

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS DOCTORAL

"Estudio de la incorporación de tierras raras en la hexaferrita de estroncio: Solubilidad, propiedades estructurales y magnéticas"

Que para obtener el grado de Doctora en Ciencias de los Materiales

PRESENTA

M. en C. María Fernanda Ramírez Ayala

Director

Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano

Codirectora Dra. Ana María Herrera González

Mineral de la Reforma, Hgo., junio 2024



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de junio de 2024

Número de control: ICBI-D/872/2024 Asunto: Autorización de impresión.

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

El Comité Tutorial de la tesis titulada "Estudio de la incorporación de tierras raras en la hexaferrita de estroncio: Solubilidad, propiedades estructurales y magnéticas", realizado por la sustentante María Fernanda Ramírez Ayala con número de cuenta 415852 perteneciente al programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional), 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 la 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. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano Dra. Ana María Herrera González Codirectora Director de tesis Dra. Marissa Vargas Ramírez Dr. Jesús García Serrano Suplente Titular TONON Rouez Mtro. Gabriel **Vergeta** Director della 8 ento, Carretera Pachucaolonia Carboneras, Mineral **GVRIBO** o, México, C.P. 42184 20 00 Ext. 40001 Times WORLD @uaeh.edu.mx. Higher Education UNIVERSITY acevedo@uaeh.edu.mx RANKINGS uaeh.edu.mx



"Para mi amada familia, el pilar de mi vida y el refugio de mi corazón. En los momentos de alegría y los desafíos que enfrentamos, sé que siempre encontraré en ustedes un abrazo cálido y una sonrisa reconfortante. Gracias por su apoyo y amor incondicional ¡Los amo!"



AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi gratitud al Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano, por su tiempo, compromiso y conocimientos compartidos durante el desarrollo de esta investigación. Asimismo, agradezco profundamente a la Dra. Ana María Herrera González por su constante orientación y extenso conocimiento en el área de polímeros.

Agradezco al Dr. Jesús García Serrano y a la Dra. Marissa Vargas Ramírez por dedicar su tiempo a revisar este trabajo y por sus valiosas ideas y sugerencias que contribuyeron significativamente a enriquecerlo.

Además, agradezco al Dr. Umapada Pal (IF-BUAP) por la medición de propiedades magnéticas con el equipo Physical Property Measurement System, a la Física María Luisa Marquina Fábrega y al Maestro José Luis Pérez Mazariego (FC-UNAM) por la caracterización estructural mediante Espectroscopía Mössbauer y por compartir sus conocimientos en esta técnica.

Mi agradecimiento también va dirigido al Dr. Demetrio Mendoza Anaya (ININ) por la caracterización microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido y a la Dra. Verónica Elvira Salazar Muñoz (UASLP) por brindarme los conocimientos necesarios para realizar la síntesis y por facilitarme una estancia de investigación en la Facultad de Ingeniería.

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), por permitirme llevar a cabo esta investigación en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM), lo que me permitió culminar exitosamente el Doctorado en Ciencias de los Materiales. Mi agradecimiento se extiende también al CONAHCYT por la beca otorgada con el número 791363.

Por otro lado, agradezco sinceramente a la Dra. Nayely Trejo Carbajal, por su tiempo, conocimientos y apoyo en la resolución de dudas.

Finalmente, mi más profundo agradecimiento a todas las personas que conocí durante el Doctorado, especialmente a mis compañeros de laboratorio, quienes de diversas maneras contribuyeron al desarrollo de esta investigación. ¡Gracias a todos por su invaluable apoyo y colaboración!



El presente trabajo se llevó a cabo en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM), del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), bajo la dirección del Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano, la Dra. Ana María Herrera González, el Dr. Jesús García Serrano y la Dra. Marissa Vargas Ramírez. Asimismo, se contó con el apoyo económico del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) con el número de beca 791363 dentro del programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales.



ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS
Símbolos y abreviaturas
RESUMEN
ABSTRACT
INTRODUCCIÓN
OBJETIVOS
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO17
1.1 Estado del arte (Antecedentes)17
1.2 Fundamentos teóricos 19
1.2.1 Conceptos de magnetismo 19
1.2.1.1 Histéresis magnética19
1.2.1.2 Curvas ZFC-FC
1.2.1.3 Interacción de superintercambio 24
1.2.2 Difracción de rayos X
1.2.3. El método de refinamiento de Rietveld
1.2.4 Espectroscopía de absorción infrarroja
1.2.5. Microscopía electrónica de barrido
1.2.6. Espectroscopía Mössbauer



CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
2.1 Reactivos	35
2.2 Síntesis de partículas de hexaferrita de estroncio	37
2.3 Técnicas de caracterización	
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
3.1 Difracción de Rayos X y refinamiento Rietveld	42
3.1.1 Interacción de superintercambio	50
3.2 Espectroscopía de absorción infrarroja	54
3.3 Espectroscopía Mössbauer	55
3.4 Magnetometría de muestra vibrante	60
3.5 Microscopía electrónica de barrido	70
CONCLUSIONES	76
REFERENCIAS	78
ANEXOS	90
PUBLICACIONES	91
DISTINCIONES	97
PARTICIPACIÓN EN EVENTOS ACADÉMICOS	



Símbolos y abreviaturas

(<i>BH</i>) _{max} : Producto de energía máximo
⁵⁷ Fe: Isótopo del hierro
Å: Ángstrom
COD: Crystallography Open Database
DRX: Difracción de Rayos X
EDS: Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X
EM: Espectroscopía Mössbauer
eV: Electronvoltio
FT-IR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
FWHM: Anchura a media altura
<i>H</i> : Campo magnético
<i>H</i> _c : Campo coercitivo
<i>H</i> _{máx} : Campo máximo aplicado
kJ/m ³ : Kilojulio por metro cúbico
kOe: Kilooersteds
KV: Kilovoltios
Ka co: Radiación K _a de cobalto
M: Magnetización
MAUD: Nombre del programa para refinamiento Rietveld
MEB: Microscopía Electrónica de Barrido
MeV: Mega-electronvoltio
MGOe: Mega-Gauss-Oersted
mL: Mililitros
mm/s: Milímetros por segundo



MMV: Magnetometría de Muestra Vibrante
<i>M</i> _r : Magnetización remanente
<i>M</i> _s : Magnetización de saturación
MΩ: Megaohm
nm: Nanómetro
Oe: Oersted
P6 ₃ /mmc: Grupo espacial
PM: Peso molecular
PPMS: Sistema de medida de propiedades físicas
SrM: Hexaferrita de estroncio
$T_{\rm B}$: Temperatura de bloqueo
<i>T</i> _{irr} : Temperatura de irreversibilidad
VESTA: Nombre del programa para simular estructuras
x: Fracción molar
ZFC-FC: Curvas Zero Field Cooled – Field Cooled
δ: Corrimiento isomérico
ε: Momento cuadripolar eléctrico
λ : Longitud de onda
ρ: Densidad
χ^2 : Chi-cuadrada
Γ: Ancho de línea

γ: Radiación gamma



RESUMEN

En este trabajo, se investigó la hexaferrita de estroncio tipo M mediante la sustitución parcial del ion estroncio (Sr²⁺) por diferentes tierras raras (Re³⁺): Gd, Sm, Nd, Pr y La, siguiendo la fórmula $Sr_{1-x}Re_xFe_{12}O_{19}$, con (0.0 $\leq x \leq 0.1$), empleando el método de Pechini Sol-gel. El objetivo fue estudiar cómo estas sustituciones influyen en las propiedades estructurales y magnéticas de la hexaferrita. Los resultados demostraron que la incorporación de tierras raras reduce significativamente los parámetros estructurales, manifestándose en la contracción de la red hexagonal y modificaciones en las distancias y ángulos de enlace. Esto refleja una distorsión en la estructura cristalina, afectando el tamaño de los cristalitos y la densidad cristalina estimada a partir de Difracción de rayos X. Además, las vibraciones de estiramiento del enlace metal-oxígeno en sitios tetraédricos, indican un cambio en las interacciones químicas debido a la incorporación de tierras raras. A través de la Espectroscopía Mössbauer (EM), se observó que los parámetros hiperfinos en los sitios 4f1, 4f2 y 2a mostraron alteraciones en el entorno químico de los núcleos de hierro. Estas alteraciones se atribuyen a las interacciones electrónicas y magnéticas causadas por las tierras raras sustituidas. La caracterización magnética mostró un aumento notable en el producto de energía máximo $(BH)_{max}$ para muestras sustituidas cuando x ≤ 0.1 en comparación con la hexaferrita no sustituida. Este incremento se atribuyó a la solubilidad limitada de las tierras raras dentro de la estructura de la hexaferrita de estroncio. El análisis microestructural reveló una disminución significativa en el tamaño de las partículas al emplear bajas cantidades de elementos sustituyentes lo cual se relaciona a una disminución en las interacciones debido a la formación de partículas monodominio, contribuyendo a una mayor homogeneidad y estabilidad estructural. En conjunto, la sustitución del ion Sr²⁺ con tierras raras en la hexaferrita de estroncio optimiza las propiedades estructurales y magnéticas.



ABSTRACT

In this study, strontium hexaferrite M-type was investigated by partially substituting the strontium ion (Sr²⁺) with different rare earth elements (Re³⁺): Gd, Sm, Nd, Pr, and La, following the formula $Sr_{1-x}Re_xFe_{12}O_{19}$, with $(0.0 \le x \le 0.1)$, using the Pechini Sol–gel method. The objective was to study how these substitutions influence the structural and magnetic properties of the hexaferrite. The results demonstrated that the incorporation of rare earth elements significantly reduces the structural parameters, manifesting in the contraction of the hexagonal lattice and modifications in bond distances and angles. This reflects a distortion in the crystal structure, affecting the crystallite size and the estimated crystal density based on Xray Diffraction. Furthermore, the stretching vibrations of the metal-oxygen bond in tetrahedral sites indicate a change in chemical interactions due to the incorporation of rare earth elements. Through Mössbauer Spectroscopy (ME), it was observed that the hyperfine parameters in the 4f₁, 4f₂, and 2a sites showed alterations in the chemical environment of the iron nuclei. These alterations are attributed to the electronic and magnetic interactions caused by the substituted rare earth elements. Magnetic characterization showed a notable increase in the maximum energy product $(BH)_{max}$ for substituted samples when $x \le 0.1$ compared to unsubstituted hexaferrite. This increase was attributed to the limited solubility of the rare earth elements within the strontium hexaferrite structure. Microstructural analysis revealed a significant decrease in particle size when using low amounts of substituent elements, which is related to a reduction in interactions due to the formation of monodomain particles, contributing to greater homogeneity and structural stability. Overall, the substitution of Sr^{2+} with rare earth elements in strontium hexaferrite optimizes the structural and magnetic properties.



INTRODUCCIÓN

Desde su descubrimiento en la década de 1950 [1], las hexaferritas (ferritas hexagonales de tipo Magnetoplumbita) han estado ligadas al desarrollo de la tecnología, generando una relación simbiótica entre la investigación, sus propiedades y nuevas aplicaciones. Las hexaferritas se sintetizaron por primera vez en los laboratorios de Philips company, y a lo largo de su historia han sido utilizadas principalmente como imanes permanentes [2].

Se consideran materiales importantes debido a las múltiples aplicaciones en el ramo industrial, tecnológico y comercial, ofreciendo una excelente relación costo/beneficio. Entre sus aplicaciones más destacadas se encuentran: dispositivos de absorción de radiación de microondas, sensores de campo magnético, almacenamiento de datos, componentes en telecomunicaciones, filtros de alta frecuencia, imanes permanentes, entre otros [3-6]. Sin embargo, una de las problemáticas de estos materiales radica en sus propiedades intrínsecas, como la coercitividad, remanencia magnética y temperatura de Curie. Estas propiedades pueden no ser óptimas para aplicaciones específicas que requieren características magnéticas diferentes, como una mayor resistencia a la desmagnetización o diferentes rangos de operación térmica.

De esta manera, se busca modificar las propiedades fisicoquímicas de las hexaferritas a través de sustituciones para adaptarlas a requisitos específicos. Estos requisitos pueden incluir una mayor eficiencia en la absorción de microondas, una mayor sensibilidad en sensores de campo magnético, o mejores características de almacenamiento de datos en dispositivos electrónicos.



Asimismo, la estructura cristalina de las ferritas hexagonales y algunas de sus propiedades físicas, pueden verse influenciadas mediante la variación de parámetros asociados a su sinterización y al método de síntesis empleado. Además, mediante la sustitución del catión divalente, por ejemplo, Sr²⁺ o Ba²⁺ en la estructura cristalina de la hexaferrita, se pueden inducir cambios estructurales y en general, es posible modificar el conjunto de propiedades físicas que exhiben estos materiales [7, 8]. De este modo, es de particular interés la sustitución con cationes trivalentes en la estructura de la hexaferrita, debido a su capacidad para modificar propiedades estructurales, magnéticas y características microestructurales, lo que las hace atractivas para diversas aplicaciones tecnológicas y científicas. Un ejemplo de ello es el empleo de elementos de tierras raras como elementos sustituyentes: La, Pr, Nd [9], Gd, Sm [10] y Ho [11] que han demostrado mejorar principalmente el rendimiento magnético, modificar los parámetros estructurales e inclusivo regular y suprimir el tamaño de los cristalitos [12]. Estas propiedades mejoradas han permitido el desarrollo de imanes permanentes de alta energía para motores eléctricos, sensores magnéticos de alta sensibilidad y materiales de grabación de alta densidad [13-15].

Recientemente se han reportado diversas investigaciones sobre la síntesis y caracterización de propiedades en hexaferritas dopadas y sustituidas con tierras raras. Entre ellas, destacan las sustituciones realizadas con lantano y neodimio, además de algunas otras mostradas en la **Tabla 1**. Sin embargo, una de las incógnitas al momento de realizar sustituciones de tierras raras en las hexaferritas tipo M es determinar si el elemento de tierra rara sustituye al catión divalente o al hierro, y eso, aunque en gran medida depende del tamaño del elemento de tierra rara que se sustituye, también influyen otro tipo de factores que son investigados experimentalmente.

Por otro lado, de acuerdo con el análisis realizado en las diversas investigaciones (**Tabla 1**), la solubilidad de las tierras raras en la estructura cristalina de la hexaferrita es cambiante, es decir, esta se ve determinada por los precursores y principalmente por las condiciones de síntesis.



Sistema	Método de síntesis	Propiedades estudiadas	Año	Ref.
Sr _{1-x} La _x Fe ₁₂ O ₁₉				
$Sr_{1-x}Sm_xFe_{12}O_{19}$	Hidrotormal	Estructural y magnática	2003	[16]
$Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$	Indiotermat	Estructurar y magnetica	2005	[10]
$\text{Re}^{3+}/\text{Sr}^{2+} = 1/16 \text{ y } 1/2$				
$Sr_{1-x}Sm_xFe_{12}O_{19}$				
$Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$	Coprecipitación	Fetructural	2005	[17]
$Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$	e hidrotermal	Estructural	2003	[1/]
x = 0 - 0.3				
Sr _{1-x} Pr _x Fe ₁₂ O ₁₉	Drogage			
$Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$	Proceso	Estructural	2008	[18]
x = 0 - 0.4	ceramico			
Se Lo Eo O	Via magningan	Estructural, magnética,		
$SI_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$	dal aitrata	conductora y microestructural	2014	[19]
X = 0, 0.00, 0.13, 0.10	del chitalo			
$Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$	Proceso	Formatural	2015	[20]
0≤x≤1	cerámico	Estructural	2013	[20]
$Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$	Hidrotormal	Estructural, magnética y	2010	[21]
x = 0 - 0.15	Indiotermai	microestructural	2019	
$Sr_{1-x}Sm_xFe_{12}O_{19}$	Sol gel	Estructural, magnética y	2010	[22]
x = 0.1, 0.2 y 0.3	501 - gel	microestructural	2019	
$Sr_{1-x}Gd_xFe_{12}O_{19}$	Estado sólido	Estructural, magnética y	2020	[23]
$0.00 \le x \le 0.25$	Little solido	microestructural	2020	[23]
$Sr_{1-x}Eu_xFe_{12}O_{19}$	Estado sólido	Estructural, magnética y	2020	[24]
x = 0 - 0.25	Litudo solido	microestructural	2020	
Sr ₁ "La ₂ "/2Fe ₁₂ O ₁₀	Ruta precursora	Estructural magnética v		
$x = 0.01.02 \times 03$	del ácido	microestructural	2020	[25]
x = 0, 0.1, 0.2 y 0.5	tartárico	meroestructura		
$Sr_{1-x}Gd_xFe_{12}O_{19}$				
$Sr_{1-x}Sm_xFe_{12}O_{19}$	Flujo de sales	Estructural, magnética y	2020	[26]
$Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$	fundidas	microestructural	2020	[20]
$\mathbf{x} = \mathbf{N}/\mathbf{A}$				
$Sr_{1-x}Gd_xFe_{12}O_{19}$	Autocombustión	Estructural, magnética y	2022	[27]
x = 0.00; 0.01 < x < 0.09		microestructural	2022	[<i>4 /</i>]

Tabla 1. Principales sustituciones realizadas.



La ausencia de un análisis sistemático sobre la solubilidad de las tierras raras en las hexaferritas tipo M, representa una brecha significativa en la comprensión de como el rango completo de solubilidad influye en las propiedades. Este estudio se torna esencial, ya que las propiedades físicas exhibidas por las hexaferritas sustituidas están intrínsecamente ligadas a la cantidad de sustituyente presente en su estructura. Explorar y comprender este fenómeno contribuirá no solo a llenar este vacío de conocimiento, sino a abrir nuevas perspectivas en la optimización y aplicación de las hexaferritas en áreas como la tecnología de dispositivos magnéticos, aplicaciones biomédicas y tecnología de telecomunicaciones.

En la presente tesis, se llevó a cabo la síntesis de diversos sistemas sustituidos utilizando el método de Pechini Sol-gel o complejo polimérico. Se comenzó con la hexaferrita de estroncio (SrM) como referencia y se procedió a sustituirla con Gd (SrMGd), Sm (SrMSm), Nd (SrMNd), Pr (SrMPr) y La (SrMLa) con el objetivo principal de analizar la solubilidad en la estructura de la hexaferrita de estroncio, expresada mediante la fórmula propuesta (Sr_{1-x}Re_xFe₁₂O₁₉), donde Re representa la tierra rara, tomando como valores de x: 0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1.

Además, se llevó a cabo un estudio exhaustivo para evaluar y determinar el impacto de los cationes de tierras raras en las propiedades estructurales, magnéticas y microestructurales de los materiales resultantes. Este enfoque integral permitirá comprender de manera más profunda como la introducción de tierras raras influye en las características fundamentales de las hexaferritas de estroncio.



OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar el efecto de la sustitución de tierras raras (Gd, Sm, Nd, Pr y La) sobre las propiedades magnéticas, estructurales y características microestructurales de la hexaferrita de estroncio.

Objetivos específicos

- Optimizar la síntesis de la hexaferrita de estroncio sustituida con tierras raras utilizando el método Pechini Sol-gel bajo condiciones controladas de temperatura, tiempo de sinterización y estequiometría, conforme a la fórmula Sr_{1-x}Re_xFe₁₂O₁₉, para verificar la incorporación de las tierras raras en los sitios de estroncio.
- Evaluar la solubilidad de las tierras raras mediante las técnicas de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer.
- 3. Analizar las modificaciones en los parámetros estructurales, incluyendo longitudes y ángulos de superintercambio, debidas a la sustitución de tierras raras, utilizando datos obtenidos por Difracción de Rayos X, análisis mediante el método de refinamiento Rietveld y simulaciones estructurales con el programa VESTA.
- 4. Investigar la influencia de la sustitución de tierras raras en las propiedades magnéticas a temperatura ambiente y su comportamiento a bajas temperaturas mediante la obtención de las curvas de histéresis y curvas de enfriamiento, con y sin aplicación de campo magnético.
- 5. Determinar el impacto de la sustitución de tierras raras sobre las características microestructurales, explorando su relación con las propiedades magnéticas a través de la variación en la estructura de dominios magnéticos.



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Estado del arte (Antecedentes)

Las hexaferritas tipo M son una serie de óxidos ferrimagnéticos con una fórmula química $MeFe_{12}O_{19}$, donde $Me = Ba^{2+}$, Sr^{2+} , Pb^{2+} , entre otros. En este sentido, la hexaferrita de estroncio conocida como SrM, tiene una simetría hexagonal, grupo espacial P6₃/mmc y parámetros de celda a = b: 5.892 Å, c: 23.183 Å [28].

Debido a sus propiedades físicas, este material ha atraído la atención y se ha convertido en un tema amplio de estudio e interés. La hexaferrita de estroncio se ha utilizado principalmente como imán permanente debido a su anisotropía magnetocristalina, magnetización de saturación, temperatura de Néel y estabilidad química [25]. Entre otras aplicaciones se encuentran, el almacenamiento de datos en dispositivos electrónicos, filtros de frecuencia e incluso tiene propiedades fotocatalíticas [29-31]. Sin embargo, se ha mostrado que existe una fuerte dependencia entre las propiedades funcionales que exhiben las hexaferritas con su estructura cristalina, además, con parámetros asociados a la morfología, tamaño de partícula, anisotropías y configuración de dominios. Existe una íntima relación entre la estructura cristalina y la estructura magnética de tal forma que la estructura hexagonal está conformada por capas alternas de espinela (S = Fe₆O₈²⁺) y hexagonal (SrFe₆O₁₁²⁻). Por otro lado, los iones O²⁻ están empaquetados con el ion Sr²⁺ en la capa hexagonal y los cationes Fe³⁺ se distribuyen en sitios octaédricos (12k (↑), 2a (↑) y 4f₂ (↓)) tetraédricos (4f₁ (↓)) y bipiramidal (2b (↑)). Los momentos magnéticos de los iones Fe³⁺ están acoplados entre si mediante interacciones de superintercambio a través de los iones de O²⁻ [32].



Las hexaferritas tipo M pueden ser obtenidas a partir de diferentes métodos de síntesis, entre ellos se destacan el método de reacción en estado sólido (método convencional), deposición física de vapor, molienda de bolas, Pechini Sol–gel, Stöber, coprecipitación química, entre otros [33]. Sin embargo, para la síntesis de partículas con menor tamaño y mayor grado de pureza, son más utilizados los métodos químicos, como el de Pechini sol–gel y coprecipitación química.

El estudio de la solubilidad a partir de la modificación química y estructural resulta un parámetro importante en la configuración de las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. Actualmente, existen pocos estudios referentes a la solubilidad de tierras raras en las hexaferritas, especialmente con la fórmula de sustitución Sr_{1-x}Re_xFe₁₂O₁₉ uno de ellos mostró que bajo condiciones hidrotermales los átomos de La, Nd y Sm, no se sustituyeron de manera total en la estructura de la SrM y hubo formación de productos secundarios, debido a esto, hubo una disminución del rendimiento magnético al aumentar la concentración de las tierras raras, esto lo atribuyeron a la presencia de productos secundarios no magnéticos [16].

En otro caso, con el proceso cerámico, la sustitución de La³⁺ en la SrM, evidenció una modificación en los parámetros estructurales principalmente en las distancias y ángulos de superintercambio inducida por la presencia del elemento sustituyente, un aumento en la concentración del lantano reveló un aumento de la magnetización a temperatura ambiente [20].

También se ha estudiado el efecto del Sm^{3+} en la hexaferrita de estroncio a partir de la técnica Sol-gel, en este caso, confirmaron la sustitución exitosa de iones samario y no detectaron fases adicionales lo que indico la sustitución de manera satisfactoria, en las propiedades magnéticas, reportaron un aumento en la coercitividad magnética [22].

A partir de la ruta de sales fundidas obtuvieron hexaferrita sustituida, aunque, la reacción no se completó satisfactoriamente y hubo presencia de otros compuestos adicionales. Sin embargo, la presencia de Nd³⁺ en la SrM provocó un aumento del 38% en la remanencia y un 27% en la coercitividad. En el caso de Gd³⁺ hubo un aumento del 93% en la remanencia y 5% en la coercitividad, además, se observó una reducción del tamaño de grano [26].



Actualmente, sigue existiendo el interés por parte de la comunidad científica y tecnológica en el estudio de las propiedades y aplicaciones de las hexaferritas, de tal manera que en el año 2022 reportaron la sustitución del Sr^{2+} por Gd^{3+} en la estructura de la SrM utilizando el método de autocombustión. Los investigadores, obtuvieron una fase única a bajos contenidos de elemento sustituyente mientras que al incrementar se exhibe una fase secundaria alrededor del 5%. En cuanto a los parámetros magnéticos como la magnetización de saturación, magnetización de remanencia y coercitividad tienden a disminuir con la presencia del Gd^{3+} [27].

Los cambios observados en las diversas sustituciones se sugieren que sean debidos a factores intrínsecos como diferencias en tamaño, carga iónica y momentos magnéticos de los iones sustituyentes, así como la afinidad química entre iones sustituyentes y la matriz de hexaferrita.

1.2 Fundamentos teóricos

1.2.1 Conceptos de magnetismo

1.2.1.1 Histéresis magnética

En electromagnetismo existe un término denominado histéresis magnética y está estrechamente vinculada con las propiedades de magnetización de un material, y para comprenderla de manera más sencilla, se puede pensar que la curva de histéresis es la firma única que deja cada material magnético bajo estudio como se puede ver ejemplificado en la **Figura 1**.

La curva de histéresis o bucle se genera al someter una muestra a un campo magnético cíclico (H), mientras se registra la variación resultante en la magnetización (M) a lo largo de la dirección del campo. Es importante destacar que M refleja el momento magnético por unidad de volumen en el material, ofreciendo así una caracterización esencial de su estado magnético. En esencia, cada curva es única para un material específico, proporcionando una "huella dactilar magnética" que revela sus propiedades intrínsecas y su comportamiento frente a cambios en el entorno magnético.





Figura 1. Curva de histéresis de un material ferromagnético de tipo duro (Elaboración propia).

De esta manera, la curva de histéresis magnética representa la relación entre la magnetización (M) y el campo magnético aplicado (H) a lo largo de un ciclo completo. A continuación, se describen las distintas fases de la curva de histéresis (**Figura 1**).

- i) Inicio (Punto rojo)
 - Se representa el estado inicial del material antes de aplicar cualquier campo magnético. En este punto la magnetización es (M = 0) y no hay campo magnético aplicado (H = 0).
- ii) Aumento del campo magnético (punto rojo A)
 - Se aplica un campo magnético creciente al material. A medida que aumenta el campo magnético, la magnetización del material también va incrementando.
- iii) Punto de saturación (A)



- El material alcanza la saturación magnética, es decir, cuando todos los momentos magnéticos en el material están completamente alineados con el campo magnético aplicado.
- iv) Reducción del campo magnético (A B)
 - Se reduce gradualmente el campo aplicado, sin embargo, la magnetización del material no sigue la misma ruta de regreso. En lugar de volver directamente a cero, la magnetización disminuye lentamente, y el material retiene una cierta cantidad de magnetización residual (magnetización de remanencia).
- v) Campo magnético negativo (B C)
 - Se aplica un campo magnético en la dirección opuesta (negativa). La magnetización sigue disminuyendo hasta alcanzar un punto mínimo en C.
- vi) Inversión del campo magnético (C D)
 - El campo magnético sigue disminuyendo hasta invertirse. La magnetización también invierte su dirección y comienza a aumentar en la dirección opuesta.
- vii) Punto de saturación negativa (D)
 - Así como en el punto A, el material alcanza la saturación magnética, pero en la dirección opuesta.
- viii) Reducción del campo magnético negativo (D E)
 - Se reduce el campo magnético negativo hasta llegar al estado inicial.

Las curvas de histéresis manifiestan características fundamentales que involucran la nucleación, el movimiento de pared y la rotación coherente [34]. La **Figura 2** esquematiza cada uno de los segmentos que constituyen la curva inicial de magnetización y el brazo desmagnetizante.





Figura 2. Curva de magnetización inicial y brazo desmagnetizante (Adaptado de [28]).

El segmento inicial reversible $1\rightarrow 2$, también conocido como curva inicial de magnetización o curva virgen, representa el momento en el cual las paredes se fijan, inclinándose de manera reversible desde los centros de fijación y retornando a sus posiciones originales al retirar el campo magnético. A partir de esta curva es posible obtener información sobre los mecanismos o procesos de magnetización del material. En el segmento $2\rightarrow 3$, se producen saltos irreversibles de Barkhausen, donde las paredes del dominio atraviesan de manera errática la muestra, eliminando finalmente todos sus dominios excepto el más favorable [34].

El segmento $3\rightarrow4$ es nuevamente reversible, ya que implica la rotación coherente de la magnetización del dominio restante hacia la dirección del campo aplicado. Durante el segmento $4\rightarrow5$, los dominios inversos se nuclean y comienzan a propagarse, reduciendo finalmente la muestra a un estado multidominio sin red. Este estado representa un mínimo en el paisaje energético distante del estado virgen, que ahora se vuelve inaccesible de manera permanente a menos que el ferroimán renazca mediante el calentamiento por encima del punto de Curie y el posterior enfriamiento en un campo magnético nulo [34].



1.2.1.2 Curvas ZFC-FC

Un sistema magnético está conformado por partículas o aglomerados magnéticos con un tamaño de algunos nanómetros. En este contexto, se encuentran sistemas con distribución de tamaños nanométricos en sólidos (sólidos granulares) o en medios líquidos (ferrofluidos) [35]. Las curvas ZFC-FC, denominadas Zero Field Cooled – Field Cooled, son representaciones gráficas de la magnetización de un material en función de la temperatura, bajo diversas condiciones experimentales. Estas curvas adquieren especial relevancia en el análisis de materiales magnéticos, y sus configuraciones se describen de la siguiente manera:

- Zero Field Cooled (ZFC): En esta situación, el material experimenta un proceso de enfriamiento desde una temperatura elevada hasta la temperatura de interés sin estar expuesto a un campo magnético externo. Posteriormente se registra la magnetización a medida que se aplica un campo magnético.
- Field Cooled (FC): En este caso, el material se enfría mientras está sometido a un campo magnético constante. La magnetización se mide durante el enfriamiento y a medida que se eleva la temperatura.

Estas curvas proporcionan información valiosa acerca de las transiciones y propiedades magnéticas del material en cuestión. Las discontinuidades o variaciones en las curvas ZFC-FC pueden indicar fenómenos como la transición de fase magnética o la presencia de efectos de bloqueo magnético en los materiales [35]. Además, es posible identificar principalmente dos temperaturas: la temperatura de bloqueo (T_B), comúnmente considerada como la temperatura del máximo en la curva ZFC y la temperatura de irreversibilidad, que específicamente es la temperatura en la cual la curva de magnetización ZFC se separa de la FC [36].

Las mediciones de magnetización durante el enfriado sin la aplicación de un campo magnético externo; Zero Field Cooled – ZFC y durante el enfriado con la aplicación de un campo magnético externo; Field Cooled – FC, nos brindan datos acerca de la temperatura de bloqueo, al mismo tiempo que evidencian el perfil de la distribución del tamaño de partículas.



En el escenario ideal de una muestra de nanopartículas magnéticas de tamaño uniforme y no interactuantes, se espera observar una región de temperatura estrecha en la cual el sistema experimente una transición entre estados irreversibles y reversibles. Por el contrario, las muestras reales exhiben comúnmente una variabilidad en el tamaño de partícula, generalmente caracterizada de manera adecuada mediante una distribución normal. La presencia de tamaños de partícula diversos implica que, en experimentos reales de ZFC-FC, la región de bloqueo se extiende considerablemente, y un valor representativo de la temperatura de bloqueo (T_B) para el conjunto no está claramente definido. Por eso, se emplean diversos criterios para establecer de manera consistente una T_B representativa a partir de datos ZFC-FC obtenidos de muestra con distintos tamaños [37].

Han reportado que, al aumentar la amplitud de la distribución de tamaños en un sistema magnético, se observa una separación en las curvas ZFC y FC a temperaturas más elevadas [38, 39]. Este efecto se atribuye a una mayor variación entre tamaños de los granos y puede interpretarse de la siguiente manera: En la curva ZFC el sistema parte de un estado completamente desordenado, y solo una fracción de las partículas se desbloqueará a temperaturas más altas (por encima del máximo de la curva ZFC). Estas partículas, al no contribuir al aumento de la magnetización en la curva ZFC debido a su bloqueo aleatorio, pueden contribuir a la curva FC, ya que estarán desbloqueadas y se enfriarán con un campo aplicado.

Si el tamaño de las partículas no varía significativamente en la muestra, entonces todas las partículas se desbloquearán en un intervalo pequeño de temperatura, contribuyendo de manera uniforme a la magnetización en las curvas ZFC y FC.

1.2.1.3 Interacción de superintercambio

En el marco de la interacción de superintercambio entre un metal de transición (Me) y el oxígeno (O), se establece un traslape de orbitales electrónicos. Este fenómeno está regido por el formalismo matemático del hamiltoniano de Heisenberg, que constituye un principio fundamental en la mecánica cuántica. El hamiltoniano de Heisenberg, también conocido como el principio de incertidumbre de Heisenberg, postula que existe una limitación intrínseca en la



capacidad para determinar con precisión simultánea las posiciones y momentos de las partículas subatómicas, como los electrones en este caso.

En este contexto, el superintercambio implica una interacción cuántica compleja, donde la posición exacta y la cantidad de movimiento de los electrones se ven afectadas por la inherente indeterminación cuántica. Este principio cuántico es especialmente relevante en sistemas donde se produce un solapamiento significativo de orbitales, como el que se observa en las interacciones metal-oxígeno [34].

En la hexaferrita de estroncio, los cationes de hierro se disponen en diferentes sitios en la estructura cristalina y la interacción de superintercambio surge específicamente en el hierro (Fe³⁺), que al mismo tiempo está mediada por átomos de oxígeno (O²⁻) (**Figura 3**). El anión O²⁻ carece de momento magnético neto debido a que sus capas electrónicas están completamente llenas, con la presencia de orbitales externos de tipo *p* [40].



Figura 3. Representación de la interacción de superintercambio en la SrM (Adaptado de [34]).

El mecanismo de superintercambio en la hexaferrita de estroncio se puede detallar de la siguiente manera:

1. **Configuración electrónica:** Los cationes de hierro en la hexaferrita de estroncio tienen configuraciones electrónicas específicas en sus orbitales *d*, lo que contribuye a su momento magnético intrínseco.



- Interacción con átomos de oxígeno: Los iones de hierro están rodeados por átomos de oxígeno en la estructura cristalina. La interacción magnética ocurre a través de los enlaces químicos entre los iones de hierro y los átomos de oxígeno.
- 3. Traslape de orbitales: El traslape de orbitales d entre los iones de hierro y los orbitales p de los átomos de oxígeno da lugar a un acoplamiento magnético entre los iones de hierro a través de los átomos de oxígeno.
- 4. Naturaleza antiferromagnética: La interacción de superintercambio tiende a alinear antiparalelamente los momentos magnéticos de los iones de hierro, lo que lleva a un estado antiferromagnético. En este estado, los momentos magnéticos de los iones de hierro apuntan en direcciones opuestas.

1.2.1.4 Producto de energía máximo

El producto de energía máximo $(BH)_{max}$ es un parámetro de mérito que caracteriza a los materiales magnéticos y destacando su particular interés en la valoración de la cantidad de energía que un imán puede albergar, especialmente en aplicaciones como imanes permanentes.

La obtención del producto de energía implica la representación gráfica de la curva de histéresis "normal", expresada en términos de la inducción magnética frente al campo magnético aplicado (B-H) [41]. La forma de la curva en el cuadrante del brazo desmagnetizante determina la energía almacenada, que es directamente proporcional al producto BH (**Figura 4**).

Las unidades del producto de energía máximo son kJ/m³ (Kilojulio por metro cúbico) en sistema internacional (SI) y MGOe (Mega-Gauss-Oersted) en sistema cegesimal (CGS); 1 MGOe = 7.96 kJ/m^3 . Es importante considerar que, al realizar el cálculo del producto energético se requiere el uso de unidades homogéneas. A continuación, en la **Tabla 2** se plasman algunas de las equivalencias de unidades más importantes en magnetismo.





Figura 4. Representación del producto de energía máximo (BH)_{max} en la curva normal (Elaboración propia).

Propiedad	Símbolo	Unidades CGS	Unidades SI	Factor de conversión	
Magnetización	М	erg G ⁻¹ cm ⁻³ (emu/cm ³)	A/m	$1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$	
Campo					
magnético				4.08	
(Intensidad de	H	Oe (Oersted)	A/m	$1 \text{ Oe} = \frac{10^{\circ}}{4\pi} \text{ A/m}$	
campo					
magnético)					
Inducción					
magnética	R	G (Gause)	т	$1 G - 10^{-4} T$	
(Densidad de	D	O (Oauss)	1	10 - 10 1	
flujo magnético)					
Polarización	I	G (Gause)	т	$1 \text{ G} - 10^{-4} \text{ T}$	
magnética	J	U (Uauss)	1	10 - 10 1	
Magnetización	-	erg G ⁻¹ g ⁻¹	$\Delta m^2/4ra$	$1 \text{ amu}/\alpha = 1 \text{ Am}^2/k\alpha$	
específica	0	(emu/g)	Alli /Kg	1 cmu/g = 1 Am /kg	
Producto	$(\mathbf{P}\mathbf{H})$	MGOe	I/m ³	$1 \text{ MCO}_2 = \frac{10^2}{1 \text{ kJ/m}^3}$	
energético	(DII)max	(mega gauss oersted)	J/111	$-\frac{1}{4\pi}$ KJ/III ^o	

Tabla 2.	Equivalencias	en magnetismo	[40].
----------	---------------	---------------	-------



En resumen, el $(BH)_{max}$ se define como la medida de la máxima energía magnética almacenada en un imán. Geométricamente, este producto energético corresponde al área del rectángulo de mayor extensión posible dentro del segundo cuadrante de la curva normal.

1.2.2 Difracción de rayos X

Conrad Röntgen, físico alemán, descubrió los rayos X en 1895, marcando un hito en la exploración de la radiación electromagnética [42]. La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom (Å), que equivale a 10^{-10} m. No obstante, en la difracción de rayos X se emplean longitudes de onda en el rango de 0.5 a 2.5 Å. Los rayos X, ubicados entre los rayos gamma y la radiación ultravioleta en el espectro electromagnético, poseen una energía que varía desde aproximadamente 200 eV a 1 MeV.

La difracción de rayos X, como técnica de caracterización no destructiva, desempeña un papel crucial en la investigación de propiedades de los materiales. Entre las aplicaciones destacadas se encuentran la determinación cualitativa y cuantitativa de composición, análisis de estructura, textura, evaluación de tensiones y estrés, orientación cristalina, así como la determinación de parámetros de red [43]. Está técnica encuentra su aplicación principal en la investigación de materiales cristalinos, cuyos componentes (átomos, moléculas o iones) exhiben una disposición reticular y periódica. Gracias a esta organización, los materiales cristalinos dispersan elásticamente los rayos X, lo que permite obtener información valiosa. Los rayos X se generan en un tubo equipado con una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. La producción de electrones se logra mediante el calentamiento de un catado de filamento de tungsteno. La pérdida de energía de estos electrones al impactar con el ánodo metálico se traduce en la emisión de rayos X [44].

En la técnica de polvo cristalino, la muestra, pulverizada y dispuesta en un portamuestras no difractante, es sometida a análisis. La cantidad de polvo utilizado generalmente ronda entre los 100 y 200 mg. En un difractómetro convencional, la muestra se ubica horizontalmente y se hace rotar para minimizar la orientación preferente, promoviendo así la orientación aleatoria de los cristales.



La ley de Bragg (**Ecuación (1**)), fundamental en la difracción de rayos X, plantea que cuando los rayos X inciden en un cristal, se reflejan en diferentes capas de átomos. Esta ley establece las condiciones para que se presente la difracción y determina la posición angular de las líneas de reflexión [44].

$$n \cdot \lambda = 2d\sin\theta \tag{1}$$

1.2.3. El método de refinamiento de Rietveld

Fue desarrollado por el científico neerlandés Hugo Rietveld en la década de 1960 utilizando datos obtenidos a partir de experimentos de difracción de neutrones [45]. El método de refinamiento Rietveld es una técnica avanzada y empleada en la cristalografía de polvo para determinar la estructura cristalina de un material a partir de datos de difracción de rayos X, este enfoque se basa en la minimización de la diferencia entre los patrones de difracción observados y calculados a partir de un modelo estructural propuesto. En términos generales, el método de refinamiento Rietveld implica ajustar parámetros estructurales, como posiciones atómicas, ocupaciones, fases cristalinas y ciertos factores para minimizar la discrepancia entre los datos experimentales y los calculados. Esto se realiza mediante un proceso iterativo que utiliza técnicas de optimización matemática [45].

El resultado final del método Rietveld es un modelo estructural refinado que representa la distribución de electrones en el cristal estudiado. Este enfoque es especialmente útil para materiales policristalinos, donde la información cristalográfica proviene de una mezcla de diferentes orientaciones cristalinas. Hay que mencionar que para tener un buen resultado del refinamiento Rietveld, se necesita tener conocimiento de la muestra en estudio, su estructura cristalina, las fases presentes [46], entre otras.

En términos simples, el método de Rietveld es una herramienta poderosa para analizar la estructura cristalina de materiales a partir de datos de difracción de rayos X, proporcionando información detallada sobre la disposición de átomos en un cristal.



En la actualidad, ha habido un resurgimiento en la difracción de rayos X de polvo en los últimos años debido que el refinamiento Rietveld permite determinaciones de parámetros específicos a partir de datos en polvo. Entre las herramientas empleadas en el proceso de refinamiento Rietveld, destacan varios programas especializados. Un ejemplo notable es MAUD [47], reconocido por su interfaz amigable, y fue seleccionado para llevar a cabo el refinamiento de los diversos sistemas sustituidos, la construcción de modelos estructurales, cuantificación de fases y la estimación de ocupaciones catiónicas en esta investigación. Asimismo, HighScore Plus [48] facilita el análisis de fase, incluida la determinación de componentes amorfos, mediante la implementación de procesos automáticos que simplifican la ejecución del análisis.

1.2.4 Espectroscopía de absorción infrarroja

La espectroscopía es un término relacionado a la interacción de la materia con la radiación electromagnética, en particular, la espectroscopía de absorción infrarroja fue una de las primeras técnicas ampliamente adoptadas. Se considera una técnica de análisis para obtener información acerca de los procesos de absorción de radiación infrarroja por moléculas o compuestos. El término "infrarroja" se deriva de la región específica del espectro electromagnético, situada entre 12800 - 10 cm⁻¹. Este rango IR se divide en tres regiones principales: el IR cercano (NIR), que abarca desde 12800 hasta 4000 cm⁻¹; el IR medio (MIR), que se extiende desde 4000 hasta 400 cm⁻¹; y el IR lejano (FIR), que va desde 400 hasta 10 cm⁻¹ [49]. Es en la región MIR la más comúnmente utilizada donde la mayoría de los compuestos orgánicos y algunos inorgánicos tienen una absorción característica. Debido a esto, la espectroscopía infrarroja se ha destacado como una herramienta sumamente fundamental y potente en diversos ámbitos, abarcando desde la fisicoquímica hasta aplicaciones bioquímicas y biomédicas, así como funciones analíticas tanto cuantitativas como cualitativas, e incluso en investigaciones ambientales [50].

En virtud de su capacidad para inducir vibraciones moleculares mediante la aportación energética, la radiación de tipo infrarrojo incita oscilaciones reiterativas de las posiciones de los átomos en torno a sus enlaces, mientras que la molécula en su conjunto experimenta un



movimiento continuo de traslación y rotación. Dado que la posición de una molécula en el espacio puede ser representada mediante las tres coordenadas cartesianas (x, y, z), dicha molécula presenta 3N grados de libertad en lo que respecta a su movimiento [50]. Cabe mencionar que la molécula debe experimentar un cambio en su momento dipolar durante la vibración fundamental. Si no hay una alteración en el momento dipolar durante la vibración molecular, no se generará interacción alguna entre la radiación y la molécula.

Con el propósito de discernir las bandas de absorción en el espectro infrarrojo, es esencial tener conocimiento de los diversos modos de vibración, los cuales están representados en la **Figura 5**. Es importante destacar que la predicción del número teórico de modos fundamentales de vibración en una molécula no presenta complejidad significativa. Para una molécula no lineal con N átomos, se puede determinar que tendrá exactamente 3N-6 modos fundamentales de vibración, mientras que, en el caso de una molécula lineal, este número se reduce a 3N-5 [50].



Figura 5. Modos de vibración molecular (Adaptada de [49]).



1.2.5. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de caracterización avanzada que utiliza un haz de electrones altamente energéticos para examinar muestras a una escala muy fina. Ernst Ruska y Max Knoll en 1931, desarrollaron el primer microscopio electrónico con resolución de 100 nm, años más tarde realizaron algunos ajustes e incorporaron lentes electromagnéticas, lo que ha permitido en la actualidad alcanzar resoluciones asombrosas incluso del orden de 0.05 nm [51]. En este contexto, en la microscopía electrónica de barrido, cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se generan diversas señales, como electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X característicos y catodoluminiscencia (**Figura 6**). Estas señales proporcionan información valiosa sobre la topografía, morfología y composición de la muestra.

Es relevante destacar que la MEB, además de proporcionar imágenes de alta resolución, también puede llevar a cabo un análisis químico a través de la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). El EDS, a menudo está acoplado a los microscopios electrónicos de barrido y permite determinar la composición elemental de la muestra.



Figura 6. Interacción del haz de electrones con la muestra y la señal emitida (Elaboración propia).



Cuando los rayos X característicos son emitidos por la muestra bajo el impacto del haz de electrones, el espectrómetro EDS puede identificar los elementos presentes y cuantificar sus concentraciones, proporcionando así información detallada sobre la composición química de la muestra [52]. Esto convierte a la MEB con EDS en una herramienta poderosa y completa para la investigación en ciencia materiales, nanotecnología, biología y otras disciplinas científicas.

1.2.6. Espectroscopía Mössbauer

Durante sus investigaciones de doctorado, Rudolf Ludwig Mössbauer identificó la absorción de rayos γ por resonancia nuclear sin retroceso utilizando el isotopo de iridio 191. A partir de este descubrimiento, se originó el efecto Mössbauer, que se define como el fenómeno en el cual los núcleos atómicos absorben radiación γ sin experimentar un cambio significativo en su energía o posición [53].

La espectroscopía Mössbauer constituye una técnica de investigación basada en la absorción y emisión resonante de rayos gamma, lo que facilita el estudio de la interacción de los núcleos atómicos con su entorno. Al emplear radiación gamma, las variaciones en la frecuencia de los espectros revelan información sobre los estados de valencia del hierro, el campo hiperfino y la presencia de fases magnéticas. Esto resulta fundamental para comprender la estructura y las propiedades magnéticas de los materiales investigados, proporcionando contribuciones detalladas para cada uno de los parámetros hiperfinos en el sistema. Los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos creados por la misma orbita de los electrones, debido a esto, surgen estos parámetros. En este sentido, los parámetros hiperfinos, son atributos clave que proporcionan información detallada sobre la interacción entre los momentos magnéticos nucleares y locales en un entorno específico. Estos parámetros son consecuencia directa de la interacción hiperfina entre el espín nuclear y la densidad electrónica circundante, en donde principalmente son cuatro (corrimiento isomérico, momento cuadripolar eléctrico, campo magnético hiperfino y ancho de línea). Por ejemplo, el corrimiento isomérico (δ), brinda información del entorno químico, es decir, mide la diferencia entre el emisor y el absorbedor (muestra), el momento cuadripolar eléctrico (ɛ),



proporciona información sobre la distribución de la nube electrónica, por eso en algunas ocasiones se observa una ampliación o deformación en las líneas espectrales, el campo magnético hiperfino (H), proporciona información sobre el comportamiento magnético a nivel cuántico y el ancho de línea (Γ), aporta datos sobre la transición nuclear observada, es decir, cuantas contribuciones existen [54].

Es importante destacar que la aplicabilidad de la espectroscopía de Mössbauer se restringe a un conjunto relativamente pequeño de isótopos, siendo el hierro el elemento más adecuado y común para la técnica, dado su estatus como uno de los cinco elementos más abundantes en la Tierra [55].



CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se detalla la metodología experimental, estructurada en dos etapas distintas. En la primera se describe el procedimiento para realizar la síntesis de la hexaferrita de estroncio sin sustituir (SrM), sustituida con Gd³⁺ (SrMGd_x), Sm³⁺(SrMSm_x), Nd³⁺(SrMNd_x) Pr³⁺(SrMPr_x) y La³⁺(SrMLa_x), siguiendo la fórmula general Sr_{1-x}Re_xFe₁₂O₁₉ y fabricada mediante el método Pechini Sol-gel. En la segunda etapa, se aborda detalladamente el conjunto de técnicas de caracterización empleadas, donde se proporciona una explicación de los parámetros y/o condiciones utilizadas para el análisis de las propiedades de las muestras sintetizadas.

La elección de la nomenclatura específica (SrMRe_x) se realizó con el propósito de mantener las etiquetas de muestra concisas y comprensibles, facilitando así su identificación y distinción dentro del marco de la investigación.

2.1 Reactivos

En la **Tabla 3** se presenta una descripción detallada de los reactivos químicos utilizados en este trabajo de investigación, especificando sus fórmulas químicas, pureza, peso molecular, densidad y proveedor. Cada reactivo listado es esencial para las diversas síntesis y experimentos realizados y las propiedades mencionadas son cruciales para garantizar la reproducibilidad y precisión de los resultados.



Reactivo	Fórmula química	Características
		Pureza del 98%, PM: 404 g/mol
Nitrato de hierro III	Fe (NO ₃) ₃ •9H ₂ O	ρ: 1.68 g/cm ³
		Sigma Aldrich
Nitrata da		Pureza del 99.9%, PM: 435.01 g/mol
nuato de	Pr (NO ₃) ₃ •6H ₂ O	ρ: 2.23 g/cm ³
praseodinno		Sigma Aldrich
		Pureza del 99%, PM: 433.02 g/mol
Nitrato de lantano	La (NO ₃) ₃ •6H ₂ O	ρ: 1.30 g/cm3
		Fluka
Nitrato de		Pureza del 99.9%, PM: 451.36 g/mol
andolinio	Gd (NO ₃) ₃ •6H ₂ O	ρ: 2.42 g/cm3
gadonnio		Sigma Aldrich
	Sr (NO ₃) ₂	Pureza del 99%, PM: 211.63 g/mol
Nitrato de estroncio		ρ: 2.99 g/cm ³
		Meyer
Nitrato de		Pureza del 99.9%, PM: 438.35 g/mol
neodimio	Nd (NO ₃) ₃ •6H ₂ O	ρ: 2.26 g/cm ³
neodinno		Sigma Aldrich
		Pureza del 99.9%, PM: 444.47 g/mol
Nitrato de samario	Sm (NO ₃) ₃ •6H ₂ O	ρ: 2.37 g/cm ³
		Sigma Aldrich
	$C_6H_8O_7$	Pureza del 99.5%, PM: 192.12 g/mol
Ácido cítrico		ρ: 1.67 g/cm ³
		Sigma Aldrich
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	Pureza del 99.8%, PM: 62.07 g/mol
		ρ: 1.113 g/cm ³
		Sigma Aldrich
H ₂ O	Agua desionizada	18 MΩ

Tabla 3. Reactivos químicos y sus principales características.


2.2 Síntesis de partículas de hexaferrita de estroncio

Para la preparación de hexaferrita de estroncio se empleó el método de Pechini Sol-gel, también conocido como método del complejo polimérico. Este método implica la preparación de una resina polimérica a partir de ácidos orgánicos, alcoholes y los iones requeridos para el material deseado [56, 57]. Para la hexaferrita de estroncio, se emplearon como precursores el nitrato de estroncio (Sr(NO₃)₂), nitrato férrico (Fe(NO₃)₃•9H₂O), ácido cítrico (C₆H₈O₇) y etilenglicol (C₂H₆O₂). Por otro lado, en el caso de la hexaferrita sustituida (Sr_{1-x}Re_xFe₁₂O₁₉), se añadieron los nitratos correspondientes a las tierras raras de interés, tales como Gd(NO₃)₃·6H₂O, Sm(NO₃)₃·6H₂O, Nd(NO₃)₃·6H₂O, Pr(NO₃)₃·6H₂O y La(NO₃)₃·6H₂O en función de las proporciones estequiométricas. La **Ecuación (2)** ilustra, a modo de ejemplo, la estequiometría para un valor específico de x = 0.1, representando así la composición Sr_{0.9}Re_{0.1}Fe₁₂O₁₉. Es importante destacar que este proceso se realiza de manera análoga para las distintas muestras sustituidas.

$$9Sr(NO_3)_2 + 120Fe(NO_3)_3 + Re(NO_3)_3 + 4C_6H_8O_7 + 4C_2H_6O_2 + 907H_2O + O_2 \rightarrow Sr_9ReFe_{120}O_{190} + 16CO_2 \uparrow + 191NO_2 \uparrow + 10CO \uparrow + 95N_2O + 6C + 452H_2 \uparrow + 483H_2O + 227O_2 \uparrow$$
(2)

Además, es importante mencionar que se agregó un exceso del 3% en peso de tierras raras para compensar las posibles pérdidas de polvo durante el sinterizado [58]. Las cantidades exactas de los precursores se presentan en la **Tabla 4**, la cual exhibe las medidas ponderadas experimentalmente para cada muestra sintetizada en este estudio.



x (fracción		$S_{m}(NO)$ (a)	$\mathbf{E}_{\mathbf{a}}(\mathbf{NO})$ (a)	$\mathbf{D}_{\mathbf{n}}(\mathbf{NO})$ (g)		$C \parallel O (ml)$
molar)		$Sr(NO_3)_2(g)$	re(1003)3(g)	$\operatorname{Ke}(\operatorname{INO}_3)_3(\mathbf{g})$	C ₆ n ₈ O ₇ (g)	$C_2 H_6 O_2$ (IIIL)
0.0	SrM	0.2013	4.6592	0	9.6060	11.15
0.01		0.1992	4.6562	0.0044	9.6365	11.15
0.025		0.1959	4.6516	0.0109	9.6267	11.14
0.05	Gd	0.1906	4.6440	0.0218	9.6114	11.12
0.075		0.1853	4.6364	0.0327	9.5963	11.10
0.1		0.1800	4.6286	0.0434	9.5803	11.09
0.01		0.1992	4.6565	0.0043	9.6369	11.15
0.025		0.1959	4.6523	0.0107	9.6280	11.14
0.05	Sm	0.1907	4.6455	0.0196	9.6114	11.12
0.075		0.1854	4.6387	0.0321	9.6009	11.11
0.1		0.1801	4.6319	0.0428	9.5871	11.10
0.01		0.1992	4.6567	0.0042	9.6373	11.18
0.025		0.1961	4.6530	0.0106	9.6301	11.14
0.05	Nd	0.1907	4.6468	0.0212	9.6173	11.13
0.075		0.1854	4.6407	0.0317	9.6048	11.12
0.1		0.1802	4.6344	0.0423	9.5924	11.10
0.01		0.1992	4.6569	0.0042	9.6377	11.15
0.025		0.1961	4.6534	0.0105	9.6308	11.14
0.05	Pr	0.1908	4.6475	0.0210	9.6189	11.13
0.075		0.1855	4.6417	0.0315	9.6071	11.12
0.1		0.1805	4.6359	0.0420	9.5964	11.11
0.01		0.1992	4.6570	0.0042	9.6379	11.15
0.025		0.1960	4.6536	0.0105	9.6311	11.14
0.05	La	0.1908	4.6481	0.0211	9.6204	11.13
0.075		0.1855	4.6424	0.0317	9.6091	11.12
0.1		0.1803	4.6368	0.0417	9.5972	11.10

Tabla 4. Cantidades de precursores químicos para la síntesis de 1 g de hexaferrita de estroncio sustituida.



Las sales metálicas se disolvieron en 20 mL de agua desionizada con agitación constante. Posteriormente, se adicionó ácido cítrico y etilenglicol a la solución previamente disuelta, junto con otros 20 mL de agua desionizada. La relación molar total de las sales metálicas respecto al ácido cítrico y etilenglicol en la mezcla se mantuvo constante en 1:4:4. La solución resultante se calentó a 85 - 90 °C hasta que la evaporación del sistema promoviera una reacción de poliesterificación. Luego, la resina se precalcinó a 380 °C durante 40 minutos y se trituró en un mortero de ágata. Finalmente, los polvos se calcinaron a una temperatura de 1100°C durante 4 h y se enfriaron lentamente en el horno. En la **Figura 7**, se muestra la representación de lo anterior mencionado.



Figura 7. Esquema general de la síntesis de polvos de hexaferrita de estroncio sustituida.

2.3 Técnicas de caracterización

Difracción de Rayos X (DRX): Esta técnica se empleó para identificar y determinar la estructura cristalina presente en los polvos de hexaferrita de estroncio sustituida con tierras raras, permitiendo además realizar un estudio estructural detallado mediante el método de refinamiento Rietveld. Los patrones de difracción se obtuvieron en un difractómetro de rayos X marca Inel (Equinox 2000) empleando un tubo de rayos X de cobalto (K α_{Co} =1.789 Å), operado a un voltaje de 30 KV y una corriente de 20 mA.



Refinamiento Rietveld: El análisis de refinamiento Rietveld de los patrones de difracción se llevó a cabo utilizando el programa MAUD [47]. Para el refinamiento de las sustituciones estudiadas, se utilizaron como referencia los patrones cristalográficos reportados en la Crystallography *Open Database* para la hexaferrita de estroncio (simetría hexagonal, COD ID: 1006000) [59] y la hematita (simetría trigonal, COD ID: 1011240) [60]. A partir de estos, se desarrollaron modelos estructurales que implicaron la modificación parcial de la estructura cristalina mediante la sustitución del ion estroncio (Sr²⁺) por tierras raras (Re³⁺). Estas sustituciones se realizaron variando los valores de x en la expresión química propuesta Sr_{1-x}Re_xFe₁₂O₁₉ con valores específicos de x= 0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1.

Los parámetros sujetos a refinamiento fueron principalmente: parámetros de red, tamaño de cristalito, textura y porcentaje de fases. Durante el proceso de refinamiento, se ajustó la ocupación catiónica de los átomos sustituidos en el sitio originalmente ocupado por el Sr^{2+} (0.6666x, 0.3333y, 0.25z) lo que permitió obtener una estimación de la distribución de los elementos en la estructura cristalina final.

Espectroscopía de Absorción Infrarroja (FT-IR): Con el propósito de obtener información acerca de la interacción química, se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo marca Perkin – Elmer (modelo Frontier). Las muestras fueron analizadas mediante el método de ATR (reflectancia totalmente atenuada) a temperatura ambiente, en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹. No obstante, la información relevante para las hexaferritas sustituidas se identificó específicamente en el intervalo de 800 a 400 cm⁻¹.

Espectroscopía Mössbauer (EM): Esta técnica se empleó para investigar y determinar principalmente los cambios ocurridos en los núcleos de los cationes de hierro (Fe³⁺), debido a la sustitución por cationes de tierras raras (Re³⁺), así como para analizar la simetría de su entorno inmediato. Los espectros Mössbauer se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Mössbauer con aceleración constante en configuración de transmisión, con una fuente de cobalto (⁵⁷Co) embebida en una matriz de rodio (Rh). Estos espectros se obtuvieron a alta velocidad en un intervalo de ± 12 mm/s, mientras que la preparación de los



absorbedores se llevó a cabo con 25 mg de muestra mediante compactación mecánica. Los ajustes de los espectros se realizaron en el programa Recoil V 1.05 [61].

Curvas de histéresis (M-H): Para la medición de propiedades magnéticas de las muestras sintetizadas, se empleó un equipo PPMS marca Quantum Design (modelo DynaCool-9).

Las curvas M-H se midieron a temperatura ambiente (300 K) a una velocidad de 100 Oe/seg. El rango de campo magnético fue de \pm 1.5 Teslas (15,000 Oe).

Curvas ZFC-FC: Las curvas ZFC-FC se obtuvieron en un intervalo de temperatura de 10 – 300 K, con una velocidad de barrido de 2 K/min y un campo magnético (H) de 100 Oe.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Con el propósito de investigar la morfología y tamaño de las partículas obtenidas, se adquirieron imágenes utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL (modelo JSM-5900LV), operado a un voltaje de aceleración de 20 KV. El procedimiento de preparación de las muestras consistió en depositar una pequeña fracción de muestra sobre un portamuestras de aluminio (Al), sujetas con cinta eléctricamente conductora.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de Rayos X y refinamiento Rietveld

La caracterización de la hexaferrita de estroncio se llevó a cabo con el propósito de establecer un punto de referencia para la evaluación del impacto resultante de la sustitución de las tierras raras en sus propiedades estructurales, magnéticas y microestructurales.

La hexaferrita de estroncio exhibe una disposición hexagonal, caracterizada por un grupo espacial P6₃/mmc y parámetros de celda unitaria a = b: 5.8844 Å, c: 23.050 Å, con ángulos α =b=90° γ =120°, según lo registrado en la Base de Datos Cristalográfica Abierta (*Crystallography Open Database*) con el identificador COD ID: 1006000 [59]. En su estructura, la SrM consiste en un apilamiento compacto de aniones de oxígeno empaquetados con cationes Me²⁺, mientras que los cationes de Fe³⁺ ocupan cinco posiciones estructurales distintas: tres sitios octaédricos (12k, 2a y 4f₂), un sitio tetraédrico (4f₁) y un sitio bipiramidal (2b).

En la **Figura 8** se presenta el patrón de difracción de rayos X experimental (esferas negras) y el ajuste del refinamiento Rietveld (línea roja) para la muestra de hexaferrita de estroncio no sustituida. Los resultados del refinamiento Rietveld confirmaron la formación de la fase M de la hexaferrita de estroncio con parámetros de red a = b 5.8844 Å, c = 23.0798 Å y un tamaño de cristalito de 94 nm. Ese tamaño se atribuye al método de síntesis empleado y a las condiciones de sinterización. No se observaron picos en el patrón de difracción de rayos X que pudieran atribuirse a hematita, lo que confirma la conversión completa a la fase M (hexagonal) [62].





Figura 8. Patrón de difracción de rayos X y ajuste de refinamiento Rietveld para la hexaferrita de estroncio sin sustituir.

Los resultados del método de refinamiento Rietveld se presentan en la **Tabla 5**. Además, la bondad de ajuste $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$, que se encuentra entre 1 y 2, indica la fiabilidad de los resultados obtenidos mediante el método de Rietveld [63].

En la **Figura 9** se muestran los patrones de difracción de rayos X de las hexaferritas de estroncio sustituidas para diferentes proporciones de tierras raras, cuando $0.01 \le x \le 0.1$, es decir, x = 0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1. En la **Tabla 5** se observan las muestras sustituidas con Gd, Sm, Nd, Pr y La de manera ascendente. Estos resultados muestran que el samario, neodimio, praseodimio y lantano, exhiben una mayor solubilidad, mientras que el gadolinio parece tener una solubilidad inferior, ya que las muestras sintetizadas con x = 0.05, 0.075 y 0.1 muestran trazas de hematita. Sin embargo, es posible que aumentar la solubilidad sea viable mediante el empleo de elevadas temperaturas de sinterización o inclusive mediante otro método de síntesis, aunque esto podría alterar sus características microestructurales. Es importante destacar que, al superar el límite de solubilidad de las tierras raras sobre la estructura cristalina, pueden surgir fases secundarias como las ortoferritas de tierras raras y la hematita en mayor porcentaje junto a la hexaferrita tipo M [64, 65].





Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de hexaferritas de estroncio sustituidas con tierras raras en diferentes proporciones, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1. (Los refinamientos de Rietveld para las muestras sustituidas se presentan en el apartado Anexos).

El comportamiento observado de los parámetros estructurales a partir de los resultados del refinamiento Rietveld, al cambiar una tierra rara por otra y al incrementar su contenido, se atribuye a la modificación inducida en la celda unitaria de la hexaferrita de estroncio debido principalmente a las diferencias en los radios iónicos. Por ejemplo, el Sr²⁺ presenta un radio iónico (r) de 1.180 Å similar al La³⁺ con r = 1.032 Å. A partir de este punto, los radios iónicos disminuyen en la siguiente secuencia $Pr^{3+} > Nd^{3+} > Sm^{3+} > Gd^{3+}$, con valores de r = 0.990, 0.983, 0.958 y 0.938 Å, respectivamente [66]. Esta variación también conduce a cambios en las distancias interplanares (d_{hkl}), lo que a su vez influye en los ángulos de Bragg y la intensidad de los patrones de difracción de rayos X [67].



Tabla 5. Resultados del análisis Rietveld de las hexaferritas sustituidas con tierras raras. (El error expresado entre paréntesis está asociado a la última cifra significativa del parámetro. Por ejemplo, un valor de (1) indica un error de 0.0001. Las unidades del error corresponden a las unidades del parámetro de la celda al que se refieren).

	Par	ámetros de red		Densidad	Tamaño de	Ocupación	
Muestra	a (Å)	c (Å)	c/a	cristalina	cristalito	estimada	χ^2
	• (11)	• (11)	c, u	(g/cm ³)	(nm)	(Re _x)	
SrM	5.8844 (1)	23.0798 (14)	3.9222	5.094	94 (7)	-	1.711
SrMGd _{0.01}	5.8723 (3)	23.0253 (11)	3.9210	5.129	96 (8)	0.0055	1.604
$SrMGd_{0.025}$	5.8675 (1)	23.0062 (11)	3.9209	5.146	102 (16)	0.0175	1.561
SrMGd _{0.05}	5.8634 (1)	22.9929 (19)	3.9214	5.167	97 (19)	0.0477	1.542
SrMGd _{0.075}	5.8679 (1)	23.0061 (11)	3.9207	5.162	90 (13)	0.0653	1.647
$SrMGd_{0.1}$	5.8794 (2)	23.0431 (19)	3.9192	5.154	32 (3)	0.1063	1.898
SrMSm _{0.01}	5.8810(1)	23.0716 (15)	3.9230	5.105	78 (12)	0.0107	1.680
SrMSm _{0.025}	5.8837 (1)	23.0761 (14)	3.9220	5.105	73 (11)	0.0281	1.661
SrMSm _{0.05}	5.8821 (1)	23.0579 (14)	3.9200	5.117	75 (11)	0.0466	1.619
SrMSm _{0.075}	5.8840 (2)	23.0686 (15)	3.9206	5.119	64 (8)	0.0700	1.632
SrMSm _{0.1}	5.8798 (2)	23.0494 (16)	3.9201	5.137	67 (10)	0.0939	1.714
SrMNd _{0.01}	5.8853 (5)	23.0822 (29)	3.9220	5.093	82 (14)	0.0027	1.791
SrMNd _{0.025}	5.8817 (2)	23.0605 (15)	3.9207	5.111	85 (15)	0.0271	1.796
SrMNd _{0.05}	5.8876 (2)	23.0746 (17)	3.9191	5.110	43 (4)	0.0474	1.878
SrMNd _{0.075}	5.8855 (2)	23.0613 (15)	3.9183	5.117	78(13)	0.0715	1.608
SrMNd _{0.1}	5.8836 (2)	23.0628 (31)	3.9198	5.124	82 (18)	0.0904	1.601
SrMPr _{0.01}	5.8792 (1)	23.0574 (14)	3.9218	5.109	78 (4)	0.0023	1.695
SrMPr _{0.025}	5.8822 (1)	23.0688 (13)	3.9218	5.105	82 (12)	0.0166	1.661
SrMPr _{0.05}	5.8767 (2)	23.0359 (13)	3.9199	5.128	73 (9)	0.0414	1.574
SrMPr _{0.075}	5.8775 (2)	23.0353 (15)	3.9192	5.133	67 (9)	0.0658	1.513
SrMPr _{0.1}	5.8821 (2)	23.0541 (15)	3.9194	5.129	81 (13)	0.0983	1.625
SrMLa _{0.01}	5.8710(1)	23.0192 (11)	3.9208	5.134	93 (13)	0.0117	1.648
SrMLa _{0.025}	5.8633 (1)	22.9848 (10)	3.9201	5.155	102 (28)	0.0300	1.672
SrMLa _{0.05}	5.8837 (1)	23.0626 (11)	3.9197	5.111	95 (13)	0.0456	1.497
SrMLa _{0.075}	5.8858 (1)	23.0662 (11)	3.9189	5.112	93 (13)	0.0663	1.465
SrMLa _{0.1}	5.8824 (2)	23.0579 (15)	3.9198	5.126	82 (13)	0.0921	1.611





Figura 10. Variación de los parámetros de celda unitaria (a) y (c) en soluciones sólidas para x = 0.01, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1.

La **Figura 10** muestra la variación de los parámetros estructurales a y c obtenidos del refinamiento Rietveld. Esta variación, está asociada con la sustitución de tierras raras en el sitio del estroncio. Para la serie con Gd, se observa una disminución sistemática de los parámetros estructurales a medida que la proporción del elemento sustituyente aumenta hasta 0.05. Sin embargo, cuando la proporción de x = 0.075 y 0.1 se observa una expansión en los parámetros de la red cristalina. En contraste, los cambios en los parámetros de red son más graduales en las series sustituidas con Sm y Nd, y se aproximan a los valores de la hexaferrita no sustituida (símbolos magenta). Los parámetros de red de la serie sustituida con Pr exhiben



un comportamiento similar a los de la serie con Gd, alcanzando un mínimo en x = 0.05. Por otro lado, en la serie de muestras sustituidas con lantano, los parámetros de celda muestran una marcada reducción en x = 0.025, seguida de un incremento para aproximarse a los valores de la hexaferrita no sustituida. Estos cambios en los parámetros de red están influenciados por los radios iónicos de las tierras raras y la estructura electrónica de los cationes trivalentes incorporados en la red cristalina.

Además, las complejas interacciones magnéticas y electrónicas entre los átomos también contribuyen a la variabilidad de los parámetros estructurales a medida que aumenta la cantidad de tierras raras sustituyentes en la estructura de la hexaferrita [68].

Otro aspecto crucial para considerar en la variación de los parámetros de red es la contracción de los lantánidos, que se refiere a la tendencia de los iones de tierras raras a reducir su tamaño a medida que aumenta el número atómico. Cuando lo iones de estroncio son sustituidos por iones de tierras raras más pequeños, la contracción de lantánidos puede ocasionar una contracción general en la estructura cristalina a medida que disminuye el tamaño de los iones sustituyentes. Por el contrario, cuando se sustituyen con iones de tierras raras de mayor tamaño, la contracción no es tan pronunciada y puede dar lugar a una expansión en la estructura cristalina [68].

La **Figura 11** ilustra la relación c/a de la hexaferrita de estroncio no sustituida (representada por los símbolos magenta) y el comportamiento de la hexaferrita cuando se sustituye con tierras raras. Mientras que la hexaferrita de estroncio presenta una relación c/a = 3.922, las hexaferritas sustituidas muestran relaciones c/a = 3.918 y 3.923, lo que sugiere que las muestras conservan la estructura tipo M a pesar de la incorporación de tierras raras [69]. No obstante, los cambios en los parámetros de red afectan las longitudes de superintercambio Fe^{3+} — O^{2-} — Fe^{3+} , lo que puede influir en propiedades físicas estrechamente relacionadas con la alta anisotropía magnetocristalina de estos compuestos [68, 70]. Además, también la **Figura 11** muestra la variación en la densidad cristalina estimada mediante el refinamiento Rietveld, en relación con la sustitución de tierras raras.





Figura 11. Variación de los parámetros de celda unitaria (a) y (c) en soluciones sólidas para x = 0.01, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1.

La **Figura 12** muestra las fracciones de ocupación de elementos de tierras raras en cada muestra, obtenidas mediante el método de refinamiento Rietveld. Para este análisis, se consideró que las tierras raras y el catión estroncio comparten el mismo sitio en la red cristalina, de acuerdo con la fórmula química $Sr_{1-x}Re_xFe_{12}O_{19}$. La fracción de ocupación de las tierras raras sustituyentes se refinó iterativamente hasta alcanzar la convergencia. Es importante destacar que los resultados coinciden notablemente con las fracciones de tierras raras incorporadas durante la síntesis de las hexaferritas. Los valores ponderados de las tierras raras utilizadas para la preparación de las muestras se detallaron en la **Tabla 4**.





Figura 12. Refinamiento Rietveld de la fracción de ocupación de tierras raras en hexaferritas de estroncio sustituidas.

La Figura 13 presenta los resultados del refinamiento Rietveld del tamaño de cristalito cuando la hexaferrita se sustituye parcialmente, al incrementar la proporción de tierras raras en un rango de 0.01 a 0.1, en comparación con la hexaferrita sin sustituir. Los resultados revelan que la incorporación de tierras raras ejerce influencia sobre el tamaño de los cristalitos. Específicamente, las sustituciones con neodimio, praseodimio y samario tienden a reducir el tamaño de los cristalitos en comparación con la hexaferrita no sustituida. Por otro lado, las sustituciones con gadolinio y lantano generalmente mantienen el tamaño de los cristalitos alrededor de los 90 nm en la mayoría de los casos, excepto cuando la proporción de gadolinio alcanza x = 0.1. En este sentido, el tamaño de cristalito disminuyó significativamente de 90 a 32 nm cuando la sustitución con gadolinio alcanzó x = 0.1. Además, la sustitución con neodimio en cuando x = 0.05 muestra una reducción considerable, alcanzando los 43 nm. Las demás muestras presentan tamaños de cristalitos entre 70 y 100 nm. Cabe destacar que todas las muestras fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones, así que las variaciones observadas se atribuyen al efecto de la incorporación de las tierras raras en la estructura cristalina. Esto implica que las distintas propiedades químicas y electrónicas de las tierras raras influyen en el proceso de formación de las hexaferritas. Además, los elementos de tierras



raras pueden provocar una disminución en el tamaño de los cristalitos debido al estrés generado dentro de las capas que contienen esos cationes [71].



Figura 13. Variación del tamaño de cristalitos en relación con el contenido de tierras raras sustituyentes.

3.1.1 Interacción de superintercambio

El análisis de las interacciones de superintercambio en la hexaferrita de estroncio es crucial para comprender y optimizar sus propiedades magnéticas. Las hexaferritas, debido a su estructura cristalina compleja y su capacidad para albergar diferentes elementos en sitios específicos, presentan una amplia gama de aplicaciones tecnológicas avanzadas.

Las interacciones de superintercambio mediadas por los ángulos y las longitudes de enlace, determinan la orientación y la magnitud de los momentos magnéticos, influyendo principalmente en parámetros críticos como la coercitividad y la anisotropía magnética. Por lo tanto, la incorporación de elementos de tierras raras en la red cristalina de la hexaferrita de estroncio y el subsecuente análisis de cómo estas sustituciones afectan las interacciones de superintercambio, es esencial para desarrollar materiales con propiedades específicas y mejoradas.



La **Figura 14** muestra una representación de la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio, destacando las posiciones de los cinco sitios de hierro y el sitio de estroncio, que se sustituye parcialmente en la red cristalina por tierras raras. Esta representación esquemática fue creada empleando el programa VESTA [72], utilizando los parámetros estructurales obtenidos a través del refinamiento Rietveld y detallados en la **Tabla 5**.



Figura 14. Representación cristalográfica de $Sr_{1-x}Re_xFe_{12}O_{19}$ generada con el programa VESTA.

Los resultados muestran que las longitudes de enlace Fe—O—Fe y sus ángulos correspondientes, responsables de las interacciones de superintercambio, se ven influenciados por la presencia de elementos de tierras raras (Ver **Tabla 6**) [73].



Influencia de las sustituciones en las interacciones de superintercambio

• Sustitución con Gd

Los ángulos Fe2—O3—Fe4 disminuyen con el aumento de la concentración de Gd, indicando una mayor distorsión en la red cristalina. Además, la presencia de Gd aumenta los ángulos Fe5—O2—Fe5, lo que sugiere una relajación en ciertas regiones de la estructura.

• Sustitución con Sm

Se observa una disminución inicial en los ángulos Fe5—O1—Fe5, seguida de una estabilización. Esto podría reflejar una acomodación inicial de la red cristalina al ion Sm antes de alcanzar una nueva estabilidad estructural. Sin embargo, los ángulos Fe4—O3—Fe4 tienden a aumentar, lo que puede ser indicativo de una tensión creciente en los sitios bipiramidales.

• Sustitución con Nd

La introducción de Nd provoca variaciones en los ángulos Fe2—O3—Fe4 y Fe5—O1—Fe5, reflejando una distorsión compleja en la estructura. Estas variaciones pueden estar relacionadas con el radio iónico y su efecto en la red.

• Sustitución con Pr

Los ángulos Fe2—O3—Fe4 y Fe5—O2—Fe5 muestran un aumento progresivo, indicando una expansión de la red cristalina en esas regiones. Las modificaciones en los ángulos Fe4—O3—Fe4 y Fe5—O4—Fe5 sugieren una influencia directa en la coordinación tetraédrica y bipiramidal.

• Sustitución con La

La presencia de La resulta en una disminución inicial seguida de un aumento en los ángulos Fe2—O3—Fe4 y Fe5—O2—Fe5, lo cual podría estar relacionado con las propiedades electrónicas y el radio iónico. Los ángulos Fe5—O1—Fe5 muestran fluctuaciones, reflejando posibles tensiones en los sitios de coordinación octaédrica.



Fracción molar	0.0	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1
	Ángulo	Ángulo	Ángulo	Ángulo	Ángulo	Ángulo
Enlaces	(°)	(°)	(°)	(°)	(°)	(°)
SrMGd						
Fe2-O3-Fe4	134.71	133.18	134.72	131.33	131.09	130.32
Fe3-O4-Fe5	121.19	121.11	121.51	121.28	121.46	123.34
Fe4-O3-Fe4	81.04	80.18	80.66	81.25	80.47	80.23
Fe5-O1-Fe5	96.20	98.07	97.78	99.02	98.12	98.07
Fe5-O2-Fe5	86.62	86.62	87.25	88.28	88.23	89.47
Fe5-O4-Fe5	89.81	89.71	90.24	90.52	90.72	91.89
SrMSm						
Fe2-O3-Fe4	134.71	132.74	133.49	133.73	138.77	135.25
Fe3-O4-Fe5	121.19	119.37	119.97	120.12	120.05	120.04
Fe4-O3-Fe4	81.04	81.07	82.26	81.88	82.20	82.51
Fe5-O1-Fe5	96.20	97.05	94.53	97.86	95.59	94.98
Fe5-O2-Fe5	86.62	86.68	86.50	87.94	89.74	89.91
Fe5-O4-Fe5	89.81	87.98	89.01	88.95	88.68	89.24
SrMNd						
Fe2-O3-Fe4	134.71	139.18	135.00	134.31	135.99	139.05
Fe3-O4-Fe5	121.19	120.31	120.02	120.67	119.92	120.40
Fe4-O3-Fe4	81.04	82.09	81.36	80.82	81.85	82.25
Fe5-O1-Fe5	96.20	95.70	97.58	90.30	96.28	97.09
Fe5-O2-Fe5	86.62	88.22	86.44	89.30	88.59	89.13
Fe5-O4-Fe5	89.81	90.20	90.20	90.75	89.72	90.73
SrMPr						
Fe2-O3-Fe4	134.71	135.17	134.49	135.59	134.96	138.24
Fe3-O4-Fe5	121.19	121.27	121.57	121.43	122.35	121.62
Fe4-O3-Fe4	81.04	81.76	82.20	82.18	81.66	81.71
Fe5-O1-Fe5	96.20	94.79	95.91	95.96	95.09	93.88
Fe5-O2-Fe5	86.62	87.95	87.78	88.25	89.13	88.96
Fe5-O4-Fe5	89.81	88.81	90.78	90.35	89.65	90.84
SrMLa						
Fe2-O3-Fe4	134.71	133.57	132.64	132.39	132.68	136.13
Fe3-O4-Fe5	121.19	121.56	121.65	121.32	121.37	121.40
Fe4-O3-Fe4	81.04	81.45	82.04	81.24	81.77	81.79
Fe5-O1-Fe5	96.20	98.28	98.10	97.68	96.58	95.91
Fe5-O2-Fe5	86.62	87.03	86.99	87.18	86.82	88.80
Fe5-O4-Fe5	89.81	90.19	90.64	89.99	90.14	90.62

Tabla 6. Ángulos de enlace determinados por refinamiento Rietveld y complementados con VESTA para loscationes de hierro en los sitios Fe1 (2a), Fe2 (2b), Fe3 (4f1), Fe4 (4f2), Fe5 (12k).



En general, estas sustituciones impactan principalmente en la coordinación trigonal de los cationes de hierro, provocando distorsiones significativas, mientras que la coordinación tetraédrica y octaédrica experimentan cierto grado de tensión debido a la ocupación parcial del sitio de estroncio por los elementos de tierras raras.

3.2 Espectroscopía de absorción infrarroja

En la **Figura 15** se muestran los espectros infrarrojos de la hexaferrita de estroncio y las hexaferritas sustituidas, obtenidas a temperatura ambiente en el rango de $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$. En el caso de la hexaferrita no sustituida (línea magenta discontinua), se observan tres bandas principales de absorción atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces metal – oxígeno. Dichos modos de vibración de elongación (vFe-O) corresponden a los sitios tetraédricos y octaédricos [74]. La banda de absorción en el rango de frecuencia de $400 - 450 \text{ cm}^{-1}$ (P1) corresponde a la vibración reticular de iones metálicos en sitios octaédricos. Por otro lado, las bandas de absorción en los rangos de $512 - 560 \text{ cm}^{-1}$ (P2) y de 560 a 620 cm⁻¹ (P3) están relacionadas con la vibración reticular de iones metálicos en sitios tetraédricos [75]. Esto es coherente, debido a que la longitud del enlace es mayor en sitios octaédricos y, por lo tanto, se observan en frecuencias más bajas en comparación con los sitios tetraédricos.

Asimismo, los espectros de absorción de la hexaferritas sustituidas muestran las mismas bandas de absorción que la hexaferrita no sustituida, lo que sugiere que la estructura tipo M se mantiene. No obstante, las vibraciones de estiramiento del enlace metal – oxígeno en los sitios tetraédricos se ven influenciadas por la incorporación de tierras raras [76]. En particular la banda ubicada en el rango de 560 a 620 cm⁻¹ exhibe un cambio hacia números de onda más bajos en las muestras sustituidas. Este comportamiento indica una red cristalina estresada debido a la incorporación de tierras raras, lo que modifica las longitudes de los enlaces Fe – O, principalmente en los sitios tetraédricos.

Finalmente, se plantea que, la sustitución de un catión con carga 2+ por uno más electropositivo, como Re³⁺, aumenta la diferencia de electronegatividades, lo que resulta en la formación de un dipolo más pronunciado y una mayor polaridad en los enlaces. Según la



teoría de la espectroscopía infrarroja, las transiciones vibracionales en moléculas con enlaces altamente polarizados tienden a ser más intensas en el espectro infrarrojo [77]. Por otro lado, si la nueva estructura posee un mayor carácter polar, las transiciones vibracionales serán diferentes a las de la hexaferrita sin sustituir. Además, la introducción de tierras raras en la estructura genera nuevas interacciones con los demás átomos, lo que provoca desplazamientos en ciertas bandas debido a cambios en la frecuencia de absorción, así como variaciones en la intensidad, como se explicó anteriormente.



Figura 15. Espectros infrarrojos de hexaferritas sustituidas en función del tipo y contenido de tierras rara en comparación con la hexaferrita no sustituida.

3.3 Espectroscopía Mössbauer

La técnica de espectroscopía Mössbauer de ⁵⁷Fe proporciona información sobre el entorno químico de los núcleos de hierro presentes en la estructura de la hexaferrita de estroncio. En este estudio, se exploraron los efectos de la incorporación de tierras raras en las interacciones hiperfinas, analizando los diferentes entornos nucleares y el comportamiento de los parámetros hiperfinos resultantes de las variaciones en la densidad electrónica entre los núcleos de hierro y los átomos adyacentes.



La **Figura 16** presenta los espectros Mössbauer de la hexaferrita de estroncio y las hexaferritas sustituidas con tierras raras, manteniendo una composición fija de $Sr_{0.95}Re_{0.05}Fe_{12}O_{19}$. Los espectros ajustados revelan una estructura compleja debido a la superposición de cinco sextetos, cada uno correspondiente a los diferentes sitios cristalográficos (12k, 4f₁, 4f₂, 2a y 2b) dentro de la red de hexaferrita [78].

La incorporación de cationes de tierras raras en la estructura cristalina de la hexaferrita induce distorsiones estructurales, así como interacciones magnéticas y electrónicas con la densidad electrónica cercana a los cationes de hierro. Estas interacciones alteran la simetría local y las interacciones hiperfinas [79, 80]



Figura 16. Espectros Mössbauer experimentales para la hexaferrita sin sustituir y las hexaferritas sustituidas con tierras raras.



La **Figura 17** muestra los espectros Mössbauer ajustados correspondientes a los diferentes sitios cristalográficos no equivalentes del hierro (12k, 4f₁, 4f₂, 2a, 2b). Los perfiles ajustados para los núcleos de hierro en las posiciones 12k y 2b presentan cambios mínimos, lo que sugiere una estabilidad relativa en sus entornos locales debido a la sustitución de tierras raras. No obstante, se observaron cambios más significativos en los sextetos 4f₁, 4f₂ y 2a. Estas variaciones están relacionadas con alteraciones en el entorno químico de los núcleos de hierro, derivadas principalmente de la incorporación de las tierras raras en la estructura. Específicamente, la interacción entre los cationes de hierro y las tierras raras provoca modificaciones en la distribución electrónica local que resultan en desplazamientos en los espectros [81]. Por otra parte, la sustitución con neodimio muestra un ensanchamiento considerable, lo que sugiere una fuerte interacción magnética del neodimio con los cationes de hierro.



Figura 17. Efecto de las tierras raras sobre los diferentes sitios de cationes de hierro en la estructura de la hexaferrita de estroncio.



El corrimiento isomérico (δ) proporciona información sobre la distribución de la carga electrónica alrededor de los núcleos atómicos, lo que puede reflejar cambios en la densidad local. Por otro lado, el momento cuadripolar eléctrico (ϵ) surge de la alineación de núcleos no esféricos en un campo eléctrico no homogéneo, generado por la distribución asimétrica de carga de los electrones circundantes. En cuanto al momento magnético hiperfino (*H*), este se origina de la interacción entre el momento magnético nuclear y los campos magnéticos locales cerca del núcleo, brindando información sobre la estructura magnética y la distribución de los momentos magnéticos en el material. Por último, el ancho de línea (Γ) se relaciona con la distribución de energías de transición entre niveles de energía nuclear, lo que brinda información sobre las transiciones nucleares y sugiere el número de contribuciones presentes [82, 54]. En este contexto, los parámetros hiperfinos obtenidos para la hexaferrita de estroncio no sustituida establecen una referencia para evaluar los efectos de los elementos de tierras raras sustituyentes en la hexaferrita de estroncio.

En la **Tabla 7** se presentan los parámetros hiperfinos para la hexaferrita de estroncio sin sustituir y las hexaferritas sustituidas con tierras raras. El corrimiento isomérico de SrM varía entre 0.3827 y 0.2111 mm/s, lo que sugiere la presencia de hierro en su estado de oxidación Fe^{3+} . Este comportamiento se refleja de manera similar en los valores de (δ) para las hexaferritas sustituidas. El momento cuadripolar eléctrico obtenido para las hexaferritas sustituidas coincide estrechamente con los valores observados en la SrM. Cuando los elementos de tierras raras se incorporan como sustituyentes en la red cristalina de la hexaferrita de estroncio, el momento cuadripolar eléctrico de los sitios 12k, 4f₁ y 2b de los cationes de hierro, experimentan cambios mínimos. No obstante, se aprecia una leve modificación en la simetría electrónica local alrededor de los sitios 4f₂ y 2a, posiblemente atribuible a las propiedades electrónicas y magnéticas características de las tierras raras.



Sitio	Muestra	δ (mm/s)	ε (mm/s)	H (T)	Γ (mm/s)
	SrM	0.3504 (14)	0.1980 (14)	40.948 (96)	0.3210 (21)
	SrMGd	0.3477 (13)	0.1972 (13)	40.818 (89)	0.3278 (20)
1.21₂↑	SrMSm	0.3526 (13)	0.1983 (13)	40.871 (86)	0.336 (87)
12K	SrMNd	0.3665 (32)	0.2010 (36)	41.132 (25)	0.7400 (58)
	SrMPr	0.3460 (22)	0.1920 (22)	40.900 (15)	0.3290 (34)
	SrMLa	0.3500 (21)	0.1963 (21)	40.812 (14)	0.3480 (32)
	SrM	0.2111 (89)	0.0493 (50)	49.749 (69)	0.2000 (31)
	SrMGd	0.2400 (0)	0.0234 (86)	48.620 (57)	0.2400 (20)
	SrMSm	0.2577 (64)	0.0844 (62)	48.380 (58)	0.3120 (13)
$4t_1\downarrow$	SrMNd	0.2110 (12)	0.1370 (12)	49.290 (14)	0.5120 (26)
	SrMPr	0.2000 (0)	0.0750 (13)	48.690 (11)	0.3100 (24)
	SrMLa	0.2680 (87)	0.0877 (93)	48.440 (12)	0.3260 (18)
	SrM	0.3827 (90)	0.0513 (67)	49.851 (58)	0.2200 (0)
	SrMGd	0.3389 (74)	0.0238 (72)	50.159 (65)	0.3240 (16)
$4f_2 \downarrow$	SrMSm	0.3095 (67)	-0.0353 (80)	50.791 (69)	0.2180 (12)
	SrMNd	0.3578 (92)	0.2130 (20)	51.729 (97)	0.3880 (21)
	SrMPr	0.3220 (14)	-0.0190 (17)	50.660 (13)	0.3160 (29)
	SrMLa	0.2740 (16)	-0.0430 (21)	50.420 (15)	0.3320 (26)
	SrM	0.2447 (73)	0.0974 (68)	48.377 (87)	0.2740 (13)
	SrMGd	0.2655 (65)	0.1503 (76)	48.650 (55)	0.2314 (87)
0 _^	SrMSm	0.2630 (86)	0.0793 (82)	49.240 (78)	0.2820 (13)
Za	SrMNd	0.3270 (13)	-0.0370 (14)	47.780 (11)	0.3180 (28)
	SrMPr	0.3290 (19)	0.0940 (92)	48.650 (93)	0.2360 (33)
	SrMLa	0.2940 (22)	0.1970 (33)	50.260 (23)	0.2900 (51)
2b↑	SrM	0.2720 (11)	1.1020 (10)	40.489 (70)	0.2720 (15)
	SrMGd	0.2751 (95)	1.0945 (93)	40.430 (62)	0.2600 (13)
	SrMSm	0.2826 (91)	1.1023 (89)	40.449 (59)	0.3090 (0)
	SrMNd	0.3710 (18)	0.9380 (17)	38.670 (12)	0.3060 (26)
	SrMPr	0.2710 (16)	1.0860 (16)	40.400 (11)	0.2680 (21)
	SrMLa	0.2690 (16)	1.1080 (15)	40.450 (10)	0.2740 (21)

 Tabla 7. Parámetros hiperfinos para la hexaferrita de estroncio y las hexaferritas sustituidas.



Ahora, al comparar el campo magnético hiperfino en los núcleos de hierro de la hexaferrita sin sustituir con las hexaferritas sustituidas, se observan cambios significativos. En particular, se registra una disminución en el sitio $4f_1\downarrow$, mientras que en los sitios $4f_2\downarrow$ y $2a\uparrow$ se observa un aumento. En contraste, el campo magnético hiperfino permanece relativamente constante en los sitios $12k\uparrow$ y $2b\uparrow$. Estos resultados indican una perturbación significativa debido a la presencia de tierras raras en la SrM. Se sugiere que las tierras raras, con sus diversos momentos magnéticos y estructuras electrónicas podrían influir en las interacciones magnéticas de los cationes de hierro, específicamente en los sitios $4f_1\downarrow$, $4f_2\downarrow$, y 2a.

Por otro lado, la hexaferrita sustituida con neodimio (SrMNd) presenta un comportamiento peculiar en comparación con las hexaferritas sustituidas con Gd, Sm, Pr y La. Se observa un aumento en el corrimiento isomérico en los sitios 12k, $4f_2$ y 2b, lo que sugiere una disminución en la densidad electrónica alrededor de los núcleos adsorbentes [83]. Por otro lado, se evidencian mayores asimetrías electrónicas en el momento cuadripolar eléctrico en los sitios $4f_2$ y 2b. Además, se aprecia una marcada influencia del momento magnético hiperfino en los sitios $4f_2$ y 2b. Este comportamiento indica una interacción magnética intensa, posiblemente entre el neodimio y los cationes de hierro en los sitios antes mencionados. Esta interacción magnética se manifiesta también en el ensanchamiento del espectro Mössbauer de la muestra SrMNd, como se muestra en la **Figura 16**.

Asimismo, el incremento en el ancho de línea (Γ) observado en la hexaferrita sustituida con neodimio, especialmente en los sitios 12k y 4f₁, está estrechamente relacionado con una reducción en la dispersión del tamaño de los cristalitos [7]. Estos resultados concuerdan con lo obtenido a partir del análisis Rietveld (**Tabla 5**).

3.4 Magnetometría de muestra vibrante

Se investigaron las características magnéticas de la hexaferrita de estroncio mediante la sustitución de tierras raras (Gd, Sm, Nd, Pr y La), según la fórmula química $Sr_{1-x}Re_xFe_{12}O_{19}$, con valores de x en el rango de 0.025 y 0.1. Como se explicó anteriormente, la solubilidad de las tierras raras en la hexaferrita de estroncio y las características estructurales se analizaron a



detalle, confirmando la exitosa incorporación de Re en la estructura cristalina en concentraciones inferiores a x = 0.1.

La **Figura 18** presenta las curvas de magnetización obtenidas para las hexaferritas sustituidas. Las curvas de histéresis sugieren que la adición de pequeñas cantidades de Re, mejora el rendimiento magnético de la hexaferrita de estroncio. No obstante, a medida que el contenido de Re se aproxima a x = 0.1, las curvas de magnetización se vuelven menos pronunciadas, indicando el límite de solubilidad de las tierras raras en la estructura. Además, el comportamiento de la curva inicial de magnetización de las muestras sustituidas sugiere una alteración en el mecanismo de magnetización en comparación con la hexaferrita sin sustituir (curva magenta discontinua). Esta alteración podría relacionarse con una reducción en el tamaño de las partículas inducida por la sustitución de tierras raras. Sin embargo, a mayores concentraciones de Re, este comportamiento se invierte, sugiriendo un posible crecimiento de las partículas.



Figura 18. Curvas de magnetización para hexaferritas sustituidas en función de Re, cuando x = 0.0, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1.



Los valores de los parámetros magnéticos, tales como la magnetización en el campo máximo aplicado ($M(H_{máx})$), magnetización remanente (M_r) y el campo coercitivo (H_c), fueron obtenidos directamente de las curvas de histéresis (**Figura 18**). Sin embargo, dado que la magnetización en el campo máximo aplicado no alcanza la saturación a 15 kOe, se determinó la magnetización de saturación (M_s) utilizando el enfoque basado en la ley de aproximación a la saturación, de acuerdo con la **Ecuación (3)** [84].

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi$$
(3)

Donde (M_s) representa la magnetización de saturación, H es la diferencia entre el campo aplicado y el campo desmagnetizante y χ indica la magnetización del dominio espontáneo. Mientras tanto, las constantes A y B, están relacionadas con las distorsiones de la red y la anisotropía cristalina, pero se consideran un efecto insignificante debido a la relación lineal entre M(H) y H. Por lo tanto, la magnetización de saturación se determinó mediante la intersección de líneas rectas en el gráfico de M vs 1/H² [62, 85].

En el campo del magnetismo, un parámetro fundamental para caracterizar los materiales magnéticos duros es el producto energético máximo, comúnmente conocido como $(BH)_{max}$. Este valor representa la capacidad máxima de un material para almacenar energía en forma de campo magnético, lo que lo convierte en una métrica esencial para evaluar el rendimiento de imanes permanentes y otros dispositivos magnéticos [65]. Para poder obtener el $(BH)_{max}$ de las hexaferritas sintetizadas, se representaron las curvas de histéresis (normal) expresada en términos de inducción magnética frente al campo magnético aplicado (B vs H) a partir de los datos de magnetización y campo aplicado (M vs H), para lo cual se empleó la **Ecuación (4)**:

$$B = H + 4\pi M \tag{4}$$



A continuación, en la **Tabla 8**, se presentan los valores de los parámetros magnéticos obtenidos, como la magnetización de saturación (M_s), magnetización de remanencia (M_r), coercitividad magnética (H_c) y producto energético máximo (BH)_{max}.

Muestra	M _s (emu/g)	<i>M</i> _r (emu/g)	H _c (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
SrM	72.73	33.45	2.00	0.6680
SrMGd _{0.025}	73.97	33.73	5.07	1.0051
SrMGd _{0.05}	69.86	31.67	5.35	0.9004
SrMGd _{0.075}	67.25	30.39	5.45	0.8309
$SrMGd_{0.1}$	67.46	30.85	3.13	0.7627
SrMSm _{0.025}	76.50	34.46	5.38	1.0323
SrMSm _{0.05}	71.56	32.36	5.32	0.9174
SrMSm _{0.075}	69.90	31.62	5.58	0.8800
SrMSm _{0.1}	68.71	31.56	3.84	0.8068
SrMNd _{0.025}	73.74	33.86	4.33	0.9767
SrMNd _{0.05}	70.05	32.32	3.86	0.8791
SrMNd _{0.075}	75.17	34.95	3.81	1.0330
SrMNd _{0.1}	74.37	34.05	2.80	0.7966
SrMPr _{0.025}	77.35	35.35	5.46	1.0861
SrMPr _{0.05}	70.52	32.19	5.34	0.9166
SrMPr _{0.075}	73.36	33.38	5.35	0.9844
SrMPr _{0.1}	75.73	34.53	3.12	0.8246
SrMLa _{0.025}	71.72	32.50	5.09	0.9406
SrMLa _{0.05}	72.10	32.53	4.63	0.9217
SrMLa _{0.075}	66.31	29.87	4.53	0.7840
SrMLa _{0.1}	74.25	34.09	1.96	0.6801

Tabla 8. Parámetros magnéticos de las hexaferritas sintetizadas en función de la cantidad y tipo de tierra rara.

En la caracterización de los materiales magnéticos, se analizó detenidamente el efecto de las sustituciones de tierras raras (Re) sobre el producto de energía máximo. La **Figura 19** muestra una representación gráfica de los resultados, donde se aprecia una mejora notable en



 $(BH)_{\text{max}}$ cuando se incorporan las tierras raras en la estructura en comparación con la hexaferrita sin sustituir. Se observó que las muestras con menor proporción de tierra rara presentaron los valores más elevados de $(BH)_{\text{max}}$, indicando una mayor capacidad para almacenar energía.



Figura 19. Representación del producto de energía máximo para las hexaferritas sintetizadas en función de la proporción y tipo de tierra rara.

En la **Figura 20** se presentan los resultados obtenidos al analizar las propiedades magnéticas clave de las hexaferritas sustituidas con tierras raras, en proporciones de x desde 0.025 hasta 0.1, sintetizadas bajo las mismas condiciones. Específicamente se estudiaron las variaciones en M_s , M_r , H_c y $(BH)_{max}$ tomando como referencia los valores correspondientes de la hexaferrita sin sustituir (cuadros color magenta).

Se observó que las muestras sustituidas con gadolinio y samario exhibieron un comportamiento magnético similar, con un ligero mejor desempeño para el caso del samario. Por otro lado, las sustituciones con praseodimio y neodimio mostraron características comparables en todas las composiciones estudiadas, aunque la incorporación de praseodimio condujo a campos coercitivos más elevados. En cuanto a las muestras con lantano, si bien se



evidenció una disminución en el campo coercitivo al aumentar el contenido de este, mantuvieron valores relativamente altos de magnetización remanente y de saturación.



Figura 20. Representación de los parámetros magnéticos de las hexaferritas sustituidas en función de la proporción y tipo de sustituyente.

Cabe destacar que, para la proporción de x = 0.025, la hexaferrita sustituida con praseodimio presentó el valor más alto de $(BH)_{max}$, mientras que la muestra con lantano registró el valor más bajo de este parámetro de mérito. No obstante, se observó una tendencia general de disminución en el producto de energía a medida que se incrementaba la sustitución de tierras en las hexaferritas.

Las propiedades magnéticas de las muestras sustituidas con la mayoría de las tierras raras exhibieron una disminución constante, aquellas que contenían neodimio y praseodimio mostraron un comportamiento particular. En estas muestras, se observaron valores mejorados de magnetización de saturación (M_s) y magnetización remanente (M_r) en la proporción de x = 0.075, lo que condujo a un aumento en los productos de energía máxima correspondientes. Sin embargo, al incrementar aún más el contenido de estos elementos de tierras raras hasta un valor de x = 0.1, se registraron los valores mínimos del producto energético (BH)_{max}.

En términos generales, los resultados obtenidos indican que la sustitución con los elementos de tierras raras; Gd, Sm, Nd, Pr y La en hexaferritas de estroncio mejora el producto energético. Este comportamiento puede atribuirse a diversos factores, tales como la



solubilidad de las tierras raras en la estructura, lo que promueve deformaciones en la red cristalina, variaciones en la anisotropía magnetocristalina y cambios en la interacción de superintercambio.

Además, como parte del análisis de las propiedades magnéticas de las hexaferritas sintetizadas, se examinaron las curvas dM/dH, obtenidas a partir de la derivada del brazo desmagnetizante de las curvas de histéresis (M vs H). Estas curvas, graficadas en función del campo magnético aplicado, brindan información importante sobre la distribución del campo de conmutación (SFD, por sus siglas en inglés). Estas curvas representan la uniformidad del proceso de inversión magnética dentro del sistema analizado [86-88].



Figura 21. Curvas dM/dH obtenidas a partir del brazo desmagnetizante para las hexaferritas sustituidas, cuando $0.025 \le x \le 0.1$.

Como se observa en la **Figura 21**, las curvas dM/dH exhiben un único pico ancho, cuyos centros se encuentran ligeramente desplazados hacia campos magnéticos más elevados en comparación con el campo coercitivo (H_c). Este comportamiento, sugiere que la inversión de la magnetización ocurre gradualmente en presencia de un campo magnetoestático, lo que conduce a un ensanchamiento de las curvas dM/dH. Además, se aprecia una asimetría en las curvas, particularmente notable a concentraciones más altas de las tierras raras. Esta asimetría indica una falta de acoplamiento entre las partículas magnéticas, posiblemente atribuible a



variaciones en el tamaño de las partículas y las interacciones magnéticas presentes en el sistema [89].

En el análisis de las curvas dM/dH, se estudió la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés), el cual constituye un indicador del campo de interacción entre partículas magnéticas. Este parámetro brinda información sobre la uniformidad en la distribución de tamaños de las partículas como se muestra en la **Figura 22** [90, 91].



Figura 22. Anchura a media altura (FWHM) de las curvas dM/dH para las hexaferritas sintetizadas.

Los resultados obtenidos revelan que, a partir de la hexaferrita sin sustituir, la incorporación de elementos de tierras raras (Re), conduce a un incremento en el campo de interacción. Cabe destacar que este efecto se acentúa a medida que aumenta la proporción de Re en la composición de la hexaferrita. Un caso particularmente notable es el observado con la sustitución de praseodimio (SrMPr), donde se registra un aumento significativo del campo de interacción, comparado con los incrementos más moderados para las sustituciones con lantano y samario. Por otra parte, la sustitución con gadolinio exhibe un comportamiento atípico, mostrando una disminución del FWHM en x = 0.05, lo cual podría indicar una mayor uniformidad en la distribución de tamaños de partícula. En consecuencia, estos resultados sugieren que la incorporación de tierras raras en la estructura de la hexaferrita de estroncio



conduce a una mejora general en el campo de interacción en comparación con la hexaferrita sin sustituir, lo que podría tener implicaciones en las propiedades magnéticas finales de estos materiales.

Por otro lado, se estudió el impacto de la sustitución con tierras raras en la relación entre magnetización y temperatura mediante el análisis de las curvas de enfriamiento en campo cero (ZFC, por sus siglas en inglés) y enfriamiento en campo (FC, por sus siglas en inglés). La **Figura 23** presenta las curvas de magnetización ZFC-FC para las hexaferritas sustituidas con tierras raras, así como la hexaferrita sin sustituir (curvas discontinuas). Las curvas ZFC se obtuvieron enfriando las muestras desde la temperatura ambiente, hasta temperaturas más bajas sin la presencia de un campo magnético y luego registrando la magnetización mientras se aumentaba la temperatura bajo un campo aplicado. En contraste, las curvas FC se obtuvieron enfriando las muestras bajo un campo constante de 100 Oe.



Figura 23. Curvas de enfriamiento a campo cero (ZFC) y enfriamiento de campo (FC) de las hexaferritas sintetizadas.

En general, la intensidad de magnetización de las curvas FC (línea roja) es superior a la de las curvas ZFC (línea negra). Este fenómeno se debe a un efecto de fijación de la pared de dominio en la estructura hexagonal tipo magnetoplumbita. Se ha reportado que la



magnetización muestra dos comportamientos en las curvas (M-T): i) una disminución típica en M_s debido a las agitaciones térmicas en el sistema, ii) un ligero incremento como resultado de la eliminación de la fijación de la pared de dominio, lo que elimina la restricción en la orientación del momento y permite respuestas de giro más fáciles respecto al campo magnético. En consecuencia, las curvas de magnetización FC se ubican por encima de las curvas ZFC debido a la fijación de los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado durante el proceso de enfriamiento [23, 92].

Las diferentes sustituciones con tierras raras afectan de manera notable la magnitud de los momentos magnéticos y el comportamiento de las curvas ZFC-FC. En este sentido, las ramas FC de las muestras sustituidas con Gd, Sm, Pr y La, en el rango de $0.025 \le x \le 0.075$, muestran momentos magnéticos elevados, con las ramas ZFC siguiendo de cerca a las FC. Las curvas ZFC presentan un pico a temperaturas bajas, indicando una transición magnética entre 20 y 50K. No obstante, cuando x = 0.1, este comportamiento disminuye y las curvas ZFC exhiben una magnetización más baja en comparación con la FC, alcanzando un pico alrededor de 100K. Se observó un comportamiento similar en la hexaferrita sin sustituir (líneas discontinuas).

En cambio, la sustitución con neodimio resulta en un menor momento magnético y una disminución más rápida de las curvas ZFC. El comportamiento de las curvas ZFC-FC se ve afectado por diversos factores específicos de las muestras; sin embargo, el campo de interacción y el cambio a un régimen de monodominios se destacan como uno de los parámetros clave que determinan las características de estas curvas [93, 94].

Aunque se sabe que el campo de interacción es uno de los parámetros determinantes del comportamiento de estas curvas, la **Tabla 9**, presenta la temperatura de bloqueo (T_B) y la temperatura de irreversibilidad (T_{irr}), factores clave en este tipo de análisis. Estas temperaturas se obtuvieron a partir de las curvas ZFC-FC y proporcionan información sobre las transiciones de fase magnética y la dinámica de los momentos magnéticos. La T_B está relacionada con la transición de un estado magnético desbloqueado (superparamagnético) a un estado magnético bloqueado (ferromagnético o ferrimagnético) [95]. Por otro lado, la T_{irr} representa la



temperatura por encima de la cual las curvas de magnetización en calentamiento (FC) y enfriamiento (ZFC) comienzan a divergir.

Muestra	$T_{B}\left(\mathbf{K}\right)$	M(emu/g)	T _{irr} (K)	M(emu/g)
SrM	103.0887	1.4068	295.4719	1.2965
SrMGd _{0.025}	9.9999	8.4090	71.4391	8.2618
SrMGd _{0.05}	18.4415	12.3900	56.1053	12.3247
SrMGd _{0.075}	9.9996	12.4160	70.6256	12.2134
$SrMGd_{0.1}$	53.9650	1.4118	289.9712	1.0979
SrMSm _{0.025}	11.6536	12.8311	0	0
SrMSm _{0.05}	10.1112	13.2420	65.3692	13.1017
SrMSm _{0.075}	11.3298	15.8458	0	0
SrMSm _{0.1}	18.4476	1.7167	281.4395	1.3356
SrMNd _{0.025}	51.5274	2.5566	186.2749	2.2521
SrMNd _{0.05}	213.7370	0.1597	298.2097	0.1553
SrMNd _{0.075}	160.4662	0.2353	296.5710	0.2174
SrMNd _{0.1}	78.6947	1.2445	291.7593	1.0362
SrMPr _{0.025}	11.1301	16.2353	0	0
SrMPr _{0.05}	10.1129	10.6040	69.4352	10.4686
SrMPr _{0.075}	10.0002	9.7626	65.3843	9.6616
SrMPr _{0.1}	62.5066	1.9563	276.53.98	1.5858
SrMLa _{0.025}	9.9999	10.6034	66.4612	10.4575
SrMLa _{0.05}	10.0000	6.0859	77.2762	5.9643
SrMLa _{0.075}	9.9998	43742	87.1469	4.2596
SrMLa _{0.1}	194.6026	0.6564	298.7511	0.6404

 Tabla 9. Temperatura de bloqueo e irreversibilidad de las hexaferritas sintetizadas.

3.5 Microscopía electrónica de barrido

En la investigación realizada, se llevó a cabo un análisis microestructural detallado con el objetivo de explorar los aspectos morfológicos y evaluar la influencia de los aglomerados, principalmente, en el comportamiento magnético de las hexaferritas. La **Figura 24**, presenta las micrografías obtenidas de la hexaferrita de estroncio sin sustituir, las cuales revelan



partículas multidominio con bordes redondeados y una amplia distribución de tamaños que abarca desde ≈ 100 nm hasta 1.5 µm. Estas partículas exhiben cierta uniformidad en forma y tamaño, con una tendencia a formar aglomerados. Estas características microestructurales contribuyen al bajo campo coercitivo observado en la hexaferrita de estroncio no sustituida. Cabe destacar que el método de síntesis y la temperatura de sinterización desempeñan un papel crucial en las características microestructurales de las hexaferritas. Asimismo, la incorporación de los elementos sustituyentes puede influir en las características morfológicas de la SrM lo cual puede tener implicaciones en sus propiedades magnéticas.



Figura 24. Micrografías MEB de la hexaferrita de estroncio sin sustituir.

En la **Figura 25** y **26**, se presentan las micrografías de MEB de las hexaferritas sustituidas con tierras raras para dos proporciones de Re (x = 0.05 y 0.1). En este estudio, se evaluó el efecto de cada elemento de tierra rara sobre las características microestructurales de la hexaferrita de estroncio. Se emplearon magnificaciones de x20,000 y x5,000 con el objetivo de comparar las muestras con diferentes contenidos de tierras raras. Se observó una tendencia a aumentar el tamaño de partícula a medida que se incrementa el contenido de tierras raras. Por otro lado, la aglomeración de partículas está relacionada con el mecanismo de crecimiento de nanopartículas a partir de las sales precursoras empleadas en el método de Pechini, seguido de la fusión durante la cristalización de la fase M a altas temperaturas de sinterización. Si bien, la temperatura de sinterización puede influir en el tamaño de partícula, en este estudio se mantuvo constante para potencializar el efecto de las tierras raras. Por lo tanto, se determinó que el tipo de tierra rara y la proporción de sustitución afecta el crecimiento de las partículas.





Figura 25. Micrografías MEB de las hexaferritas de estroncio sustituidas con Gd, Sm y Nd, cuando x = 0.05 y 0.1.




Figura 26. Micrografías MEB de las hexaferritas de estroncio sustituidas con Pr y La, cuando x = 0.05 y 0.1.

Las hexaferritas sustituidas en comparación con la hexaferrita sin sustituir muestran una disminución significativa en el tamaño de las partículas al utilizar una baja proporción de cualquier tierra rara como sustituyente (x = 0.05). Sin embargo, se observan variaciones dependiendo del lantánido específico empleado. Por ejemplo, la sustitución con lantano parece mantener tamaños de partícula más pequeños, mientras que la sustitución con gadolinio favorece partículas más grandes. La **Figura 27** muestra la variación del tamaño promedio de



partículas en función de los elementos de tierras raras (Gd, Sm, Nd, Pr y La) con números atómicos crecientes (57-64) utilizados como sustituyentes en proporciones de x= 0.05 y 0.1. Los datos revelan una relación lineal, sugiriendo una proporcionalidad directa entre el tamaño de las partículas y el número atómico de las tierras raras incorporadas.

No obstante, los tamaños de partícula más pequeños observados en las muestras con bajas cantidades de tierras raras contribuyen a altos campos coercitivos observados en las curvas de histéresis de la **Figura 18**. En contraste, al aumentar la cantidad de tierras raras en la hexaferrita, se observa un crecimiento significativo en el tamaño de las partículas. Las muestras con x = 0.1 presentan un tamaño de partícula casi el doble en comparación con aquellas con x = 0.05, lo que resulta en un incremento de los efectos desmagnetizantes y una disminución del rendimiento magnético a medida que aumenta la cantidad de tierras raras en la hexaferrita de estroncio.



Figura 27. Tamaños de partícula promedio derivados de las micrografías con respecto al número atómico de los elementos sustituyentes (Re).



La presencia de aglomerados tiene un impacto significativo en las propiedades magnéticas de la hexaferrita de estroncio, con respecto a las partículas individuales. Esto se debe a que surgen efectos de interacción magnetostática y acoplamiento magnético que dan como resultado una disminución de su rendimiento magnético. Por otro lado, el tamaño de partícula influye en la respuesta magnética del material, ya que se observa que la hexaferrita de estroncio sin sustituir tiene en promedio un tamaño de partícula de 1.5 micras. Lo cual las ubica en el régimen de multidominio magnético. Al sustituir la hexaferrita con tierras raras, se observó una disminución del tamaño de partícula por debajo de 300 nm, lo cual sugiere que dichas partículas se encontrarían en el régimen de monodominios magnéticos. Sin embargo, el tamaño de partícula se incrementa al aumentar el contenido de tierras raras, con lo que se reestablece el régimen multidominio, particularmente en las muestras con x = 0.1. Estos resultados son consistentes con la caracterización de las propiedades de histéresis magnética, en donde las partículas que se encuentran en el régimen monodominio exhiben una mejora en sus propiedades magnéticas, en tanto que las partículas multidominio son afectadas por efectos desmagnetizantes que surgen entre los diferentes dominios magnéticos.



CONCLUSIONES

La síntesis de hexaferritas Sr_{1-x}Re_xFe₁₂O₁₉, donde Re representa Gd, Sm, Nd, Pr y La con valores de x (0.00, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1), se logró satisfactoriamente mediante el método sol-gel de Pechini. Las hexaferritas parcialmente sustituidas exhibieron una fase predominante de tipo M, lo que indica una solubilidad limitada de las tierras raras en la estructura. La sustitución de Sr²⁺ por Re³⁺ provocó la reducción de los parámetros estructurales, manifestándose en la contracción de la red hexagonal y modificaciones en las distancias y ángulos de enlace. Esto indicó una distorsión en la estructura cristalina, afectando el tamaño de los cristalitos y la densidad cristalina estimada mediante el refinamiento Rietveld. Las vibraciones de estiramiento del enlace metal-oxígeno en sitios tetraédricos indicaron cambios en las interacciones químicas como resultado de la incorporación de elementos de tierras raras. A través de la Espectroscopía Mössbauer, se detectaron alteraciones en los parámetros hiperfinos de los sitios 4f1, 4f2 y 2a, señalando modificaciones en el entorno químico de los núcleos de hierro. Estas variaciones se atribuyeron a las interacciones electrónicas y magnéticas provocadas por la sustitución con tierras raras. La caracterización magnética evidenció que las hexaferritas sustituidas con samario y praseodimio produjeron los valores de magnetización de saturación más altos (> 76 emu/g), mientras que las sustituciones con gadolinio, samario y praseodimio condujeron a campos coercitivos máximos superiores a 5 kOe, particularmente evidentes con un contenido de Re (x = 0.025). Sin embargo, el aumento del contenido de Re resultó en una disminución del producto energético máximo (BH)max entre un 17% y un 28%, atribuido a fuertes efectos desmagnetizantes, factores estructurales y la solubilidad limitada de las tierras raras. El análisis microestructural



evidenció una reducción en el tamaño de las partículas en niveles más bajos de sustitución de Re, pero un aumento notable en proporciones más altas. La sustitución de tierras raras en niveles bajos en la hexaferrita de estroncio condujo a la producción de partículas pequeñas (< 300 nm) y uniformes con un régimen de monodominio, además de una mejora en las propiedades magnéticas.



REFERENCIAS

[1] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, G. W. van Oosterhout, Hexagonal Iron-Oxide Compounds as Permanent-Magnet Materials, Phys. Rev. 86 (1952) 424.
<u>https://doi.org/10.1103/PhysRev.86.424.2</u>

[2] C. Tejera Centeno, S. Gallego, J. I. Cerdá, An ab initio study of the magnetic properties of strontium hexaferrite, Sci. Rep. 11 (2021) 1-12. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-021-81028-7</u>

[3] A. Hashhash, A. Hassen, W. S. Baleidy, H. S. Refai, Impact of rare-earth ions on the physical properties of hexaferrites $Ba_{0.5}Sr_{0.5}RE_{0.6}Fe_{11.4}O_{19}$, (RE = La, Yb, Sm, Gd, Er, Eu, and Dy), J. Alloys Compd. 873 (2021) 159812. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159812</u>

[4] Z. Chen, V. G. Harris, Ferrite film growth on semiconductor substrates towards microwave and millimeter wave integrated circuits, J. Appl. Phys. 112 (2012) 8. https://doi.org/10.1063/1.4739219

[5] M. Khojaste khoo, P. Kameli, Structure and Magnetization of Strontium Hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, Front. Mater. 8 (2021) 717251. https://doi.org/10.3389/fmats.2021.717251

[6] V. G. Harris, Societal Benefits of Ferrites, Modern Ferrites 1 (2022) 9–20. https://doi.org/10.1002/9781118971499.ch2

[7] M. A. Almessiere, Y. Slimani, H. Güngüneş, A. D. Korkmaz, A. Baykal, A. V. Trukhanov,
G. Yasin, SrCo_xZr_xFe_{12-2x}O₁₉ and SrNi_xZr_xFe_{12-2x}O₁₉ hexaferrites: A Comparison Study of



AC Susceptibility, FC-ZFC and hyperfine interactions, J. Alloys Compd. 66 (2020) 596-605. https://doi.org/10.1016/j.cjph.2020.05.012

[8] H. Nikmanesh, S. Hoghoghifard, B. Hadi-Sichani, Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure, J. Alloys Compd. 775 (2019) 1101-1108. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.051

[9] V. Chlan, K. Kouřil, K. Uličná, H. Štěpánková, J. Töpfer, D. Seifert, Charge localization and magnetocrystalline anisotropy in La, Pr, and Nd substituted Sr hexaferrites, Phys. Rev. B 92 (2015) 125125. <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.125125</u>

[10] D. L. Kunwar, D. Neupane, J. N. Dahal, S. R. Mishra, Structural, Magnetic, and Electrical Properties of RE Doped $Sr_{0.82}RE_{0.1}8Fe_{12-x}Al_xO_{19}$ (RE = Gd, Pr, Sm) Compound, AMPC 9 (2019) 175-198. <u>https://doi.org/10.4236/ampc.2019.99014</u>

[11] M. Elansary, M. Belaiche, C. Ahmani Ferdi, E. Iffer, I. Bsoul, New nanosized Gd–Ho– Sm doped M-type strontium hexaferrite for water treatment application: experimental and theoretical investigations, RSC Adv. 10 (2020) 25239-25259. https://doi.org/10.1039/D0RA04722H

[12] A. M. Semaida, M. A. Darwish, M. M. Salem, D. Zhou, T. I. Zubar, S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, V. P. Menushenkov, A. G. Savchenko, Impact of Nd³⁺ Substitutions on the Structure and Magnetic Properties of Nanostructured SrFe₁₂O₁₉ Hexaferrite, Nanomater. 12 (2022) 3452. <u>https://doi.org/10.3390/nano12193452</u>

[13] C. de Julián Fernández, C. Sangregorio, J. de la Figuera, B. Belec, D. Makovec, A. Quesada, Progress and prospects of hard hexaferrites for permanent magnet applications, J. Phys. D Appl. Phys. 54 (2021) 153001. <u>https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd272</u>

[14] M. Pardavi-Horvath, Microwave applications of soft ferrites, J. Magn. Magn. Mater, 215–216 (2000) 171–183. <u>https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00106-2</u>

[15] M. N. Akhtar, H. A. Siddiqa, M. S. Nazir, M. A. Khan, Preparations and tailoring of structural, magnetic properties of rare earths (REs) doped nanoferrites for microwave high



frequency applications, Ceram Int, 46 (2020) 26521–26529. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.118

[16] R. Grössinger, M. Küpferling, J. C. T. Blanco, G. Wiesinger, M. Müller, G. Hilscher, M. W. Pieper, J. F. Wang, I. R. Harris, Rare Earth Substitutions in M-Type Ferrites, IEEE Trans. Magn. 39 (2003) 2911 - 2913. <u>https://doi.org/10.1109/TMAG.2003.815745</u>

[17] L. Lechevallier, J. M. Le Breton, Substitution effects in M-type hexaferrite powders investigated by Mossbauer spectrometry, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 1237-1239. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.411

[18] L. Lechevallier, J. M. Le Breton, A. Morel, P. Tenaud, On the solubility of rare earths in M-type SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite compounds, J. Condens. Matter Phys. 20 (2008) 1-9. <u>https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/17/175203</u>

[19] B. Want, B. H. Bhat, B. Z. Ahmad, Effect of lanthanum substitution on dielectric relaxation, impedance response, conducting and magnetic properties of strontium hexaferrite, J. Alloys Compd. 627 (2014) 78-84. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.065</u>

[20] J. M. Le Breton, D. Seifert, J. Töpfer, L. Lechevallier, A Mössbauer investigation of Sr_{1-x}La_xFe₁₂O₁₉ ($0 \le x \le 1$) M-type hexaferrites, Phys. B: Condens. 470-471 (2015) 33-38. https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.05.003

[21] V. Banihashemi, M. E. Ghazi, M. Izadifard, Structural, optical, dielectric and magnetic properties of Ce-doped strontium hexaferrite synthesized by a hydrothermal process, Mater Sci Mater Electron. 30 (2019) 17374-17381. <u>https://doi.org/10.1007/s10854-019-02086-2</u>

[22] M. K. Alamelu, K. T. Selvi, M. Priya, Effect of Co and Sm Substitutions on the Magnetic Interactions of M-Type Strontium Hexaferrite Nanoparticles, J. Supercond. Nov. Magn. 33, (2019) 713-720. <u>https://doi.org/10.1007/s10948-019-05227-0</u>

[23] J. Hu, C. Liu, X. Kan, X. Liu, S. Feng, Q. Lv, Y. Yang, W. Wang, M. Shezad, K. M. Ur Rehman, Structure and magnetic performance of Gd substituted Sr-based hexaferrites, J. Alloys Compd. 820 (2020) 153180. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153180</u>



[24] C. Liu, X. Kan, X. Liu, S. Feng, J. Hu, W. Wang, K. M. Ur Rehman, M. Shezad, Influence of the Eu substitution on the structure and magnetic properties of the Sr-hexaferrites, Ceram. Int. 46 (2020) 171-179. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.245</u>

[25] M. M. Hessien, N. El-Bagoury, M. H. H. Mahmoud, M. Alsawat, A. K. Alanazi, M. M. Rashad, Implementation of La³⁺ ion substituted M-type strontium hexaferrite powders for enhancement of magnetic properties, J. Magn. Magn. Mater. 498 (2020) 166187. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166187

[26] S. Selvaraj, U. Gandhi, L. J. Berchmans, U. Mangalanathan, Effect of magnetic ion substitution on the structure and temperature-dependent magnetic properties of strontium hexaferrite, Mater Technol. 36 (2020) 36-45. <u>https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1723832</u>

[27] J. Lakshmikantha, G. Krishnamurthy, B. M. Nagabhushan, E. Melagiriyappa, Dielectric properties and magnetic behavior OF Gd^{3+} substituted M-type $SrFe_{12}O_{19}$ nanoferrites by auto combustion method using urea and citric acid mixtures as a dual fuel, J. Solid State Chem. 315 (2022) 123465. <u>https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123465</u>

[28] V. Turchenko, V. G. Kostishyn, S. Thurkhanov, F. Damay, F. Porcher, M. Balasoiu, N. Lupu, B. Bozzo, I. Fina, A. Trukhanov, J. Waliszewski, K. Recko, S. Polosan, Crystal and magnetic structures, magnetic and ferroelectric properties of strontium ferrite partially substituted with in ions, J. Alloys Compd. 821 (2020) 153412. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153412

[29] M. F. Ramírez Ayala, A. M. Herrera González, T. J. Pérez Juache, V. E. Salazar Muñoz, D. Espericueta, J. G. Cabal Velarde, J. H. García Gallegos, A. Lobo Guerrero, Photocatalytic activity of visible light active Sr-hexaferrite prepared by solid-state reaction and the pechini methods, Mater. Res. Express. 10 (2023) 086102. <u>https://doi.org/10.1088/2053-1591/acf2ea</u>

[30] D. D. Mishra, G. Tan, Visible photocatalytic degradation of methylene blue on magnetic SrFe₁₂O₁₉, J. Phys. Chem. Solids 123 (2018) 157-161. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.07.018



[31] F. Bibi, S. Iqbal, A. Kalsoom, M. Jamshaid, A. Ahmed, M. Mirza, W. A. Qureshi, Magnetically separable Nd and Mn co-doped SrFe₁₂O₁₉ hexa-ferrites nanostructures for the evaluation of structural, magnetic and photo-catalytic studies under solar irradiation for the crystal violet dye removal from the industrial wastes, Ceram. Int. 49 (2023) 15990-16001. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.196

[32] Q. Li, J. Song, M. Saura-Múzquiz, F. Besenbacher, M. Christensen, M. Dong, Magnetic Properties of Strontium Hexaferrite Nanostructures Measured with Magnetic Force Microscopy, Sci. Rep. 6 (2016) 25985. <u>https://doi.org/10.1038/srep25985</u>

[33] W. Wattanathana, W. Nantharak, S. Wannapaiboon, P. Jantaratana, C. Veranitisagul, N. Koonsaeng, A. Laobuthee, Barium ferrite prepared by modified Pechini method: effects of chloride and nitrate counter ions on microstructures and magnetic properties, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 29 (2018) 1542–1553. https://doi.org/10.1007/s10854-017-8064-2

[34] J. M. D. Coey, Magnetism and magnetic materials, United Kingdom: Cambridge University Press (2010). <u>https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000</u>

[35] L. M. Socolovsky, M. Knobel, J. M. Vargas, Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: Conceptos básicos, Rev. Cubana Fis. 20 (2003) 3-11.

[36] B. N. Sahu, K. G. Suresh, N. Venkataramani, S. Prasad, R. Krishnan, Temperature and field dependent magnetization studies on nano-crystalline ZnFe₂O₄ thin films, AIP Adv. 8 (2018) 056118. <u>https://doi.org/10.1063/1.5007791</u>

[37] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. P. Calatayud, G. F. Goya, F. H. Sánchez, Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly, J. Appl. Phys. 118 (2015) 184304. <u>https://doi.org/10.1063/1.4935484</u>

[38] A. Das, A. Roychowdhury, S. P. Pati, S. Bandyopadhyay, D. Das, Structural, magnetic and hyperfine properties of single-phase SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles prepared by a sol-gel route, Phys. Scr. 90 (2015) 025802. <u>https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/2/025802</u>



[39] M. A. Almessiere, Y. Slimani, H. Güngüneş, A. Baykal, Co-substitution of zirconium and neodymium on hyperfine interactions and AC susceptibility of SrFe₁₂O₁₉ nanohexaferrites, J. Rare Earths 38 (2020) 265-273. <u>https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.018</u>

[40] R. Valenzuela, Magnetic ceramics (Chemistry of Solid State Materials), Cambridge University Press, (1994). <u>https://doi.org/10.1017/CBO9780511600296</u>

[41] A. C. Lima, M. A. Morales, J. H. Araújo, J. M. Soares, D. M. A. Melo, A. S. Carriço, Evaluation of (*BH*)_{max} and magnetic anisotropy of cobalt ferrite nanoparticles synthesized in gelatin, Ceram. Int. 41 (2015) 11804-11809. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.148</u>

[42] U. Busch, Wilhelm Conrad Roentgen. El descubrimiento de los rayos x y la creación de una nueva profesión médica, SAR 80 (2016) 298-307.
<u>https://doi.org/10.1016/j.rard.2016.08.003</u>

[43] A. Pein, B. Puhr, A. Jones, The Non-ambient Guide: Principles of non-ambient X-ray diffraction, Austria: Antor Paar (2018).

[44] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Inglaterra: Pearson (2014).

[45] S. T. Misture, R. L. Snyder, X-ray Diffraction, E. Mater. Sci. Technol. (2001) 9799-9808.
 https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01778-2

[46] D. Louër, Powder X-Ray Diffraction, Applications, E. Spectrosc. Spectrom. (1999) 2253 2262. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00257-8</u>

[47] L. Lutterotti, P. Scardi, Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method, J. Appl. Crystallogr. 23 (1990) 246-252. <u>https://doi.org/10.1107/S0021889890002382</u>

[48] N. Hidayat, A. Hidayat, S. Hidayat, N. Mufti, A. Taufiq, H. Heriyanto, Assessing Rietveld refinement results on silicon carbide nanoparticles produced by magnesiothermal treatment, J. Phys.: Conf. Ser. 1595 (2020) 012032. <u>https://doi.org/10.1088/1742-6596/1595/1/012032</u>

[49] M. El-Azazy, Infrared Spectroscopy - Principles, Advances, and Applications, Qatar: IntechOpen (2019). <u>https://doi.org/10.5772/intechopen.73071</u>



[50] K. B. Beć, J. Grabska, C. W. Huck, Chapter One - Physical principles of infraredspectroscopy,Compr.Anal.Chem.98(2022)1-43.https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.08.001

[51] M. Kannan, Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications, A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology, New Delhi, Daya Publishing House, 81-92 (2018).

[52] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, A. M. Asiri, Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, Springer, Cham, (2018). https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4

[53] R. H. Herber, Chemical Mössbauer Spectroscopy, Springer, New York. 378 (1984). https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2431-7

[54] E. Bill, ⁵⁷Fe-Mössbauer spectroscopy and basic interpretation of Mössbauer parameters, Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry (Second Edition), Elsevier 201-228 (2020). <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64225-7.00006-7</u>

[55] G. Amthauer, M. Grodzicki, W. Lottermoser, G. Redhammer, Mössbauer spectroscopy: Basic principles, Spectroscopic methods in mineralogy, European Mineralogical Union, (2004). <u>https://doi.org/10.1180/EMU-notes.6.8</u>

[56] S. Sakka, Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization and Applications, Kluwer Academic Publishers, (2005).

[57] A. Z. Simões, C. Quinelato, A. Ries, B. D. Stojanovic, E. Longo, J. A. Varela, Preparation of lanthanum doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics by the polymeric precursor method, Mater. Chem. Phys. 98 (2006) 481-485. <u>https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.070</u>

[58] M. Küpferling, V. Corral Flores, R. Grössinger, J. Matutes Aquino, Preparation and characterization of LaFe₁₂O₁₉ hexaferrite, 290-291 (2005) 1255-1258. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.416



[59] X. Obradors, X. Solans, A. Collomb, D. Samaras, J. Rodríguez, M. Pernet, M. Font-Altaba, Crystal Structure of Strontium Hexaferrite SrFe₁₂O₁₉, J. Solid State Chem. 72 (1988) 218-224. <u>https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90025-4</u>

[60] L. Pauling, S. B. Hendricks, THE CRYSTAL STRUCTURES OF HEMATITE AND CORUNDUM, J. Am. Chem. Soc. 47 (1925) 781–790. <u>https://doi.org/10.1021/ja01680a027</u>

[61] K. Lagarec, D. G. Rancourt, Extended Voigt-based analytic lineshape method for determining N-dimensional correlated hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 129 (1997) 266-280. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00284-X

[62] M. A. Urbano Peña, S. A. Palomares Sánchez, I. Betancourt, T. J. Pérez Juache, F. Ruiz, Effect of temperature on the magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by the Pechini method, Appl. Phys. A 125 (2019). <u>https://doi.org/10.1007/s00339-019-3004-z</u>

[63] B. H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, Powder Diffraction, 21 (2006) 67-70. <u>https://doi.org/10.1154/1.2179804</u>

[64] D. Seifert, J. Töpfer, M. Stadelbauer, R. Grössinger, J. M. Le Breton, Rare-Earth-Substituted Sr_{1-x}Ln_xFe₁₂O₁₉ Hexagonal Ferrites, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 2109-2118. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04363.x

[65] M. F. Ramírez Ayala, A. Lobo Guerrero, A. M. Herrera González, T. J. Pérez Juache, R. López Juárez, J. T. Elizalde Galindo, V. E. Salazar Muñoz, S. A. Palomares Sánchez, S. Y. Reyes López, Study of neodymium addition on the magnetic and structural properties of strontium hexaferrite synthesized by the Pechini method, J. Magn. Mater. 582 (2023) 170985. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170985

[66] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst. A32 (1976) 751-767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

[67] S. S. Kumar, R. K. Singh, P. K. Verma, M. I. H. Siddiqui, M. A. Ali, A. Manash, Tuning of structural, elastic, luminescence, magnetic, and multiferroic properties of rare earth Ce³⁺



substituted strontium hexaferrite Ceramic magnetic nanomaterials for its industrial applications, Appl. Phys. A. 127 (2021) 754. <u>https://doi.org/10.1007/s00339-021-04904-z</u>

[68] X. Jing, Z. Li, Z. Chen, Y. Sun, Q. Zhao, X. Xiong, X. Yang, Q. Wang, T. Zhao, H. Gong, Enhancement of microwave absorption properties of $Sr_xFe_{12-y}Pr_{0.4}O_{19-\theta}$ (x=0.6–1.3, y=0~0.4) by tuning the calcination temperatures,» Mater. Today Chem. 34 (2023) 101834. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101834

[69] M. L. Ghimire, D. L. Kunwar, J. N. Dahal, D. Neupane, S. Yoon, S. R. Mishra, Co-Doped Rare-Earth (La, Pr) and Co-Al Substituted M-Type Strontium Hexaferrite: Structural, Magnetic, and Mossbauer Spectroscopy Study, Mater. Sci. Appl. 11 (2020) 474-493. https://doi.org/10.4236/msa.2020.117033

[70] M. T. Rahman, M. Vargas, C. V. Ramana, Structural characteristics, electrical conduction and dielectric properties of gadolinium substituted cobalt ferrite, J. Alloys Compd. 617 (2014) 547–562. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.182</u>

[71] I. Sadiq, I. Khan, E. V. Rebrov, M. N. Ashiq, S. Naseem, M. U. Rana, Structural, infrared, magnetic and microwave absorption properties of rare earth doped X-type hexagonal nanoferrites, J. Alloys Compd. 570 (2013) 7-13. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.116</u>

[72] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Cryst. 44 (2011) 1272-1276. https://doi.org/10.1107/S0021889811038970

[73] S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, V. G. Kostishyn, L. V. Panina, A. V. Trukhanov, V. A. Turchenko, D. I. Tishkevich, E. L. Trukhanova, O. S. Yakovenko, L. Y. Matzui, Investigation into the structural features and microwave absorption of doped barium hexaferrites, Dalton Trans. 46 (2017) 9010-9021. https://doi.org/10.1039/C7DT01708A

[74] Z. Irshad, I. Bibi, A. Ghafoor, F. Majid, S. Kamal, S. Ezzine, Z. M. Elqahtani, N. Alwadai, N. E. Messaoudi, M. Iqbal, Ni doped SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles synthesized via microemulsion route and photocatalytic activity evaluation for the degradation of crystal violet



under visible light irradiation, Results Phys. 42 (2022) 106006. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.106006

[75] M. L. Rahman, S. Rahman, B. Biswas, M. F. Ahmed, M. Rahman, N. Sharmin, Investigation of structural, morphological and magnetic properties of nanostructured strontium hexaferrite through co-precipitation technique: Impacts of annealing temperature and Fe/Sr ratio, Heliyon, 9 (2023) e14532. <u>https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14532</u>

[76] M. R. Rehman, M. A. Akram, I. H. Gul, Improved Electrical Properties of Strontium Hexaferrite Nanoparticles by Co²⁺ Substitutions, ACS Omega 7 (2022) 43432–43439. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03256

[77] N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymanski, IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, New York: Springer (1970). <u>https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8160-0</u>

[78] F. J. Santos López, J. R. Martínez, A. Lobo Guerrero, M. L. Marquina, J. L. Pérez Mazariego, S. Aranda Espinoza, J. H. García Gallegos, Remanence properties and Mössbauer analysis of the strontium hexaferrite with copper deposited by sputtering, J. Mater. Sci. 59 (2024) 6425–6435. <u>https://doi.org/10.1007/s10853-024-09530-7</u>

[79] J. Fock, M. F. Hansen, C. Frandsen, S. Mørup, On the interpretation of Mössbauer spectra of magnetic nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater. 445 (2018) 11-21. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.070

[80] J. Bouaziz, C. E. Patrick, J. B. Staunton, Crucial role of Fe in determining the hard magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B, Phys. Rev. B 107 (2023) L020401. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.L020401

[81] T. J. Pérez Juache, A. L. Guerrero, J. G. Cabal Velarde, M. Mirabal García, S. A. Palomares Sánchez, J. A. Matutes Aquino, Analysis of the structure and Mössbauer study of the neodymium substitution in the Sr-hexaferrite, Phys. B: Condens. Matter, 503 (2016) 183-188. <u>https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.09.026</u>



[82] S. Prathap, W. Madhuri, S. Singh Meena, Multiferroic properties and Mössbauer Study of M-type hexaferrite PbFe₁₂O₁₉ synthesized by the high energy ball milling, Mater. Charact. 177 (2021) 111168. <u>https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111168</u>

[83] V. K. Sankaranarayanan, Q. A. Pankhurst, D. P. E. Dickson, C. E. Johnson, An investigation of particle size effects in ultrafine barium ferrite, J. Magn. Magn. Mater. 125 (1993) 199-208. <u>https://doi.org/10.1016/0304-8853(93)90838-S</u>

[84] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, second edition,
Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc (2008).
https://doi.org/10.1002/9780470386323

[85] L. M. Silva, R. B. da Silva, R. L. Silva, M. A. Morales, J. H. de Araújo, Improvement of (BH)_{max} in Ba-hexaferrite doped with La and Co, Ceram. Int. 48 (2022) 23224-23231. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.306</u>

[86] Z. Li, Magnetism and interactions within the single domain limit: reversal, logic and information storage, Dissertation (2015). https://digital.lib.washington.edu/researchworks/bitstream/handle/1773/35247/Li_washington_0250E_15302.pdf

[87] X. Pan, A. Sun, Y. Han, W. Zhang, X. Zhao, Effects of different sintering temperature on structural and magnetic properties of Ni–Cu–Co ferrite nanoparticles, Mod. Phys. Lett. B, 32 (2018) 1850321. <u>https://doi.org/10.1142/S0217984918503219</u>

[88] A. Lobo Guerrero, A. Encinas, E. Araujo, L. Piraux, J. de la Torre Medina, Crystalline texture of cobalt nanowire arrays probed by the switching field distribution and FORC diagrams, J. Phys. D Appl. Phys. 56 (2023) 065003. <u>https://doi.org/10.1088/1361-6463/acaf8c</u>

[89] B. K. Rai, L. Wang, S. R. Mishra, V. V. Nguyen, J. P. Liu, Synthesis and Magnetic Properties of Hard-Soft SrFe₁₀Al₂O₁₉/NiZnFe₂O₄ Ferrite Nanocomposites, J. Nanosci. Nanotechnol. 14 (2014) 5272-5277. <u>https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8836</u>

[90] Y. G. Velázquez, A. Lobo Guerrero, J. M. Martínez, E. Araujo, M. R. Tabasum, B. Nysten, L. Piraux, A. Encinas, Relation of the average interaction field with the coercive and



interaction field distributions in First order reversal curve diagrams of nanowire arrays, Sci. Rep. 10 (2020) 21396. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-020-78279-1</u>

[91] S. Kumar, R. R. Singh, P. B. Barman, Reitveld Refinement and Derivative Spectroscopy of Nanoparticles of Soft Ferrites (MgNiFe), J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 31 (2020) 528–541. <u>https://doi.org/10.1007/s10904-020-01764-7</u>

[92] M. A. Almessiere, Y. Slimani, M. Sertkol, H. Gungunes, Y. S. Wudil, A. D. Korkmaz, A. Baykal, Impact of Gd substitution on the structure, hyperfine interactions, and magnetic properties of Sr hexaferrites, Ceram. Int. 47 (2021) 33853–33864. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.297

[93] D. L. Hou, E. Y. Jiang, Z. Q. Li, P. Wu, H. L. Bai, G. D. Tang, X. F. Nie, Preisach studies on ZFC/FC magnetization behavior of sintered SrRuO₃, J. Magn. Magn. Mater. 256 (2003) 279-285. <u>https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00580-2</u>

[94] J. García Otero, A. J. García Bastida, J. Rivas, Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles, J. Magn. Magn. Mater. 189 (1998) 377-383. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00243-1

[95] K. L. Livesey, S. Ruta, N. R. Anderson, D. Baldomir, R. W. Chantrell y D. Serantes, Beyond the blocking model to fit nanoparticle ZFC/FC magnetisation curves, Sci. Rep. 8 (2018) 11166. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-018-29501-8</u>



ANEXOS



Figura A1. Patrones de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld de las hexaferritas de estroncio sustituidas con tierras raras en diferentes proporciones.



PUBLICACIONES

M. F. Ramírez-Ayala*, T.J Pérez-Juache, A.M. Herrera González, A. Lobo Guerrero*. *Effect of the neodymium doping on the magnetic and structural properties of the Sr-hexaferrite obtained by the Pechini method*, Superf. y Vacio **35**, 221201 (2022). <u>https://doi.org/10.47566/2022_syv35_1-221201</u>

M. F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero*, A.M. Herrera-González, T.J. Pérez-Juache, R. López-Juárez, J.T. Elizalde-Galindo, V.E. Salazar-Muñoz, S.A. Palomares-Sánchez, S.Y. Reyes-López. *Study of neodymium addition on the magnetic and structural properties of strontium hexaferrite synthesized by the Pechini method*, J. Magn. Magn. Mater. **582**, 170985 (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170985

M. F. Ramírez-Ayala, A.M. Herrera-González, T.J. Pérez-Juache, V.E. Salazar-Muñoz, D. Espericueta*, J.G. Cabal-Velarde, J.H. García-Gallegos, A. Lobo-Guerrero*. *Photocatalytic activity of visible light active Sr-hexaferrite prepared by solid-state reaction and the Pechini methods*, Mater. Res. Express 10, 086102 (2023). <u>https://doi.org/10.1088/2053-1591/acf2ea</u>

M. F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero*, Umapada Pal, J. L. Pérez-Mazariego, M. L. Marquina, J. León-Flores, F. R. Barrientos Hernández. *Structural properties and Mössbauer analysis of strontium hexaferrite substituted with rare earths*, Mater. Chem. Phys. (En revisión).

M. F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero^{*}, Umapada Pal, J. L. Pérez-Mazariego, M. L. Marquina, D. Mendoza-Anaya. *Magnetic properties of rare earth (Gd, Sm, Nd, Pr and La) substituted strontium hexaferrite synthesized by the Pechini method,* J. Alloys and Compds. (Aceptado).

M. F. Ramírez-Ayala*, B. J. Lorenzano Hernández, A. L. Guerrero Serrano. *Materials engineering in the treatment of contaminated water*, RDU-UNAM (En revisión).



Superficies y Vacío 35, 221201 (2022).

© Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

Effect of the neodymium doping on the magnetic and structural properties of the Sr-hexaferrite obtained by the Pechini method

M.F. Ramírez-Ayala, T.J Pérez-Juache, A.M. Herrera-González, A. Lobo Guerrero

In this work, neodymium (Nd³⁺) doped strontium hexaferrite was obtained using the sol–gel based Pechini method. The cation distribution was modified by doping with different amounts of Nd³⁺ ions when $0.0 \le x \le 0.4$ according to the chemical expression Sr_{1-x}Nd_xFe₁₂O₁₉ the powders were sintered at 1100 °C for 1 h. The influence of the neodymium was analyzed, and the magnetic and structural properties have been associated with the fabrication method. The crystalline phases, structure, and particle morphology of the samples were determined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. In addition, the magnetic properties were measured at room temperature using a vibrating sample magnetometer with an applied field of up to 20 kOe. Moreover, magnetization and coercivity values are influenced by the neodymium content. The results showed that the Pechini sol-gel method allows a limited solubility of the Nd³⁺ ions on the hexaferrite structure.

Introduction

Recently, M-type hexagonal ferrites have attracted considerable attention due to their potential and technological applications. These materials were discovered in the 1950s when they were first magnetically characterized by Phillips labs [1]. They have been used as permanent magnets due to their rather good energy product and the excellent cost-performance ratio [2]. There are even reports on the use of these materials in the area of photocatalysis because they can be magnetically extracted after each treatment and furthermore are active in the visible spectrum.

In addition, M-type strontium hexaferrite is considered a synthetic magnetic material of great interest due to its characteristics such as excellent chemical stability, high Curie temperature, and corrosion resistance. Moreover, it presents outstanding magnetic properties like high saturation magnetization, high coercivity, and high uniaxial magnetocrystalline anisotropy [3,4].

This compound has a hexagonal packing structure, in other words, a magnetoplumbite type crystal structure with chemical formula MFe12O19 (where M are divalent cations such as Sr²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ or Pb²⁺), a space group P6₃/mmc and 64 ions per unit cell [5]. The crystal structure and some of the physical properties of ferrites type M can be controlled by multiple manufacturing processes and the parameters associated with their sintering [6]. These properties strongly depend upon the precursors and synthesis method. For preparing these materials several physical and chemical synthesis methods have been reported, such as Pechini sol-gel [7], molten salts, high energy grinding [8], sonochemistry [9], hydrothermal [10], and pyrolysis [11]. The Pechini sol-gel method has great advantages over other methods to obtain materials with the desired shape and depending on the experimental parameters, obtain up to nanometric size. In this sense, multiple factors intervene in obtaining the final product, such as the relationship between the precursor salts, reaction of temperature, pH, and sintering time/temperature [12].

On the other hand, it has been reported that by doping with rare earth elements their thermal, electrical, magnetic, and optical properties can be improved, in addition to having some other applications [13]. Considering the abovementioned issues, doping with the correct ratio of rare earth elements on strontium hexaferrite is important to improve even the structural and magnetic properties [14]. These improvements can be achieved by doping with rare earth trivalent cations, for example, Nd³⁺ [15-18]. La³⁺ [19,20], Pr³⁺ [21,22], and Gd³⁺ [23]. These elements are the most studied and therefore have had the greatest impact on various investigations although there are more possibilities of rare earth for doping such as Sm³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Eu³⁺, and Dy³⁺ [24,25].

The study of these rare earth elements is so extensive that there are even reports of the use of these cations as substituents within the hexaferrite structure in combination with cobalt to increase the solubility of these rare earth. These substitutions primarily involve certain factors. For example, earth ions with a higher atomic radius have a substitution limit whereby it is difficult to enter lattice sites, consequently this leads to crystal collapse and distortion of the strontium hexaferrite lattice [26]. In this sense, it is of great importance for the previous study to carry out satisfactorily the substitution with these elements.

In this work, the synthesis was carried out by the Pechini sol-gel method and the characterization of strontium hexaferrite doped with Nd³⁺ with the purpose of studying the systematic contribution of the structural, microstructural and magnetic properties.

M.F. Ramírez-Ayala © , A.M. Herrera-González ©, A. Lobo Guerrero © Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hgo., 42184, México.

T.J. Pérez-Juache Unidad Morelia, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Morelia, Mich., 58190, México.

Received: July 11th, 2022 Accepted: December 19th, 2022 Published: December 23rd, 2022 © 2022 by the authors. Creative Commons Attribution https://doi.org/10.47566/2022 syv35 1-221201





Journal of Magnetism and Magnetic Materials 582 (2023) 170985



Study of neodymium addition on the magnetic and structural properties of strontium hexaferrite synthesized by the Pechini method

M.F. Ramírez-Ayala^a, A. Lobo Guerrero^{a,*}, A.M. Herrera-González^a, T.J. Pérez-Juache^b, R. López-Juárez^b, J.T. Elizalde-Galindo^c, V.E. Salazar-Muñoz^d, S.A. Palomares-Sánchez^e, S.Y. Reves-López^f

³ Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184 Hidalgo, México
^b Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carr. Páticuaro No. 8701, Col. Exhacienda de San José de La Huerta, C.P. 58190 Morelia, México

^e Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Av. del Charro No. 450 Norte, C.P. 32310 Ciudad Juárez, México

^d Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava 8, 78290 San Luis Potosí, México

* Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava 8, C.P. 78290 San Luis Potosí, México

⁴ Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Envolvente del PRONAF y Estocolmo s/n, C.P. 32310 Ciudad Juárez, Chihuahua, México

A R T I C L E I N F O

ABSTRACT

Keywords: Neodymium-doped Strontium hexaferrite Rietveld method Rare earth Pechini method This work reports a systematic study of the effect of neodymium (Nd) on the microstructural, magnetic, and structural properties of strontium hexaferrite (SiFe₁₂O₁₉). Neodymium was incorporated during the hexaferrite fabrication using the sol–gel Pechini method. The results show that neodymium is partially incorporated into the hexaferrite crystal structure, allowing the formation of neodymium orthoferrite as a second phase, which dramatically affects the magnetic properties of the hexaferrite. The temperature in the range of 900 to 1100 °C and the variation of the neodymium content were two analytical variables that allowed to study the effects of neodymium on the hexaferrite properties. The behavior of the phases and their structural properties were investigated using X-ray diffraction and the Rietveld refinement method. The magnetic properties were obtained using vibrant sample magnetometry, and the microstructural characteristics were analyzed by electron microscopy. For the hexaferrite containing up to 2.85 wt% of neodymium orthoferrite, the maximum energy product (BH_{max}) was 35% higher than the one showed by the neodymium in the hexaferrite structure and due to the magnetic interactions between the hexaferrite and neodymium orthoferrite.

1. Introduction

The strontium hexaferrite belongs to a family of iron-oxide synthetic compounds first developed in the 50s in the Philips laboratories. The use of these compounds has been widely expanded mainly due to their suitable physical properties and simple and cheap production processes. In recent years, hexaferrites have attracted much attention due to their excellent chemical stability, high Néel temperature, high corrosion resistance, and uniaxial magnetocrystalline anisotropy [1,2]. They find important applications as permanent magnets due to their relatively good energy product and the best performance-to-cost ratio [3,4]. However, that is not its only interesting functional property. Hexaferrites also have been used in electromagnetic interference shielding

[5], high-frequency antenna [6], water treatment [7], hyperthermia [8], high-resistivity [9], and optical applications [10].

Strontium hexaferrite is a magnetic ceramic obtained from oxide powders at high sintering temperatures. This compound has a hexagonal symmetry, $P6_3/mmc$ space group and it is formed by a close-packed oxygen anions network where one Sr^{2+} cation replaces one of the O^{2-} anions. There are 24 iron cations distributed over five interstitial sublattices: 12 k, 2a, $4f_2$ (octahedral), $4f_1$ (tetrahedral), and 2b (bipyramidal). The high magnetocrystalline anisotropy exhibited by hexaferrites makes their crystal structure a key parameter that can significantly change their magnetic properties. In addition, the crystal-line structure strongly depends on hexaferrite's chemical composition. Then, doping or substituting different cations of the hexaferrite with

* Corresponding author. E-mail address: azdrubal.guerrero@cimav.edu.mx (A.L. Guerrero).

https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170985

Received 27 April 2023; Received in revised form 25 June 2023; Accepted 29 June 2023 Available online 5 July 2023 0304-8853/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.



IOP Publishing Mater. Res. Express 10 (2023) 086102 https://doi.org/10.1088/2053-1591/acf2ea

Materials Research Express

	PAPER		
	Photocatalytic activity of visible light active Sr-hexaferrite prepared		
UPEN ACCESS	by solid-state reaction and the pechini methods		
RECEIVED 4 April 2023 REVISED	M F Ramírez Ayala ¹ , A M Herrera-González ¹ , T J Pérez-Juache ² , V E Salazar-Muñoz ³ , D Espericueta ^{4,*} , J C Cobel Volordo ⁵ , D H Corréa Collegos ⁶ , and A Lobo Cuerrera ^{1,*}		
20 July 2023 accepted for publication 22 August 2023 publication	 Area Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184 Hidalgo, Mexico Escuela Nacional de Estudios Superiores, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carr. Pátzcuaro 8701, 58190 Morelia, 		
31 August 2023	 Mexico ³ Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av Manuel Nava 8, 78290 San Luis Potosí, Mexico ⁴ Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico Superior de San Luis Potosí, Capital. Carr. México-Piedras Negras km. 189, 		
Original content from this work may be used under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 licence.	 78421, San Luis Potosí, S.L.P., Mexico ⁵ Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carretera Irapuato-Silao km 12.5, 36821, Irapuato, Gto., Mexico ⁶ División de Ouímica y Energías Renovables, Universidad Tecnológica de San Juan del Río, Vista Hermosa, 76800, San Juan del Río, Oro., 		
Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.	Mexico * Authors to whom any correspondence should be addressed.		
	E-mail: diana.espericueta@tecsuperiorsip.edu.mx and azdrubal_guerrero@uaeh.edu.mx Keywords: magnetic semiconductor, methylene blue, band gap, photodegradation, water pollution		
	Abstract		

In this work, strontium hexaferrite (SrFe12O19) was prepared using two different methods, the solidstate reaction and the sol-gel pechini methods. In each case, the structural properties and microstructural features were analyzed in order to evaluate their influence on the photocatalytic activity of the strontium hexaferrite. In addition, the magnetic properties of each sample were also investigated. The analysis of the photocatalytic activity was done using methylene blue as a test dye. The results show that the fabrication method significantly impacts how the photocatalytic activity occurs. Firstly, the bandgap energy of the sample obtained by the solid-state reaction method turned out to be smaller than that obtained by the sol-gel pechini method. This behavior was attributed to the structural differences shown between the two samples. On the other hand, particle size also has a significant effect on photochemical reactions. However, smaller particle sizes make it difficult for photons to transport in the system, resulting in reduced photocatalytic activity. In this case, better results were obtained from the sample obtained from the solid-state reaction method.

1. Introduction

Water is an important and limited resource, the consumption of which is constantly increasing due to population growth. Unfortunately, water pollution due to human activity is a global problem that threatens life and safety. In this context, the textile industry is one of the most polluting industries because of the use of organic dyes dissolved in large amounts of water [1-3]. Today, the development of effective, environmentally friendly, and cost-effective methods for the treatment of wastewater containing dyes is one of the main issues for sustainable human development [4]. Therefore, new and innovative alternatives compatible with water treatment and purification are currently being considered [5]. One of these alternatives involves the use of magnetic particles, which clean the water at a low cost with relatively high efficiency and can recover them from the water using an external magnetic field, allowing the particles' re-usability [6].

Strontium hexaferrite is a well-known iron-based magnetic compound widely used in the production of permanent magnets and high-frequency magnetic cores. This compound features a unique combination of structural, microstructural, and magnetic properties that results in high chemical and thermal stability. The hexaferrites also show photocatalytic activity against certain organic dyes because they can absorb a large



Materials Chemistry and Physics

Exploring the structural properties of rare earth substituted strontium hexaferrites by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	MATCHEMPHYS-D-24-03241
Article Type:	Full Length Article
Keywords:	Strontium hexaferrite; Rare earth substitution; X-ray diffraction; Rietveld refinement; Mössbauer Spectroscopy
Corresponding Author:	Azdrubal Lobo Guerrero-Serrano Autonomous University of Hidalgo State San Luis Potosí, MEXICO
First Author:	M.F. Ramírez-Ayala
Order of Authors:	M.F. Ramírez-Ayala
	Azdrubal Lobo Guerrero-Serrano
	Umapada Pal
	J.L. Pérez-Mazariego
	M.L. Marquina
	J. León-Flores
	F.R. Barrientos Hernández
Abstract:	M-type strontium hexaferrites, with Sr2+ substituted by rare earth elements (Re3+) like Gd, Sm, Nd, Pr, and La, were synthesized via the Pechini method, yielding Sr1- xRexFe12O19. The impact of varying Re3+ substitution levels on structural properties was explored using X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and Mössbauer spectroscopy. Below x = 0.1, XRD analysis revealed single-phase M-type hexagonal ferrites. Even minor Re3+ additions affected structural parameters, including hexagonal lattice dimensions, bond characteristics, angles, and crystallite size. FTIR analysis showed changes in metal-oxygen bond stretching vibrations, especially at tetrahedral sites, post Re3+ inclusion. Mössbauer spectroscopy affirmed Re3+ incorporation and significant alterations in hyperfine parameters of 4f1, 4f2, and 2a sites, indicating modifications in the chemical environment surrounding iron nuclei due to electronic and magnetic interactions of partially substituted rare earth elements.
Suggested Reviewers:	Safia Anjum Lahore College for Women University safia_anjum@hotmail.com Dr. Safia is currently conducting research on the structural properties of ceramics, including iron oxides. Given the alignment of his research focus with mine, I believe his expertise could provide valuable insights for this manuscript.
	Wen-Hao Zhang Inner Mongolia University of Science and Technology yjslijie@126.com Dr. Wen-Hao has extensively researched the impact of lanthanum presence on strontium hexaferrite. His expertise in this specific area renders him capable of offering invaluable insights and observations.
	Jyoti Prasad Borah National Institute of Technology Nagaland jpborah@rediffmail.com Dr. Jyoti's research focuses on investigating the structural properties of M-type hexaferrite nanoparticles. Given his expertise in this area, I believe he would make an excellent reviewer for the manuscript.

Powered by Editorial Manager® and ProduXion Manager® from Aries Systems Corporation



Journal of Alloys and Compounds

Effect of rare earth substitution on magnetic properties of strontium hexaferrite prepared by Pechini method --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JALCOM-D-24-05319R1
Article Type:	Full Length Article
Keywords:	Rare earth substitution; Pechini method; strontium hexaferrite; magnetic properties
Corresponding Author:	Azdrubal Lobo Guerrero Autonomous University of Hidalgo State MEXICO
First Author:	María Fernanda Ramírez-Ayala
Order of Authors:	María Fernanda Ramírez-Ayala
	Azdrubal Lobo Guerrero
	Umapada Pal
	José Luis Pérez-Mazariego
	María Luisa Marquina
	Demetrio Mendoza
Abstract:	This study presents a comprehensive investigation into the impact of substituting rare earth elements on the magnetic properties of strontium hexaferrite. The samples, synthesized by the sol-gel Pechini method, followed the formula Sr1-xRexFe12O19 with Re = Gd, Sm, Nd, Pr, and La, for $0.025 \ge x \ge 0.100$. The findings revealed that Re substitution promotes a considerable increment of the coercive field. However, the magnetic yield dropped with increasing the Re content. Therefore, the higher coercivity field, largest magnetization and maximum energy product (BHmax) were reached for samples although the hexaferrite substituted with samarium and praseodymium showed the strongest hard-magnetic properties. This behavior has been attributed to a reduction of the magnetostatic field related to an increase in particle size with Re content, and due to the limited solubility of rare earth elements within the structure of strontium hexaferrite.
Order of Authors (with Contributor Roles):	María Fernanda Ramírez-Ayala (Conceptualization; Formal analysis; Investigation; Methodology; Validation; Writing – review & editing)
	Azdrubal Lobo Guerrero (Conceptualization; Formal analysis; Investigation; Project administration; Writing – original draft)
	Umapada Pal (Investigation; Validation; Writing – review & editing)
	José Luis Pérez-Mazariego (Formal analysis; Methodology; Resources)
	María Luisa Marquina (Formal analysis; Investigation; Validation)
	Demetrio Mendoza (Methodology; Resources)

Powered by Editorial Manager® and ProduXion Manager® from Aries Systems Corporation



DISTINCIONES

- Segundo lugar. Concurso de ponencia. Estudio de las propiedades magnetocristalinas de la hexaferrita de estroncio dopada con Nd³⁺. M.F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero, A.M. Herrera-González, J. García-Serrano, V.E. Salazar-Muñoz. Primer Congreso Estatal Queretano de Materiales, Santiago de Querétaro 25 y 29 de abril del 2022.
- **Mujeres Auténticas 2024**: Reconocimiento a las mujeres líderes de gobierno, empresa, y/o ONG de habla hispana, que por su autenticidad han inspirado a otras a liderar. The New Global School en Viena, Austria el día 18 de marzo del 2024.



PARTICIPACIÓN EN EVENTOS ACADÉMICOS

- Efecto de Gd³⁺ y Nd³⁺ sobre las propiedades estructurales y magnéticas de la hexaferrita de estroncio sintetizada por el método de Pechini. M.F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero, A.M. Herrera-González. XIV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Celebrado en la UAEH-ICBI del 9 al 10 de diciembre del 2021.
- Evaluación de la solubilidad de Gd, La, Nd y Pr en nanopartículas de hexaferrita de estroncio y estudio de sus propiedades magnéticas y estructurales. M.F. Ramírez-Ayala. Primer Ciclo de Seminarios Niels Bohr de Ciencia de Materiales. Celebrado en la UAEH-ICBI del 25 de agosto al 17 de noviembre del 2022.
- Estudio cristalino mediante difracción de rayos x de la hexaferrita de estroncio sustituida con gadolinio (Gd³⁺). M.F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero, A. M. Herrera-González y V. E. Salazar-Muñoz. Seminario Regional de Materiales Avanzados del 5 al 7 de octubre del 2022.
- Síntesis de nanopartículas de hexaferrita de estroncio sustituida con Nd³⁺ mediante el método de Pechini/Sol-gel. M.F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero, A.M. Herrera-González, J. García-Serrano, V.E. Salazar-Muñoz. 1er Congreso de Nanociencia y Nanotecnología. Celebrado en la UPSIN-Sinaloa del 31 de octubre al 3 de noviembre del 2022.
- Estudio de la solubilidad y análisis cristalino de la hexaferrita de estroncio sustituida con gadolinio. M.F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero, A.M. Herrera-González, J. García-Serrano, V.E. Salazar-Muñoz. 2º Congreso Estatal Queretano de Materiales. Santiago de Querétaro 24 y 27 de abril del 2023.



- Estudio de las propiedades hiperfinas de la hexaferrita de estroncio por espectroscopía Mössbauer. M.F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero, M.L. Fábrega Marquina, J.L. Pérez Mazariego. XVI Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Celebrado en la UAEH-ICBI del 27 al 29 de septiembre del 2023.
- Análisis magneto-estructural y microestructural de la hexaferrita de estroncio sustituida con lantano. M.F. Ramírez-Ayala, A. Lobo Guerrero. 3er Congreso Estatal de Investigación en Ciencia de los Materiales. Celebrado en la Torre de Posgrado UAEH del 25 al 26 de abril del 2024.