1), 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2009.08.001>

[96] Pradhan, D. K., Kumari, S., Vasudevan, R. K., Dugu, S., Das, P. T., Puli, V. S., Pradhan, D. K., Kalinin, S. v., Katiyar, R. S., Rack, P. D., & Kumar, A. (2020). Room temperature multiferroicity and magnetodielectric coupling in 0–3 composite thin films. Journal of Applied Physics, 127(19). <https://doi.org/10.1063/5.0004480>

[97] R.K. Raji, T. Ramachandran, M. Muralidharan, R. Suriakarthick, M. Dhilip, A. Raja, V. Kurapati, F. Hamed, P. Ramasamy, A.-H.I. Mourad, Twitching the inherent properties: the impact of transition metal Mn-doped on LaFeO<sub>3</sub>-based perovskite materials, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 32 (20) (2021) 25528–25544. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07018-7>

[98] M. Idrees, M. Nadeem, M. Shah, T.J. Shin, Anomalous octahedral distortions in LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, J. Phys. Appl. Phys. 44 (45) (2011) 455303. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/45/455303>

[99] K. Sarkar, H. Harsh, Z. Rahman, V. Kumar, Enhancing the structural, optical, magnetic and ferroelectric properties of perovskite BiFeO<sub>3</sub> through metal substitution, Chem. Phys. Impact 8 (2024) 100478. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100478>

[100] N. Solanki, H. Khatri, R. Jotania, Influence of various surfactants on magnetic property of cobalt ferrite prepared by Co-precipitation technique, AIP Conf. Proc. 1728 (2016) 020035. <https://doi.org/10.1063/1.4946085>

[101] F.E. Carvalho, A.C.C. Migliano, J.P.B. Machado, R.C. Pullar, R.B. Jotania, Electromagnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) with and without addition of niobium pentoxide, Mater. Res. Foundat. 143 (2023) 170–198. <https://doi.org/10.21741/9781644902332-6>

- [102] C. Zhao, C.Z. Zhao, M. Werner, S. Taylor, P. Chalker, Dielectric relaxation of high-k oxides, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (1) (2013) 456. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-456>
- [103] Bravo, N. Y., Domínguez, A., Villanueva, T., Prisching, G., & Dell'Osa, A. H. (2025). *Cole's Model: A Comparative Study of Curve Fitting Methods* (pp. 79–89). [https://doi.org/10.1007/978-3-031-91774-5\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-031-91774-5_10)
- [104] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* 67 (18) (2003) 180401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.180401>
- [105] G. Catalan, Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling, *Appl. Phys. Lett.* 88 (10) (2006), <https://doi.org/10.1063/1.2177543>