



UNIVERSIDAD  
DE CHILE

**Caracterización estructural y comportamiento  
magnético debido a la  
sustitución catiónica de lantánidos en nanopartículas  
de ferritas.**

Tesis entregada a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al Grado de Doctor en Química

Facultad de Ciencias

Por

**Cristóbal Andrés Pinto García**

Noviembre, 2024

Director de Tesis:

Dr. Antonio Cesar Galdámez Silva

Noviembre, 2024

**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**INFORME DE APROBACIÓN**  
**TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

**Cristóbal Andrés Pinto García**

ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día .....

Director de Tesis:

Dr. Antonio Galdámez Silva .....

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dr. Nicolás Yutronic .....

Dra. Evgenia Spondine .....

Dr. Mauricio Isaacs .....

Dr. Andrés Vega .....

*“Tienes que disfrutar los desvíos al máximo. Porque es ahí  
donde encontrarás cosas más importantes que las que  
quieres.”*

Yoshihiro Togashi

## RESUMEN BIOGRÁFICO



Cristóbal Pinto García ingresó a la Universidad de Chile el 2009 para estudiar Licenciatura en Ciencias con mención en Química, carrera impartida por la Facultad de Ciencias. En el año 2013 realizó su unidad de investigación para optar al grado de Licenciado en Química con el Dr. Antonio Galdámez Silva el área de química del estado sólido, en el laboratorio de Química del Estado Sólido y Cristalografía de la Facultad de Ciencias. En el año 2015 ingresa al Magíster en ciencias Químicas con el apoyo de su tutor. Su tesis fue dirigida por el Dr. Antonio Galdámez Silva y co-dirigida por al Dra. Patricia Barahona Huenchumil. Su trabajo consistió en el estudio de propiedades físicas y estructurales de seleno espinelas. El año 2018 ingresa en el Doctorado en Química de la facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Su tesis fue dirigida por el Dr. Antonio Galdámez Silva en el área de nanomagnetismo, desarrollada en el laboratorio de Química del Estado Sólido de la facultad de ciencias de la Universidad de Chile, con colaboraciones con la Universidad de Rennes y la Universidad Complutense de Madrid. Su trabajo consistió en la sustitución de cationes lantánidos en magnetitas nanométricas, con la intención de modificar sus propiedades magnéticas.

## AGRADECIMIENTOS

En este momento tan especial, quisiera agradecer a todas y todos aquellos que han contribuido al desarrollo de esta tesis de doctorado y a mi desarrollo tanto personal como profesional.

A mis profesor guía, el Dr. Antonio Galdámez Silva por su dedicación y apoyo incondicional en mi formación como profesional, por su apoyo a veces como director de tesis a veces como amigo.

También quisiera agradecer a mi comisión de tesis doctoral, al Dr. Nicolás Yutronic, a la Dra. Evgenia Spodine, al Dr. Mauricio Isaacs y al Dr. Andrés Vega por sus sugerencias, contribuciones, aportes e importantes observaciones para la mejora de esta tesis.

Al Dr. Octavio Peña de la Universidad de Rennes y al INTERNATIONAL RESEARCH PROJECT (IRP) «Cooperation in Inorganic Chemistry» (CoopIC): 2022–2026. Por su gran aporte a esta tesis doctoral.

A mis amigos y compañeros del Laboratorio de Química del Estado Sólido de la Facultad de Ciencias, Paulina Valencia, Daniela Delgado, Catalina Cortés y Rodrigo Valenzuela, por toda la ayuda y cariño brindados todos estos años de arduo trabajo.

A mis amigos Claudia Jorquera, Favio Contreras, Carlos Galarce, Rubén Dávila, Kathrin Schlottbom, Daniel Hernández, Paloma Artigas y Silvana Soto. Amigos de la vida y por que nos hemos aguantado de desde el liceo y espero que nos sigamos aguantado.

A mis amigos de la universidad y trabajo como Sebastián Figueroa, Matías van der Straten Waillet, Paul Silva, Ivanna Araya, Nicolás Guerra, Nicolás Pizarro y Catalina Rojas, por su apoyo y energía en el trabajo o en los estudios.

A mi familia, haber sido el principal apoyo para llegar hasta el final de este proceso.

A mi padre por haber estado siempre conmigo, a mi madre, a mi tía Cecilia y mi tío Andrés. A las que ya no están mi abuela María, mi Tía Silvia y mi abuela Isabel.

A Arianne por ser esa compañera incondicional en este viaje.

## **PUBLICACIONES DURANTE EL PERIODO DE DOCTORADO**

### **Publicaciones sometidas y otras colaboraciones relacionadas con la temática:**

- Structural Characterization and Magnetic Behavior Due to the Cationic Substitution of Lanthanides on Ferrite Nanoparticles. Cristóbal Pinto García\*, Arianne Maine, Rodrigo A. Valenzuela-Fernández, Álvaro Aliaga Cerón, Patricia Barahona Huenchumil, Octavio Peña, Inmaculada Álvarez-Serrano, Andrés Ibáñez, Francisco Melo and Antonio Galdámez Silva\*. *Nanomaterials* 2024, 14(11), 971; <https://doi.org/10.3390/nano14110971>.

## **PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS**

- **C. Pinto**, A. Galdámez. Propiedades estructurales y magnéticas de óxidos de hierro dopados con Lutecio. XVII Encuentro de química inorgánica, Olmué, Octubre 2022.
- **C. Pinto**, P. Barahona, O. Peña, A. Galdámez. Caracterización estructural y comportamiento magnético debido a la sustitución catiónica de Gadolinio en nanopartículas de ferrita.. XIX Encuentro de química inorgánica, Las Cruces, Octubre 2024.

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
RESUMEN EJECUTIVO .....	xv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. FORMULACIÓN GENERAL.....	2
1.1.1. Características de la Magnetita.....	2
1.1.2. Propiedades magnéticas y aplicaciones de nanopartículas de Magnetita.....	4
1.1.3. Características de la Hematita.....	8
1.1.4. Características de los Lantánidos elegidos.....	10
1.2. HIPOTESIS .....	12
1.3. OBJETIVO GENERAL .....	13
1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	14
2.1. PREPARACIÓN DE OXIDOS DE HIERRO NANOPARTÍCULADOS.....	15
2.1.1. Reactivos .....	15
2.1.2. Materiales y Equipos.....	16
2.1.3. Síntesis de Ferritas .....	16
2.1.4. Síntesis de Hematitas.....	17
2.2. CARACTERIZACIÓN DE OXIDOS DE HIERRO NANOPARTÍCULADOS....	18
2.2.1. Caracterización Química por Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de dispersión de Rayos X (EDX/EDS).....	18
2.2.2. Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX).....	18
2.2.3. Caracterización estructural por Espectroscopia Raman.....	19
2.2.4. Caracterización estructural por Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	20
2.2.5. Caracterización del tamaño por Microscopía electrónica de transmisión.....	20
2.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE OXIDOS DE HIERRO NANOPARTÍCULADOS.....	21
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS ELEMENTAL.....	24
3.1.1. Ferritas con sustituciones de Gadolinio, Disprobio y Lutecio.....	24
3.1.2. Hematitas con sustituciones de Gadolinio, Disprobio y Lutecio.....	27
3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	30

3.2.1. Ferritas con sustituciones de Gadolinio, Disproσιο y Lutecio.....	30
3.2.2. Refinamiento Rietveld para Ferritas.....	32
3.2.3. Hematitas con sustituciones de Gadolinio, Disproσιο y Lutecio.....	34
3.2.4. Método hidrotermal para Hematita $\square$ -Fe <sub>1.93</sub> Lu <sub>0.0750</sub> O <sub>3</sub> .....	36
3.2.5. Tamaño de partícula por cálculo de Scherrer.....	37
3.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	39
3.3.1. Características de la Magnetita y Hematita.....	39
3.3.2. Ferritas con sustituciones de Gadolinio, Disproσιο y Lutecio.....	42
3.3.3. Hematitas con sustituciones de Gadolinio, Disproσιο y Lutecio.....	45
3.3.4. Comparación de áreas de los espectros Raman.....	48
3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN.....	51
3.4.1. Análisis TEM para ferritas.....	51
3.4.2. Análisis HR-TEM para ferritas. ....	54
3.5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	58
3.5.1. Propiedades magnéticas de ferritas. ....	58
3.5.2. Curvas de magnetización ZFC-FC de Ferritas.....	66
3.5.3. Relación Saturación, remanencia y coercividad.....	71
3.5.4. Comportamiento magnético de Hematita $\square$ -Fe <sub>1.93</sub> Lu <sub>0.0750</sub> O <sub>3</sub> . ....	72
4. DISCUSIÓN GENERAL.....	77
5. CONCLUSIONES.....	81
6. BIBLIOGRAFÍA.....	83

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1:</b> Reactivos utilizados en las síntesis.....	15
<b>Tabla 2:</b> Equipos utilizados en las síntesis. ....	16
<b>Tabla 3:</b> Fórmula química de las ferritas obtenida a partir de las proporciones de los moles en relación a porcentajes de las masas de cada elemento. ....	25
<b>Tabla 4:</b> Comparación de porcentajes de los elementos para $Fe_{2,90}Ln_{0,10}O_4$ Ln = Gd; Dy; Lu. ....	26
<b>Tabla 5:</b> Formulas químicas obtenidas por medio de la técnica SEM. ....	26
<b>Tabla 6:</b> Fórmula química de las Hematitas obtenidas a partir de las proporciones de los moles en relación a porcentajes de las masas de cada elemento. ....	28
<b>Tabla 7:</b> Comparación de porcentajes de los elementos para $\alpha-Fe_{1,93}Ln_{0,0750}O_4$ Ln = Gd; Dy; Lu. ....	28
<b>Tabla 8:</b> Formulas químicas obtenidas por medio de la técnica SEM. ....	29
<b>Tabla 9:</b> Valores de aristas y volúmenes de celda de ferritas con sustituciones de Lantánidos. ....	32
<b>Tabla 10:</b> Índice-R, grupo espacial, cristalinidad y tamaño obtenido por refinamiento Rietveld con los patrones de difracción de ferritas sintetizadas. ....	33
<b>Tabla 11:</b> Valores de aristas y volúmenes de celda de hematitas con sustituciones de Lantánidos. ....	36
<b>Tabla 12:</b> Valores de los diámetros y volúmenes de las nanopartículas calculados por la ecuación de Scherrer. ....	38
<b>Tabla 13:</b> Comparación de modos vibracionales para la ferrita con sustituciones de lantánidos.. ....	45
<b>Tabla 14:</b> Comparación de modos vibracionales para la hematita con sustituciones de Lantanido. ....	48
<b>Tabla 15:</b> Razón entre las señales obtenidas de las deconvoluciones para las ferritas .....	49
<b>Tabla 16:</b> Comparación Diámetros calculado por Scherrer y por TEM para $Fe_{2,9}Ln_{0,10}O_4$ Ln = Gd; Dy; Lu.....	54
<b>Tabla 18:</b> Saturación Magnética, Remanencia magnética y coercitividad de las Ferritas con fórmula $Fe_{2,90}Ln_{0,10}O_4$ con Ln = Gd, Dy y Lu.....	59
<b>Tabla 19:</b> Saturación Magnética, Remanencia magnética y coercitividad de todas las Ferritas a 5K, 150 K y 300 K .....	64
<b>Tabla 20:</b> Saturación Magnética, Remanencia magnética y coercitividad de todas las Ferritas de una misma fase con distintos tamaños. ....	65
<b>Tabla 21:</b> Temperaturas de Bloqueo y anisotropías de los distintos compuestos sintetizados a 50 Oe. ....	70
<b>Tabla 22:</b> Radio de remanencia de los compuestos sintetizados .....	71
<b>Tabla 23:</b> Valores de saturación magnética de cada uno de los compuestos a 300 K.....	73
<b>Tabla 24:</b> Caracterización magnética de $\alpha-Fe_{1,93}Gd_{0,0750}O_3$ . ....	76
<b>Tabla 25:</b> Relación de las propiedades magnéticas y Radio de las áreas de los picos Raman, Temperaturas de bloqueo y anisotropías de las ferritas sintetizadas a 50 Oe. ....	78

## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Empaquetamiento cristalino de la ferrita $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mostrando los átomos de oxígeno (esferas rojas) y los átomos de Hierro (esferas moradas y azules) en un empaquetamiento cúbico centrado en las caras. ....	3
<b>Figura 2:</b> Un esquema de los diferentes modos de generación de calor utilizando nanopartículas magnéticas en la hipertermia. ....	5
<b>Figura 3:</b> Representación Efecto Griffiths. ....	7
<b>Figura 4:</b> Empaquetamiento cristalino de la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mostrando los átomos de oxígeno (esferas rojas) y los átomos de Hierro (esferas grises) en un empaquetamiento romboédrico. Además, se destacan los poliedros de coordinación del hierro generados por los sitios octaédricos.....	9
<b>Figura 5:</b> Energía de ionización característica de elementos que conforman las ferritas $\text{Fe}_{2.90}\text{Ln}_{0.10}\text{O}_4$ Ln = Gd; Dy; Lu.....	24
<b>Figura 6:</b> Análisis Mapping que representa distribución de los elementos presentes en las Ferritas $\text{Fe}_{2.90}\text{Ln}_{0.10}\text{O}_4$ Ln = a) Gd; b)Dy; c)Lu.....	25
<b>Figura 7:</b> Análisis Mapping que representa distribución de los elementos presentes en las hematitas $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Ln}_{0.0750}\text{O}_4$ Ln = a) Gd; b)Dy; c)Lu.....	27
<b>Figura 8:</b> a) Difractograma de la Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) b) Difractograma de la Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).....	30
<b>Figura 9:</b> Comparación entre difractogramas de los compuestos de cada familia de Ferritas $[\text{Fe}_{3-x}\text{Ln}_x]\text{O}_4$ Ln = Gd; Dy; Lu. x = 0.05; 0.10; 0.15 y 0.30.....	31
<b>Figura 10:</b> Perfiles DRX observados, calculados y diferenciados de $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$ y $\text{Fe}_{2.95}\text{Lu}_{0.05}\text{O}_4$ ajustados utilizando el método Rietveld con el software TOPAS.....	33
<b>Figura 11:</b> Comparación entre difractogramas de los compuestos de la familia de Hematitas sintetizadas. $[\text{Fe}_{2-x}\text{Ln}_x]\text{O}_3$ Ln = Gd; Dy; Lu. x = 0.0375; 0.0750; 0.113 y 0.225.....	35
<b>Figura 12:</b> [Abajo] Difractograma de la Hematita sintetizada, [Arriba] Difractograma de la Hematita de referencia.....	37
<b>Figura 13:</b> Espectro Raman de referencia de la Fase $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ....	39
<b>Figura 14:</b> Espectro Raman de referencia de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . ....	40
<b>Figura 15:</b> Espectro Raman de compuesto a medio transformar de Ferrita a Hematita.....	40
<b>Figura 16:</b> Espectro Raman de la Magnetita sintetizada. ....	42
<b>Figura 17:</b> Espectros Raman de las Ferritas con sustituciones de Lantánidos. Con fórmula $[\text{Fe}_{3-x}\text{Ln}_x]\text{O}_4$ Ln= Gd; Dy; Lu. x = 0.05; 0.10; 0.15. . ....	43
<b>Figura 18:</b> Espectro Raman de las ferritas con sustituciones de Gadolinio con sus deconvoluciones.....	44
<b>Figura 19:</b> Espectros Raman de las Hematitas con sustituciones de Lantánidos. Con fórmula $[\text{Fe}_{2-x}\text{Ln}_x]\text{O}_3$ Ln= Gd; Dy; Lu. x = 0.0375; 0.0750; 0.113. ....	46
<b>Figura 20:</b> Espectro Raman de las Hematitas con sustituciones de Gadolinio con sus deconvoluciones.....	47
<b>Figura 21:</b> Espectro Raman de la magnetita donde se señalan las energías asociadas a los sitios tetraédricos y octaédrico ( <b>Arriba</b> ). Espectro Raman de la Ferrita con el área considerada para la relación $A_{1g}/T_{2g}$ ( <b>Abajo</b> ).. ....	49
<b>Figura 22:</b> Imagen TEM de la ferrita $\text{Fe}_{2.90}\text{Ln}_{0.10}\text{O}_4$ Ln = a) Gd; b) Dy; c) Lu.....	52
<b>Figura 23:</b> Comparación de histogramas de las ferritas a) $\text{Fe}_{2.9}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$ muestra una distribución de nanopartículas hasta los 14 nm de diámetro con una mayor proporción entre 4 y 5 nm de diámetro. b) $\text{Fe}_{2.9}\text{Dy}_{0.10}\text{O}_4$ muestra una distribución de nanopartículas hasta los 16	

nm de diámetro con una mayor proporción entre 4 y 5 nm de diámetro. c) $\text{Fe}_{2.9}\text{Lu}_{0.10}\text{O}_4$ muestra una distribución de nanopartículas hasta los 16 nm de diámetro con una mayor proporción entre 3 y 5 nm de diámetro.....	53
<b>Figura 24:</b> Imágenes representativas de bajo aumento y espectros EDS correspondientes para las fases $\text{Fe}_{2.95}\text{Ln}_{0.05}\text{O}_4$ con Ln = Gd; Dy; Lu.....	55
<b>Figura 25:</b> a) Imagen representativa de gran aumento y el patrón ED correspondiente (recuadro), b) vista detallada de una partícula que muestra (220) planos y c) patrón FFT correspondiente, para $\text{Fe}_{2.95}\text{Lu}_{0.05}\text{O}_4$ .....	56
<b>Figura 26:</b> a) Imágenes representativas de gran aumento y patrones ED correspondientes para a) $\text{Fe}_{2.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$ and b) $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$ .....	57
<b>Figura 27:</b> Histéresis magnética de Ferritas $\text{Fe}_{2.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_4$ M = Gd; Dy; Lu. Cuyos diámetros son 11,24 nm; 10,08 nm; 11,02 nm respectivamente medios a 300 K.....	58
<b>Figura 28:</b> Gráficos de histéresis magnética de la familia de ferritas de Gadolinio a 5 K, 150 K y 300 K.....	60
<b>Figura 29:</b> Coercitividad y remanencia de $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$ . En a) se muestra para todas las temperaturas mientras que en b) solo a 150 y 300 K.....	61
<b>Figura 30:</b> Gráficos de histéresis magnética de la familia de ferritas de Disprosio a 5 K, 150 K y 300 K.....	62
<b>Figura 31:</b> Gráficos de histéresis magnética de la familia de ferritas de Lutecio a 5 K, 150 K y 300 K.....	63
<b>Figura 32:</b> Ejemplo de identificación de temperatura de bloqueo para las ferritas <b>a)</b> $\text{Fe}_{2.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$ que presenta un diámetro de 7,69 nm. <b>b)</b> $\text{Fe}_{2.90}\text{Dy}_{0.10}\text{O}_4$ que presenta un diámetro de 7,55 nm. <b>c)</b> $\text{Fe}_{2.90}\text{Lu}_{0.10}\text{O}_4$ que presenta un diámetro 6,42 nm.....	68
<b>Figura 33:</b> Susceptibilidad magnética de la Magnetita, con y sin campo magnético en relación a la temperatura.....	69
<b>Figura 34:</b> Curvas de enfriamiento ZFC a 50 Oe para $\text{Fe}_{3-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ Ln = Gd; Dy; Lu. x = 0.05; 0.10; 0.15.....	70
<b>Figura 35:</b> Histéresis magnética de Hematita $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$ .....	72
<b>Figura 36:</b> Representación del ordenamiento de spines de forma antiparalela en la celda de la Hematita. Hierros representados en color café, oxígenos en color rojo.....	73
<b>Figura 37:</b> Susceptibilidad magnética medida a 500 Oe con y sin campo magnético en relación a la temperatura para $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$ .....	74
<b>Figura 38:</b> Susceptibilidad magnética medida a 100 Oe con y sin campo magnético en relación a la temperatura para $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$ .....	75

## RESUMEN

Las nanopartículas presentan varias aplicaciones tecnológicas que permiten hacer de ellas materiales para mejorar nuestra calidad de vida, siendo algunas de estas aplicaciones basadas en las propiedades magnéticas. El estudio del comportamiento magnético a escala nanométrica es conocido como nanomagnetismo y nos permite apreciar un nuevo enfoque al uso de nanopartículas; donde cada partícula puede comportarse como un solo dominio magnético. Una de las potenciales aplicaciones que presentan las nanopartículas magnéticas corresponde a su uso en el tratamiento del cáncer por medio de efecto hipertérmico, en el cual mediante de la manipulación controlada de la temperatura es posible realizar la apoptosis de una célula cancerígena.

Resulta de interés caracterizar nanopartículas de óxidos de hierro, sobre todo en derivados de la magnetita y también la hematita. Las ferritas son compuestos que se obtienen al realizar sustituciones en la magnetita, un compuesto tipo espinela inversa, que poseen la fórmula  $AB_2X_4$ , donde A representa un sitio tetraédrico, B un sitio octaédrico y X corresponde a Oxígeno. Desde el punto de vista químico, este tipo de fases permite sustituciones catiónicas isovalentes, tanto en el sitio octaédrico y como en el tetraédrico. Mientras que las hematitas presentan solo sitios octaédricos. En esta tesis se exponen los resultados de la síntesis y caracterización de materiales con estructura cristalina tipo espinela inversa, con la fórmula  $(Fe_{3-x}Ln_x)O_4$  con  $Ln = Gd; Dy; Lu$  y  $x = 0.05; 0.1; 0.15$ . Además, el estudio de compuestos tipo hematita obtenidos a partir de las Ferritas sintetizadas. La utilización de tierras raras en estos materiales presenta la posibilidad de estudiar la contribución magnética que pueden generar en las propiedades físicas de la magnetita y de la hematita.

## ABSTRACT

Nanoparticles offer various technological applications that make them materials capable of improving our quality of life, with some of these applications being based on their magnetic properties. The study of magnetic behavior at the nanoscale is known as nanomagnetism, which provides a new approach to the use of nanoparticles, where each particle can behave as a single magnetic domain. One potential application of magnetic nanoparticles lies in their use in cancer treatment through the hyperthermic effect, where controlled temperature manipulation can induce apoptosis in cancer cells.

It is of particular interest to characterize iron oxide nanoparticles, especially derivatives of magnetite and hematite. Ferrites are compounds obtained by making substitutions in magnetite, an inverse spinel compound with the formula  $AB_2X_4$ , where A represents a tetrahedral site, B an octahedral site, and X corresponds to oxygen. From a chemical perspective, this type of phase allows isovalent cationic substitutions in both octahedral and tetrahedral sites. In contrast, hematites only have octahedral sites. This thesis presents the results of the synthesis and characterization of materials with an inverse spinel crystalline structure, with the formula  $(Fe_{3-x}Ln_x)O_4$ , where  $Ln = Gd, Dy, Lu$  and  $x = 0.05, 0.1, 0.15$ . Additionally, it includes the study of hematite-type compounds obtained from the synthesized ferrites. The use of rare earth elements in these materials opens the possibility of studying their magnetic contributions to the physical properties of magnetite and hematite.

## RESUMEN EJECUTIVO

En este estudio se obtuvieron nanopartículas de compuestos tipo ferrita reemplazando los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$ , por cationes lantánidos  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ . Con la intención de estudiar las propiedades estructurales y magnéticas de las ferritas obtenidas. Por medio de la difracción de rayos x fue posible confirmar que pertenecen al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , y por técnicas como espectroscopía Raman y HR-TEM fue posible confirmar que estructuralmente los compuestos son isoestructurales respecto la fase prístina. Los compuestos obtenidos presentan la fórmula química esperada. Además de presentar un diámetro de  $\sim 10$  nm confirmado por análisis TEM.

Los ciclos de histéresis magnética confirman un aumento la saturación magnética, coercitividad y remanencia. Por medio de los análisis de susceptibilidad magnética fue posible determinar la temperatura de bloqueo y con esta la anisotropía magnética de las ferritas obtenidas.

A partir de las ferritas obtenidas se sintetizaron compuestos tipo hematitas por medio del método cerámico de altas temperaturas. Por medio de las técnicas mencionadas anteriormente fueron confirmados estos compuestos estructural y químicamente como hematitas. Las propiedades magnéticas de uno de los compuestos obtenidos indican como se modifican las características de la hematita prístina por medio de la sustitución de las lantánidos.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Formulación General.

1.1.1. Características de la Magnetita.

1.1.2. Propiedades magnéticas y aplicaciones de nanopartículas de  
Magnetita

1.1.3. Características de la Hematita

1.1.4. Características de los Lantánidos elegidos.

## 1.2. Hipótesis.

## 1.3. Objetivo General.

## 1.4. Objetivos Específicos.

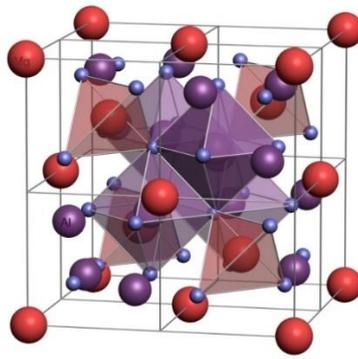
# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. FORMULACIÓN GENERAL.

### 1.1.1. Características de la Magnetita.

La magnetita es un mineral de hierro y oxígeno, y su nombre se debe probablemente a la ciudad griega de Magnesia. Sin embargo, también se cree que su nombre proviene de un pastor, llamado magnes, que descubrió este mineral y que se adhería a los clavos, es esta propiedad la que termina dando nombre al magnetismo.

La magnetita es un compuesto tipo espinela inversa perteneciente al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ [1] con la fórmula química  $Fe_3O_4$ . Las espinelas poseen la formula general  $AB_2X_4$  donde “A” representa un catión divalente que se ubica un sitio tetraédrico dentro de la espinela, a su vez “B” es un catión trivalente que se ubica dentro del sitio octaédrico de la Espinela. “X” corresponde a oxígeno o calcógenos[2]. La magnetita es denominada como una espinela inversa ya que, un catión con estado de oxidación tres se ubica en el sitio tetraédrico, mientras que en el sitio octaédrico se ubica un catión con estado de oxidación dos y uno con estado de oxidación tres:  $(Fe^{3+})_{tet}(Fe^{2+}Fe^{3+})_{oct}O_4$ .



**Figura 1:** Empaquetamiento cristalino de la ferrita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mostrando los átomos de oxígeno (esferas rojas) y los átomos de Hierro (esferas moradas y azules) en un empaquetamiento cúbico centrado en las caras. Además, se destacan los poliedros de coordinación del hierro generados por los sitios tetraédricos y octaédricos.

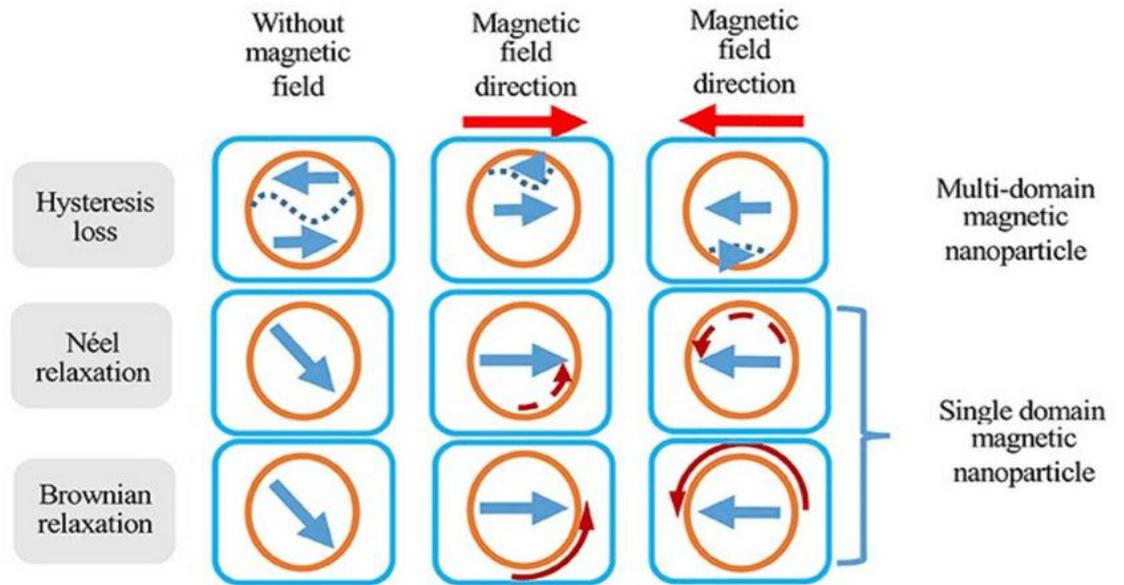
La estructura magnética de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puede ser descrita por la orientación de los espines de los átomos de hierro. Considerando que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) se encuentran en la posición cristalográfica W8(a) formando un tetraedro, mientras que el resto de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y los  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ )[3][4][5], se distribuyen aleatoriamente en el sitio W16(d)[6], coordinados octaédricamente. Los iones magnéticos ubicados en los sitios 8(a) y 16(d) se ubican de forma antiparalela y dado que la contribución magnética de los iones en cada sitio es distinta es que este compuesto posee un carácter ferrimagnético[7].

### **1.1.2. Propiedades magnéticas y aplicaciones de nanopartículas de Magnetita.**

La magnetita es un compuesto interesante por sus propiedades magnéticas, y como estas pueden ser utilizadas. Por ejemplo, se ha estudiado la posibilidad de utilizarlas en la refrigeración magnética (efecto magnetocalórico). Este efecto consiste en un cambio de temperatura cuando hay un cambio en un campo magnético aplicado al material. Se puede cuantificar el cambio reversible de la temperatura en el material cuando el cambio de campo tiene lugar en un proceso adiabático, o el cambio reversible de la entropía magnética si el cambio de campo se produce en un proceso isotérmico[8].

También se ha estudiado la posibilidad de utilizar nanopartículas derivadas de la magnetita en el tratamiento del cáncer. En este caso, es por medio del efecto hipertérmico[9], se genera la apoptosis de las células cancerígenas por medio de un aumento de la temperatura. El efecto hipertérmico se basa en la teoría de Maxwell la cual considera la resistencia que presenta una partícula metálica u óxido de un metal cuando se induce una corriente por estar ubicada en un campo magnético de corriente alterna[10]. Esta resistencia se considera una pérdida de energía que puede manifestarse como corrientes parásitas, resonancia y relajación[11] siendo esta última la que despierta principalmente el interés de este estudio ya que se ha demostrado que las nanopartículas magnéticas producen un aumento de temperatura cuando sufren un proceso de relajación [12]. El mecanismo por el cual ocurre la relajación que presentan este tipo de nanopartículas siendo estos el Browniano y el de Néel[13][14]. El primer

caso, se entiende como la rotación física de la nanopartícula y depende del medio en el que se encuentra[15]. Mientras que, la relajación de Néel se enfoca en la rotación del monodominio magnético dentro de la nanopartícula[16]. La Figura 2 ilustra la diferencia entre ambos mecanismos.

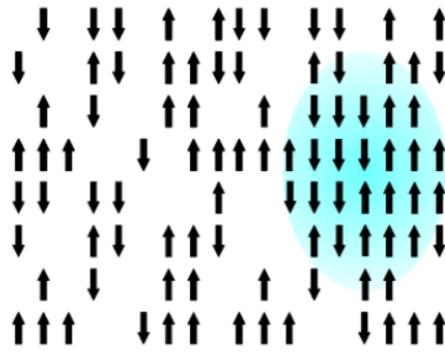


**Figura 2:** Un esquema de los diferentes modos de generación de calor utilizando nanopartículas magnéticas en la hipertermia. [14]

Como se mencionó anteriormente, las nanopartículas magnéticas son capaces de generar el efecto hipertérmico y pueden ser sintetizadas a partir de diversos elementos. Si tomamos en cuenta realizar sustituciones químicas en la magnetita se obtienen óxidos de hierro, comúnmente llamados ferritas[17], poseen variadas transiciones magnéticas entre 5 y 1000 K[18]. Por ejemplo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  muestra una transición ferrimagnética a paramagnética a la temperatura de 850 K o un cambio de orientación de anisotropía, es decir un cambio de eje de más fácil imanación, por debajo de los 130 K [19][20][21]. Por lo que es interesante realizar sustituciones catiónicas en la magnetita para obtener ferritas con modificaciones de estas

propiedades magnéticas. Se han publicado previamente trabajos de ferritas donde el hierro es sustituido químicamente cationes de Cobalto. Las ferritas sustituidas con cobalto presentan los mejores resultados ya que se le han dado aplicaciones versátiles en los campos de sensores, transductores, administración magnética de fármacos, almacenamiento de información de alta densidad, catálisis, biología, etc.[10][22]. Estos compuestos se basan en la sustitución química de átomos de hierro, ubicados en los espacios octaédricos y tetraédricos por cobalto en diversas proporciones, manteniendo la estructura cristalina de la espinela inversa, modificando propiedades físicas y químicas[23]. El Manganeseo, al igual que el Cobalto tiene una contribución es paramagnética ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $d^7$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $d^5$ ), y los resultados son diversos considerando el tamaño de las partículas[24]. En el caso del Cobalto por ejemplo puede afectar la magnitud de la entropía[25], mientras que las ferritas con sustituciones de Manganeseo se pueden obtener partículas superparamagnéticas[26].

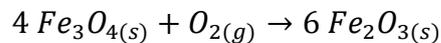
También existen evidencias de sustituciones en ferritas con diversos cationes en el sitio tetraédrico como el Zinc[27], Vanadio[22] y Circonio[28] disminuyendo propiedades magnéticas como saturación, coercitividad y remanencia. El caso del Zinc su configuración electrónica es  $d^{10}$ ; lo cual implica un carácter diamagnético. Por lo que al sustituir aleatoriamente el  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ , paramagnético) por iones no magnéticos, generan el efecto Griffith, que se manifiesta como un descenso en la temperatura de Curie donde la fase cambia su comportamiento de ferro- o ferrimagnético a paramagnético [29]:[30].



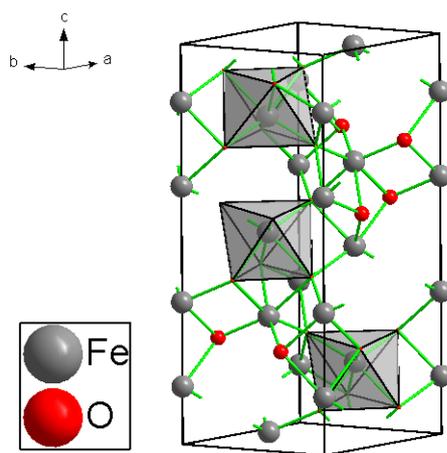
**Figura 3:** Representación Efecto Griffiths. Siendo las zonas blancas donde se ubican los cationes diamagnéticos, evitando la comunicación entre espines. Mientras que en la zona celeste los espines interactúan entre sí.

### 1.1.3. Características de la Hematita

Además, la magnetita es interesante porque presenta transiciones de fases de primer orden con la temperatura, formado por ejemplo  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , la cual recibe el nombre de Maghemita, así como la transformación de Magnetita a Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), siendo esta última la más estable[31], [32]. Se describe el proceso de oxidación de la Magnetita a Hematita considerando la captura de oxígeno por parte de la Magnetita, con la cual se forma la  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$  y coexiste con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para luego con ambas especies se forma la Hematita[33]. El proceso general se describe por medio de la siguiente ecuación estequiométrica[34].



La Hematita es un compuesto tipo corindón con fórmula química  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  perteneciente al grupo espacial  $R\bar{3}c$  [35], con los átomos de Fe y O que ocupan las posiciones de Wyckoff 12c y 18e respectivamente. El estado de oxidación del hierro es tres, el cual se ubica en el centro de octaedros que conforma coordinándose con seis oxígenos, con una celda unitaria que es más extensa a lo largo del eje “c”[36].



**Figura 4:** Empaquetamiento cristalino de la hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mostrando los átomos de oxígeno (esferas rojas) y los átomos de Hierro (esferas grises) en un empaquetamiento romboédrico. Además, se destacan los poliedros de coordinación del hierro generados por los sitios octaédricos.

Así, los derivados de estos elementos podrían ser posibles candidatos para el estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de distinta naturaleza. Por este motivo, en esta tesis se propone realizar la síntesis y caracterización de óxidos de hierro y sus distintas fases cristalinas, con el propósito de estudiar sus propiedades magnéticas. El estudio se enfocará principalmente en la caracterización de derivados de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), debido a que sus características estructurales están relacionadas entre sí, pues al aplicar altas temperaturas a la magnetita, esta presenta una transición de fase generando la hematita[37].

#### 1.1.4. Características de los Lantánidos elegidos.

Considerando que es posible modificar las propiedades magnéticas de las ferritas por la influencia de los cationes, se plantea sustituir pequeñas proporciones de Hierro presente en las fases tipo Ferrita y Hematita por elementos con estados de oxidación 3+. En el caso de la Ferrita resulta interesante ya que la posición que este puede ocupar es en el sitio octaédrico o tetraédrico, esto implica que la contribución magnética se podría efectuar en subredes distintas, así como provocar distintas distorsiones de red, lo cual podría afectar en las propiedades físicas. Mientras que, en la Hematita, solo puede ser en sitio octaédrico.

Uno de los elementos considerado las sustituciones químicas es el Gadolinio, ya que se han podido realizar sustituciones en óxidos de hierro obteniendo ferritas dopadas con características hipotérmicas[38], así como ferritas que al incorporar Gadolinio distorsionan la red, aumentando el desorden y formando Maghemitas[39][31]. Esto se podría atribuir al radio atómico del Gadolinio presente en la fase podría causando un desorden en la red[40]. También hay evidencia de la existencia de fases con sustituciones catiónicas de gadolinio en la Hematitas[41].

Otro elemento que se desea estudiar es el Disproso ( $Dy^{3+}, f^9$ ), ya que existe evidencia de sustitución en óxidos de Hierro[42], donde el Disproso sustituido podría exacerbar el carácter ferrimagnético. Esto resulta interesante, ya que podría modificar el carácter magnético de las ferritas y cambiar el carácter antiferromagnético de las Hematitas. Esto es considerando que el cálculo de momento magnético estima que el Disproso

presenta el valor más alto de momento magnético de los lantánidos ( $4f^9$ , lo que implica  $10,63\mu_B$ ).

También se utilizará Lutecio ( $Lu^{3+}, f^{14}$ ) con la intención de dopar con una tierra rara con carácter Diamagnético, con la intención de estudiar el efecto que tiene en la sustitución este tipo de compuestos, ya que el carácter magnético del Lutecio podría propiciar el efecto Griffiths provocando un descenso en la temperatura de Curie. Existe evidencia relacionada de que es posible obtener una ferrita de este compuesto[43].

En este trabajo, se propone la sustitución de Hierro con estado de oxidación tres por Gadolinio, Disprosio y Lutecio, considerando la síntesis de compuestos con la fórmula  $(Fe^{3+}_{1-x}M_x)_{tet}(Fe^{2+}Fe^{3+})_{oct}O_4$  y  $(Fe^{3+})_{tet}(Fe^{2+}Fe^{3+}_{1-x}M_x)_{oct}O_4$  con  $M = Gd; Dy; Lu$ , y  $X = 0,05; 0,10; 0,15; 0,30$ . Para luego, a partir de las fases obtenidas sintetizar los compuestos tipo hematita  $\alpha-Fe^{3+}_{1-x}M_xO_4$  con  $M = Gd; Dy; Lu$ , y  $X = 0,0375; 0,0750; 0,1130; 0,2250$ .

## 1.2. HIPOTESIS

Esta investigación estará centrada en la síntesis de Óxidos de Hierro tipo Ferrita y Hematita; y el estudio de sus propiedades magnéticas y eléctricas. A partir de esta idea se plantea la siguiente hipótesis:

Los compuestos con fórmula  $(\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{M}_x)_{\text{tet}}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_{\text{oct}}\text{O}_4$  y  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{M}_x)_{\text{oct}}\text{O}_4$  con  $\text{M} = \text{Gd}; \text{Dy}; \text{Lu}$ , y  $\text{X} = 0,05; 0,10; 0,15; 0,30$ , son tipo Ferrita independiente del radio atómico del elemento y la proporción en que sea la sustitución. Someter a altas temperaturas a las Ferritas producirá Hematitas independiente del radio atómico del elemento y la proporción del elemento sustituido. Las propiedades magnéticas se relacionan de manera directa con el carácter del elemento sustituido, aumentando el momento magnético en las sustituciones con Gadolinio y Disproso, y disminuyéndolo en el caso de Lutecio. Además, los materiales obtenidos nos permitirán estudiar el nanomagnetismo y su relación con el tamaño de partícula.

### 1.3. OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades Físicas y estructurales de óxidos de hierro tipo Ferrita y Hematita, al ser sustituidas con Gadolinio ( $Gd^{3+}$ ), Disprosio ( $Dy^{3+}$ ) y Lutecio ( $Lu^{3+}$ ).

### 1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar por medio del método de coprecipitación Ferritas dopadas con tierras raras y a partir de estas sintetizar hematitas por el método cerámico de altas temperaturas.
2. Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos por medio de difracción de rayos X y espectroscopía Raman.
3. Modificar las propiedades físicas de los compuestos por medio de la sustitución controlada de cationes en la estructura cristalina.
4. Caracterizar propiedades magnéticas de los compuestos, mediante estudios de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1. PREPARACIÓN DE OXIDOS DE HIERRO NANOPARTÍCULADOS.**

- 2.1.1. Reactivos.
- 2.1.2. Materiales y Equipos.
- 2.1.3. Síntesis de Ferritas.
- 2.1.4. Síntesis de Hematitas.

### **2.2. CARACTERIZACIÓN DE OXIDOS DE HIERRO NANOPARTÍCULADO.**

- 2.2.1. Caracterización Química por Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de dispersión de Rayos X (EDX/EDS).
- 2.2.2. Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX).
- 2.2.3. Caracterización estructural por Espectroscopia Raman.
- 2.2.4. Caracterización estructural por Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
- 2.2.5. Caracterización del tamaño por Microscopía electrónica de transmisión.

### **2.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE OXIDOS DE HIERRO NANOPARTÍCULADOS.**

## 2.1. PREPARACIÓN DE OXIDOS DE HIERRO NANOPARTÍCULADOS.

### 2.1.1. Reactivos

Los reactivos utilizados en la síntesis por coprecipitación para la magnetita y las ferritas y el reactivo utilizado como agente de precipitación para la síntesis hidrotermal utilizado en la síntesis de la hematita son los siguientes (**Tabla 1**).

**Tabla 1: Reactivos utilizados en las síntesis**

Reactivo	Estructura	Peso Molecular (g/mol)	Proveedor
Cloruro de Hierro (II) tetrahidratado	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	98,06	Merck
Cloruro de Hierro (III) hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	162,2	Merck
Cloruro de Gadolinio (III) hexahidratado	$\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	371,69	Sigma-Aldrich
Cloruro de Disprosio (III) hexahidratado	$\text{DyCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	376,86	Sigma-Aldrich
Cloruro de Lutecio (III) hexahidratado	$\text{LuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	389,42	Sigma-Aldrich
Acetato de Sodio	$\text{CH}_3\text{COONa}$	82,03	Merck

### 2.1.2. Materiales y Equipos

Los materiales utilizados serán descritos en su respectiva síntesis. Los equipos utilizados son descritos a continuación (**Tabla 2**):

**Tabla 2: Equipos utilizados en las síntesis**

<b>Equipo</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Balanza analítica	Mettler-Toledo	AT261
Placa calefactora/agitador magnético	SCIOGEX	MS-H280-Pro
Estufa de secado	Cenco instrument	95088-17
pH metro	Hanna Instrument	HI 9321
Horno tubular	Veto y Cia.	BTC-4100
Bomba Parr		
Horno Muffla	Thermo Scientific	FB1410M-33

### 2.1.3. Síntesis de Ferritas

La síntesis de los compuestos se hizo por medio del método de coprecipitación o precipitación básica, para ello se utilizaron los cloruros de los Cationes hidratados con el estado de oxidación dos y tres para los hierros y tres para los lantánidos, considerando las proporciones requeridas. Las sales fueron disueltas en ácido Clorhídrico 0.4 M calentado a 70 °C con agitación magnética por media hora. Luego, se utilizó hidróxido de sodio 1 M para producir la precipitación, hasta que alcanza pH 11, con esto los metales precipitan formando las ferritas [44][45]. Luego los compuestos obtenidos fueron filtrados al vacío con agua desionizada y secados a 40°C por 2 horas.

#### 2.1.4. Síntesis de Hematitas.

- i. Método cerámico de altas temperaturas:** En esta síntesis se utilizan como precursores las ferritas obtenidas en la síntesis por método de coprecipitación. Para ello las ferritas al ser calentadas en ampollas de cuarzo abiertas y puestas en los hornos tubulares. Esto es considerando que las ferritas al calentarlas sobre los 400°C se convierten en Hematita[37].
- ii. Método hidrotermal:** Para las hematitas sintetizadas por método hidrotermal tomando las sales de los Cloruros de los Cationes hidratados con el estado de oxidación tres para todas las especies y las proporciones requeridas. También se agrega Acetato de Sodio a 30 mL de agua destilada se calientan a 40 °C en baño maría por 2 hrs. Luego se colocan en una bomba Parr[46] para ser calentados a 200 °C por 18 horas en la muffla. Los compuestos obtenidos fueron filtrados al vacío con agua desionizada y secados en una estufa.

## **2.2. CARACTERIZACIÓN DE OXIDOS DE HIERRO NANOPARTÍCULADOS.**

### **2.2.1. Caracterización Química por Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de dispersión de Rayos X (EDX/EDS).**

Se determinó la composición química de los compuestos obtenidos por medio de espectroscopía SEM-EDX/EDS, realizado en el equipo JEOL JMS5410. El análisis SEM fue utilizado para comprobar la distribución y homogeneidad de los elementos presentes en la muestra por medio de la función de mapeo del equipo. Mientras que el análisis EDX/EDS nos permite saber la proporción en la que se encuentran los elementos presentes y de esta manera conocer su fórmula Química.

### **2.2.2. Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX).**

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados estructuralmente por medio de difracción de rayos x de polvo policristalino realizado en un equipo Brucker Advance D8. Este análisis permite comprobar en que grupo espacial se encuentra el compuesto obtenido, en este caso  $Fd\bar{3}m$  y de esta manera comprobar que tipo de estructura cristalina que se obtuvo. Por este método también es posible detectar impurezas por medio de la aparición de señales no indexables. La indexaciones fueron realizadas con el Programa CHECKCELL con el cual también es posible determinar los tamaños de calda.

Por medio del análisis de ajuste de la función de Voigt del programa Origin Pro 8.5 fue posible obtener las alturas de ancho medio de las señales con las cuales se realizaron los cálculos de Scherrer para obtener los diámetros estimados de las nanopartículas.

El análisis Rietveld fue realizado por medio del programa TOPAS versión 4.2 Bruker AXS.

### **2.2.3. Caracterización estructural por Espectroscopia Raman.**

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados estructuralmente por medio de espectroscopía Raman utilizando un equipo Raman confocal Witec Alpha 300. En todas las mediciones se utilizó un láser de Argón con una longitud de onda de excitación de 532 nm, un lente objetivo 20x con apertura numérica de 0,75 y una cámara CCD refrigerada eléctricamente. La potencia del láser en las muestras fue de 1,3 mW, la resolución espectral fue de  $4\text{ cm}^{-1}$  y se realizaron 1000 escaneos por segundo. Los espectros fueron registrados en la región de 200 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

La espectroscopía Raman nos permite realizar un análisis de los modos normales de vibración de los compuestos [1], y con ello, comparar la similitud entre materiales y observar la diferencia de las señales obtenidas en las fases al ser modificadas debido a la sustitución catiónica propuesta en esta tesis.

Para el estudio de los modos vibraciones se utilizó la deconvolución por medio de la función Lorentziana, utilizando el programa Origin Pro 8.5.

#### **2.2.4. Caracterización estructural por Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.**

Los patrones de difracción de electrones (ED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se obtuvieron utilizando un JEOL JEM 3000 que operaba a un voltaje de aceleración de 300 kV. Las muestras se prepararon triturando los polvos bajo n-butanol y dispersándolos sobre rejillas de cobre cubiertas con una película de carbono poroso. Los análisis químicos semicuantitativos se llevaron a cabo utilizando EDS.

#### **2.2.5. Caracterización del tamaño por Microscopía electrónica de transmisión.**

Los compuestos sintetizados fueron sometidos a un análisis de Microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un equipo Hitachi modelo HT7700. Este análisis se realizó con el fin de determinar el tamaño y distribución de las partículas sintetizadas.

### **2.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE OXIDOS DE HIERRO NANOPARTÍCULADOS.**

Se realizaron mediciones magnéticas en muestras de polvo formando pellets utilizando un susceptómetro. La naturaleza magnética del material se determinó estudiando la respuesta magnética que presenta el material por medio de las medidas de susceptibilidad[47] en un Magnetómetro Quantum Desing MPMS XL5 SQUID, utilizando ciclos de enfriamiento de campo cero/enfriamiento de campo (ZFC/FC) en campos bajos (normalmente 50 Oe). Se llevaron a cabo mediciones magnéticas complementarias utilizando un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) Quantum Design Dycool. Los datos de corriente continua se recopilaron bajo un campo aplicado externamente de 100 Oe en el rango de temperatura de 1,8 a 300 K. Las mediciones de magnetización isotérmica se realizaron entre 0 y 60 kOe a 300 K.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS ELEMENTAL

- 3.1.1. Ferritas con sustituciones de Gadolinio, Disproso y Lutecio.
- 3.1.2. Hematitas con sustituciones de Gadolinio, Disproso y Lutecio.

#### 3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

- 3.2.1. Ferritas con sustituciones de Gadolinio, Disproso y Lutecio.
- 3.2.2. Refinamiento Rietveld para Ferritas.
- 3.2.3. Hematitas con sustituciones de Gadolinio, Disproso y Lutecio.
- 3.2.4. Método hidrotermal para Hematita  $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$ .
- 3.2.5. Tamaño de partícula por cálculo de Scherrer.

#### 3.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN.

- 3.3.1. Características de la Magnetita y Hematita.
- 3.3.2. Ferritas con sustituciones de Gadolinio, Disproso y Lutecio.
- 3.3.3. Hematitas con sustituciones de Gadolinio, Disproso y Lutecio.
- 3.3.4. Comparación de áreas de los espectros Raman.

### 3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN.

3.4.1. Análisis TEM para ferritas.

3.4.2. Análisis HR-TEM para ferritas.

### 3.5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

3.5.1. Propiedades magnéticas de ferritas.

3.5.2. Curvas de magnetización ZFC-FC de Ferritas.

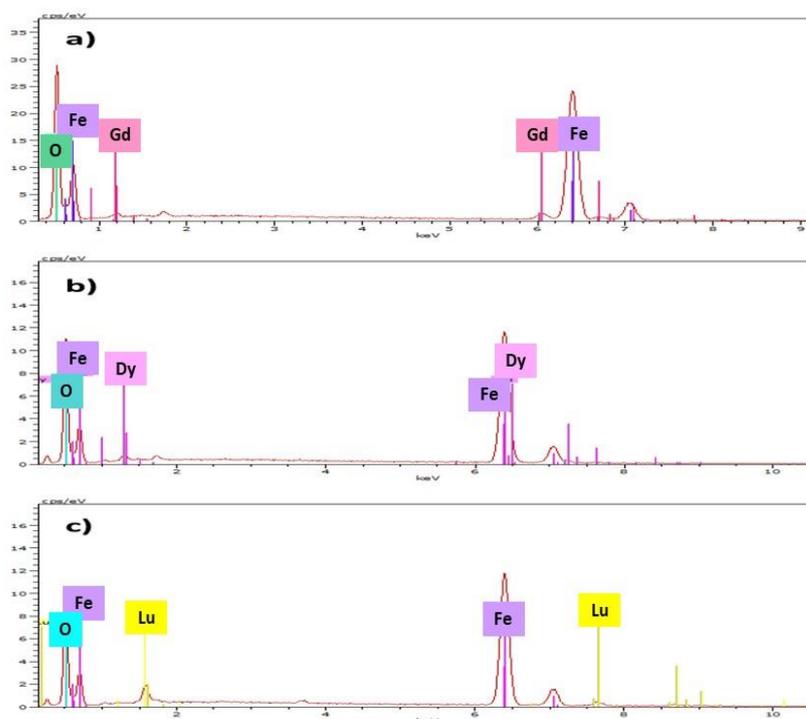
3.5.3. Relación Saturación, remanencia y coercividad.

3.5.4. Comportamiento magnético de Hematita  $\alpha$ -Fe<sub>1.93</sub>Lu<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS ELEMENTAL.

#### 3.1.1. Ferritas con sustituciones de Gadolinio, Disproσιο y Lutecio.

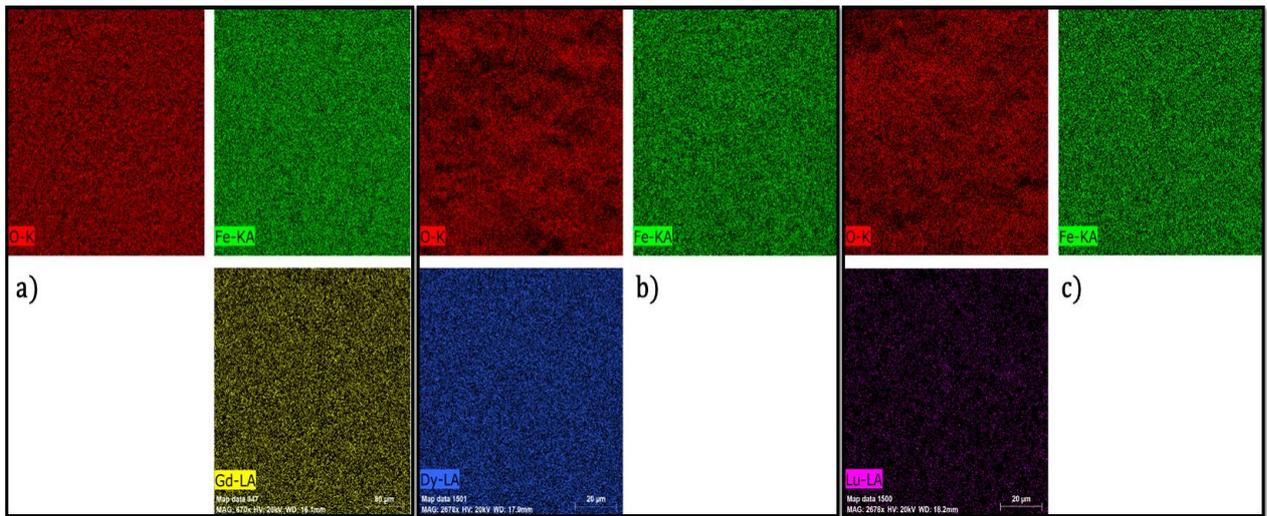
Mediante la técnica SEM-EDS se realizó un análisis elemental para confirmar la presencia de las tierras raras y del hierro en los materiales sintetizados. En la Figura 5 se muestran algunos ejemplos del espectro de emisión EDS. A partir de estos análisis se puede confirmar la presencia de Hierro y de los lantánidos sustituyentes, Gadolinio, Disproσιο y Lutecio.



**Figura 5:** Energía de ionización característica de elementos que conforman las ferritas  $\text{Fe}_{2.90}\text{Ln}_{0.10}\text{O}_4$  Ln = Gd; Dy; Lu.

Los espectros EDS y análisis elemental por mapeo (Atomic Resolution Elemental Mapping) indican que las muestras son homogéneas. En la Figura 6 se puede observar

que las muestras no presentan una zona de alta concentración elemental, lo cual indica una distribución homogénea de los elementos. En la Tabla 3 se presentan los resultados de las composiciones químicas, tanto el análisis general como tres análisis puntuales.



**Figura 6:** Análisis Mapping que representa distribución de los elementos presentes en las Ferritas  $Fe_{2.90}Ln_{0.10}O_4$  Ln = a) Gd; b)Dy; c)Lu

**Tabla 3:** Fórmula química de las ferritas  $Fe_{2.90}Ln_{0.10}O_4$  (Ln = Gd; Dy; Lu) obtenidas a partir de las proporciones de los moles en relación a porcentajes de las masas de cada elemento.

Fases	Análisis	General	Puntual 1	Puntual 2	Puntual 3
$Fe_{2.90}Gd_{0.10}O_4$	Fe	2,90	2,90	2,90	2,90
	Gd	0,09	0,10	0,09	0,09
	O	4,76	4,74	4,80	4,74
$Fe_{2.90}Dy_{0.10}O_4$	Fe	2,90	2,90	2,90	2,90
	Dy	0,11	0,11	0,12	0,11
	O	4,53	4,36	4,76	4,73
$Fe_{2.90}Lu_{0.10}O_4$	Fe	2,90	2,90	2,90	2,90
	Lu	0,10	0,10	0,10	0,10
	O	4,22	4,04	4,47	3,93

Al realizar el cálculo de las relaciones estequiométricas molares, en base a los porcentajes obtenidos experimentalmente, se puede apreciar un exceso del oxígeno, lo cual se asocia a los límites de la técnica para su cuantificación. Además, se realizó una

comparación de los porcentajes teóricos que deberían aportar cada elemento considerando la fórmula química esperada y los porcentajes obtenidos del análisis EDX (Tabla 4).

**Tabla 4:** Comparación de porcentajes de los elementos para  $\text{Fe}_{2,90}\text{Ln}_{0,10}\text{O}_4$  Ln = Gd; Dy; Lu.

Fases	Elemento	Porcentaje teórico por Fórmula	Análisis General	Análisis Puntual 1	Análisis Puntual 2	Análisis Puntual 3
$\text{Fe}_{2,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_4$	Fe	67,01	64,02	63,96	64,10	64,18
	Gd	6,51	5,85	6,07	5,54	5,78
	O	26,48	30,13	29,96	30,37	30,04
$\text{Fe}_{2,90}\text{Dy}_{0,10}\text{O}_4$	Fe	66,87	64,00	65,01	62,71	63,50
	Dy	6,71	7,35	6,98	7,80	6,86
	O	26,42	28,65	28,02	29,64	29,64
$\text{Fe}_{2,90}\text{Lu}_{0,10}\text{O}_4$	Fe	66,53	65,39	66,22	64,46	66,78
	Lu	7,19	7,34	7,34	7,06	7,27
	O	26,29	27,26	26,43	28,49	25,95

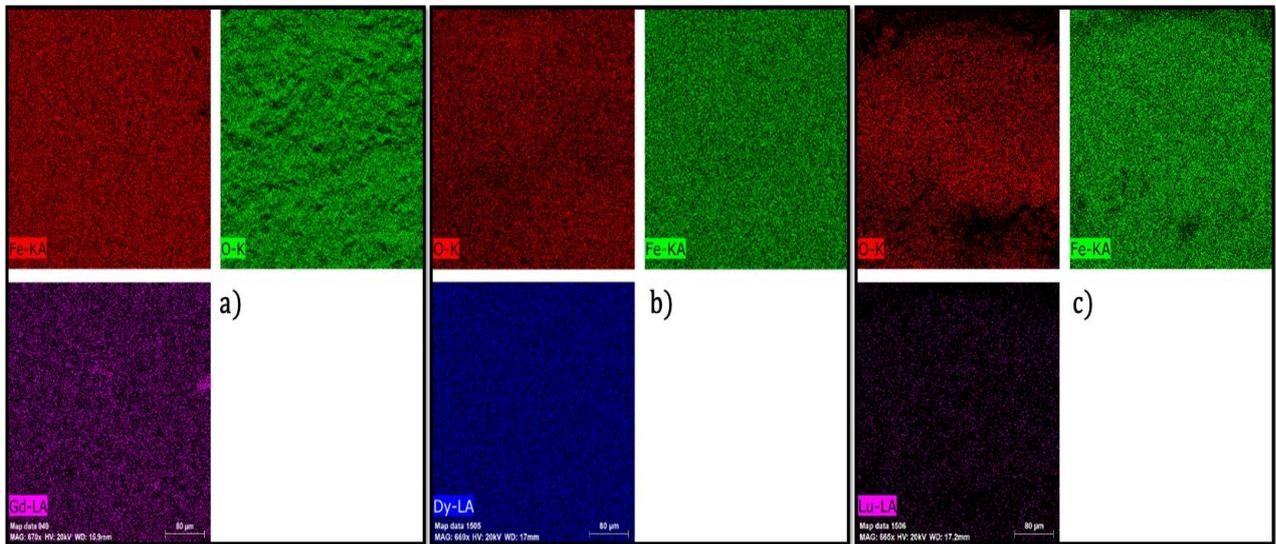
Se puede apreciar que las diferencias porcentuales entre la fórmula teórica y los obtenidos de los análisis son del orden del ~5%. En el Anexo 2 se encuentran los resultados para todas las composiciones sintetizadas en esta tesis. La Tabla 5 contiene los resultados de las fórmulas químicas obtenidas.

**Tabla 5:** Formulas químicas obtenidas por medio de la técnica EDX .

Fases	Fe	Lantánido	O
$\text{Fe}_{2,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_4$	2,95	0,0568	2,82
$\text{Fe}_{2,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_4$	2,90	0,0817	3,69
$\text{Fe}_{2,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_4$	2,85	0,137	3,79
$\text{Fe}_{2,95}\text{Dy}_{0,05}\text{O}_4$	2,95	0,0568	2,82
$\text{Fe}_{2,90}\text{Dy}_{0,10}\text{O}_4$	2,90	0,0817	3,69
$\text{Fe}_{2,85}\text{Dy}_{0,15}\text{O}_4$	2,85	0,1374	3,78
$\text{Fe}_{2,95}\text{Lu}_{0,05}\text{O}_4$	2,95	0,0405	3,96
$\text{Fe}_{2,90}\text{Lu}_{0,10}\text{O}_4$	2,90	0,102	4,15
$\text{Fe}_{2,85}\text{Lu}_{0,15}\text{O}_4$	2,85	0,129	4,01

### 3.1.2. Hematitas con sustituciones de Gadolinio, Disprobio y Lutecio.

Respecto a las hematitas obtenidas a partir de las Ferritas  $\text{Fe}_{2.90}\text{Ln}_{0.10}\text{O}_4$   $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ ; Dy; Lu, en la Figura 7 se puede confirmar la presencia de todos los elementos que conformaban la Hematita obtenida a partir de la transformación térmica de las ferritas. Las fases obtenidas son homogéneas, dentro de los límites de detección de la técnica.



**Figura 7:** Análisis Mapping que representa distribución de los elementos presentes en las hematitas  $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Ln}_{0.075}\text{O}_4$  Ln = a) Gd; b)Dy; c)Lu.

Al igual que en las ferritas, se realizó una comparación de los porcentajes teóricos a partir de la fórmula química esperada y los porcentajes obtenidos del análisis EDS (Tablas 6 y 7).

**Tabla 6:** Fórmula química de las Hematitas obtenidas a partir de las proporciones de los moles en relación a porcentajes de las masas de cada elemento.

Fases	Análisis	General	Puntual 1	Puntual 2	Puntual 3
$\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Gd}_{0.0750}\text{O}_3$	Fe	1,925	1,925	1,925	1,925
	Gd	0,064	0,062	0,066	0,062
	O	3,486	3,433	3,455	3,473
$\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Dy}_{0.0750}\text{O}_3$	Fe	1,925	1,925	1,925	1,925
	Dy	0,064	0,071	0,082	0,071
	O	2,730	2,896	3,160	3,136
$\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$	Fe	1,925	1,925	1,925	1,925
	Lu	0,060	0,062	0,063	0,062
	O	2,173	2,212	2,036	2,228

**Tabla 7:** Comparación de porcentajes de los elementos para  $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Ln}_{0.0750}\text{O}_4$  Ln = Gd; Dy; Lu.

Fases	Elemento	Porcentaje teórico por Fórmula	Análisis General	Análisis Puntual 1	Análisis Puntual 2	Análisis Puntual 3
$\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Gd}_{0.0750}\text{O}_3$	Fe	64,26	62,01	62,41	62,08	62,21
	Gd	7,05	5,82	5,70	6,00	5,63
	O	28,69	32,17	31,89	31,92	32,15
$\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Dy}_{0.0750}\text{O}_3$	Fe	64,11	66,52	65,01	62,71	63,50
	Dy	7,27	6,45	6,98	7,80	6,86
	O	28,62	27,03	28,02	29,49	29,64
$\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$	Fe	64,94	70,35	69,89	71,14	69,78
	Lu	7,78	6,89	7,10	7,30	7,09
	O	28,46	22,75	23,01	21,56	23,14

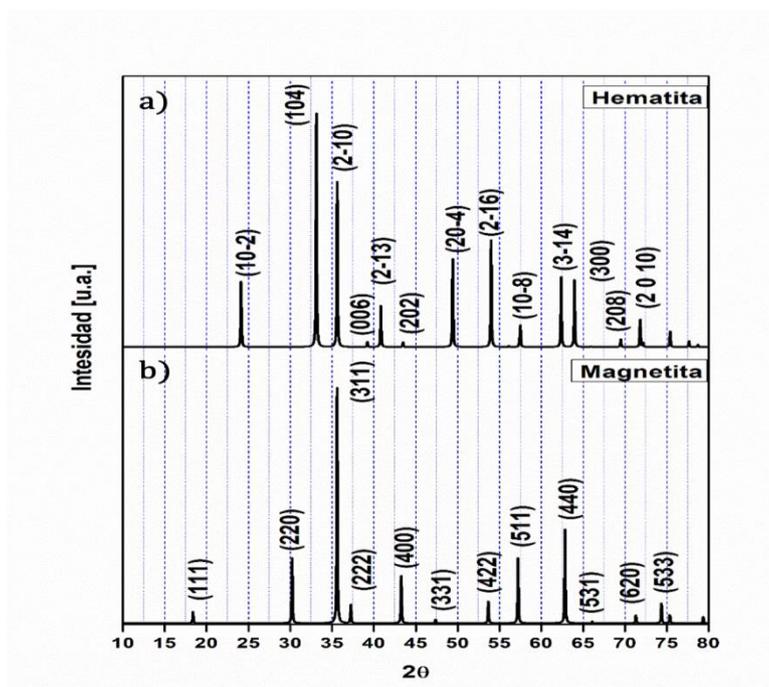
En este caso, se puede apreciar que la diferencia entre la proporción de hierro esperado y la obtenida es menor al 1%; mientras que para el Gadolinio y el Oxígeno las diferencias entre los porcentajes obtenidos y el porcentaje esperado por la fórmula química se mantienen dentro de un margen inferior al 5%. En la Tabla 8 se muestra la fórmula química de las Hematitas analizadas.

**Tabla 8:** Formulas químicas obtenidas por medio de la técnica EDX .

<b>Fases</b>	<b>Fórmula química</b>		
	<b>Fe</b>	<b>Gd</b>	<b>O</b>
$\text{Fe}_{1.96}\text{Gd}_{0.0375}\text{O}_3$	1,97	0,0311	2,51
$\text{Fe}_{1.93}\text{Gd}_{0.0750}\text{O}_3$	1,93	0,0642	3,49
$\text{Fe}_{1.96}\text{Dy}_{0.0375}\text{O}_3$	1,96	0,0200	2,67
$\text{Fe}_{1.93}\text{Dy}_{0.0750}\text{O}_3$	1,93	0,0749	3,06
$\text{Fe}_{1.96}\text{Lu}_{0.0375}\text{O}_3$	1,96	0,0200	2,67
$\text{Fe}_{1.92}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$	1,93	0,0749	3,06

### 3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

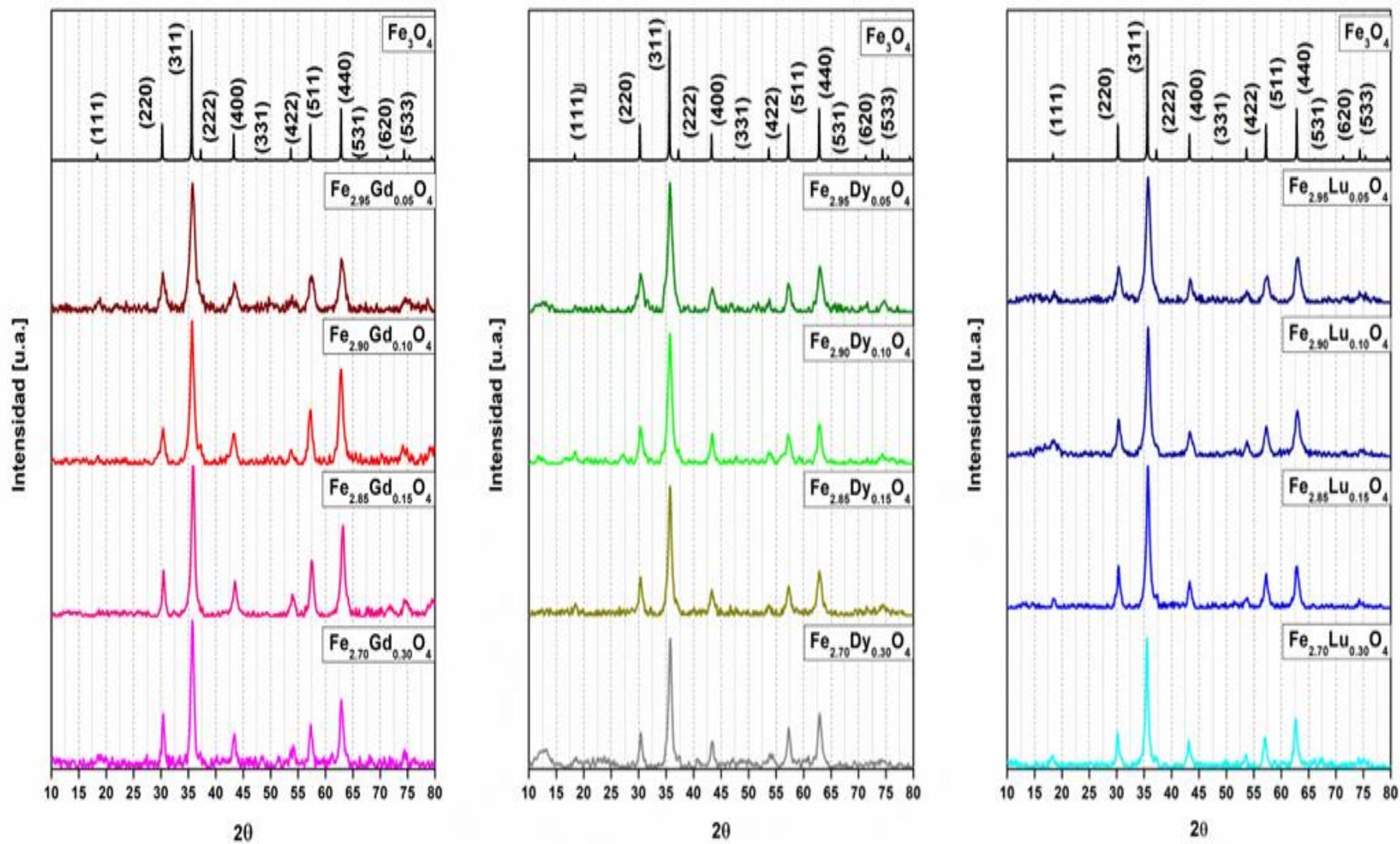
Por medio del análisis de los patrones de difracción de rayos X, se puede observar que los productos de las reacciones de composición nominal  $[\text{Fe}_{3-x}\text{Ln}_x]\text{O}_4$   $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}; \text{Dy}; \text{Lu}$ .  $x = 0.05; 0.10$  y  $0.15$  son compuestos tipo espinela inversa. Las señales obtenidas en el patrón de difracción pueden ser indexados en el grupo espacial también es  $Fd\bar{3}m$  característico de este tipo de compuestos[48] y con el patrón de difracción de un monocristal de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Para los compuestos tipo hematita se utilizó como referencia una difracción de un monocristal de referencia de la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 8).



**Figura 8:** a) Difractograma de la Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) b) Difractograma de la Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

#### 3.2.1. Ferritas con sustituciones de Gadolinio, Disproso y Lutecio.

En la Figura 9 se presentan los DRX de las muestras sintetizadas y de la referencia, el cual fue simulado a partir de un análisis de DRX de monocristal de la magnetita.



**Figura 9:** Comparación entre difractogramas de los compuestos de cada familia de Ferritas  $[\text{Fe}_{3-x}\text{Ln}_x]\text{O}_4$  Ln = Gd; Dy; Lu.  $x = 0.05; 0.10; 0.15$  y  $0.30$

Los DRX fueron indexados utilizando el programa CHECKCELL. En la Tabla 9 es posible notar que el tamaño de la celda de las ferritas sintetizadas presenta un aumento de tamaño de la celda considerando la magnetita prístina. En los anexos se encuentra la indexación de todos los productos obtenidos.

**Tabla 9:** Valores de aristas y volúmenes de celda de ferritas con sustituciones de Lantánidos.

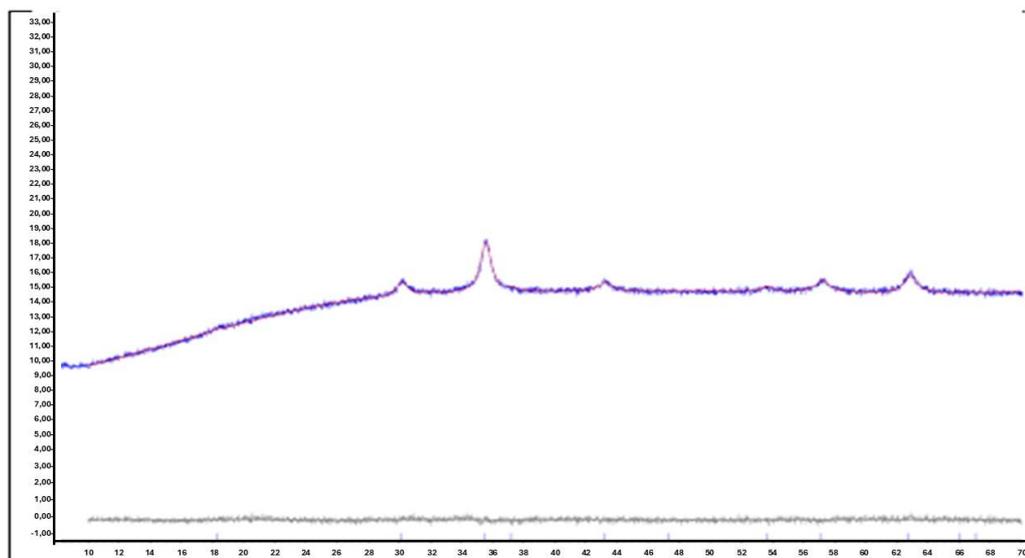
<b>Fórmula</b>	<b>a (Å)</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,3381 (0,0096)	579,70(0,2401)
Fe <sub>2.95</sub> Gd <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	8,3566 (0,0227)	583,56 (0,5691)
Fe <sub>2.90</sub> Gd <sub>0.10</sub> O <sub>4</sub>	8,3791(0,0113)	588,29 (0,2841)
Fe <sub>2.85</sub> Gd <sub>0.15</sub> O <sub>4</sub>	8,3720 (0,0086)	586,80 (0,2160)
Fe <sub>2.70</sub> Gd <sub>0.30</sub> O <sub>4</sub>	8,3616 (0,0036)	584,61 (0,0903)
Fe <sub>2.95</sub> Dy <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	8,3809 (0,0183)	588,67 (0,4601)
Fe <sub>2.90</sub> Dy <sub>0.10</sub> O <sub>4</sub>	8,3849 (0,0319)	589,15 (0,8024)
Fe <sub>2.85</sub> Dy <sub>0.15</sub> O <sub>4</sub>	8,3834 (0,0257)	589,20 (0,6464)
Fe <sub>2.70</sub> Dy <sub>0.30</sub> O <sub>4</sub>	8,3738 (0,0108)	587,18 (0,2713)
Fe <sub>2.95</sub> Lu <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	8,3743 (0,0068)	587,28 (0,1708)
Fe <sub>2.90</sub> Lu <sub>0.10</sub> O <sub>4</sub>	8,3868 (0,0075)	589,91 (0,1887)
Fe <sub>2.85</sub> Lu <sub>0.15</sub> O <sub>4</sub>	8,3900 (0,0196)	590,59 (0,4933)
Fe <sub>2.70</sub> Lu <sub>0.30</sub> O <sub>4</sub>	8,3870 (0,0070)	589,96 (0,1761)

### 3.2.2. Refinamiento Rietveld para Ferritas.

Con el fin de corroborar la información cristalográfica de las muestras se realizó refinamiento Rietveld de los patrones de difracción. En este análisis se realiza un ajuste de mínimos cuadrados entre un perfil teórico, planteado por medio de la información cristalográfica en este caso de una magnetita, con los datos experimentales. El refinamiento Rietveld fue realizado por TOPAS versión 4.2 del software Bruker AXS. En este caso, se utilizaron los patrones de difracción de las muestras Fe<sub>2.95</sub>Gd<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2.95</sub>Lu<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> (ver tabla 10 y Figura 10).

**Tabla 10:** Índice-R, grupo espacial, cristalinidad y tamaño obtenido por refinamiento Rietveld con los patrones de difracción de ferritas sintetizadas.

Fase	R-Bragg	Grupo Espacial	Tamaño del Cristal (nm)	Porcentaje de Cristalinidad (%)
$\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$	0.177	$Fd\bar{3}m$	12.2	11
$\text{Fe}_{2.95}\text{Lu}_{0.05}\text{O}_4$	0.133		11.4	24

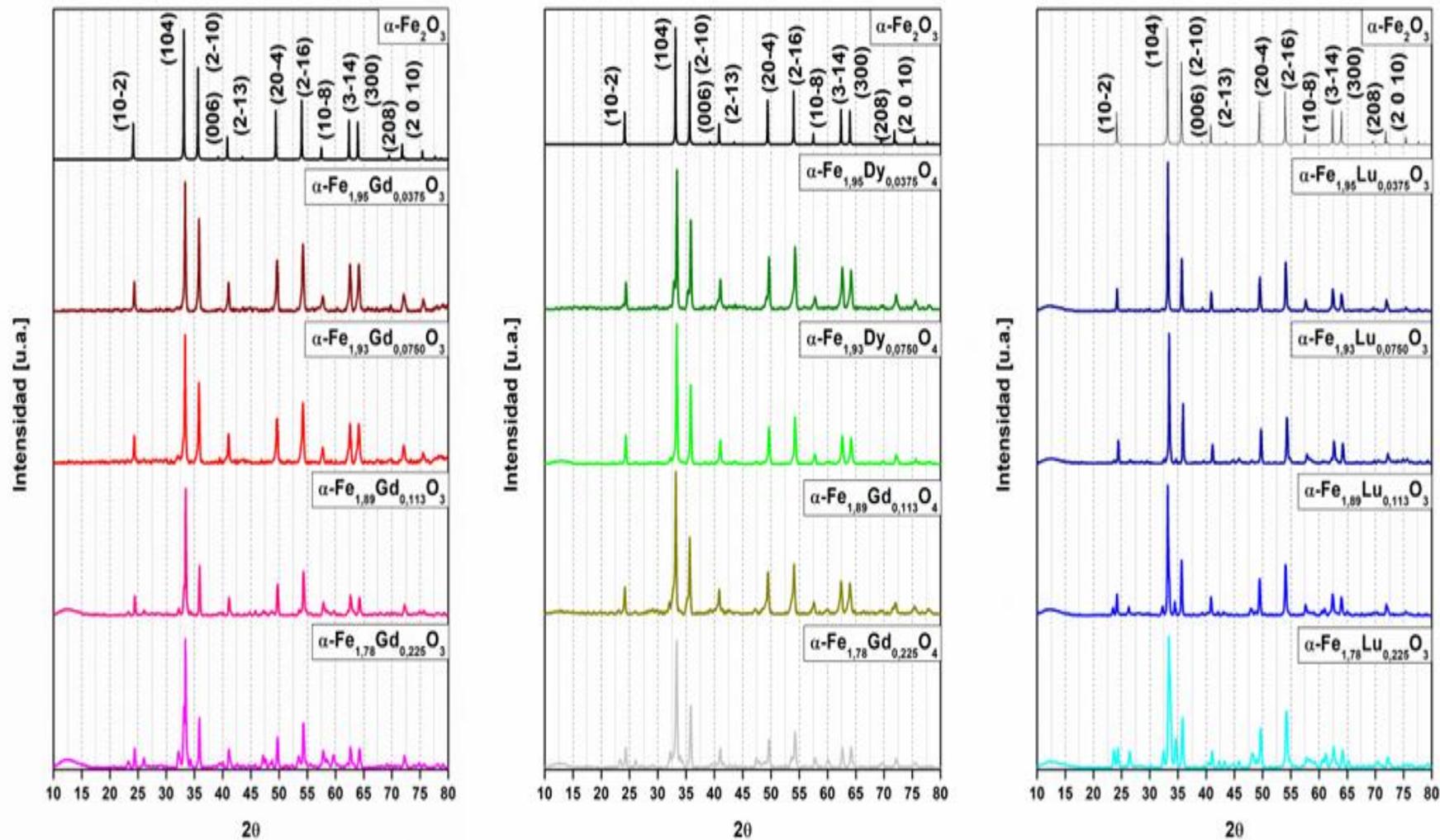


**Figura 10:** Perfiles DRX observados, calculados y diferenciados de  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$  ajustados utilizando el método Rietveld con el software TOPAS.

A partir del análisis se puede establecer que estos materiales poseen estructura de espinela inversa y pueden ser ajustados con una ferrita sustituida por tierras raras. Además, se obtuvieron los porcentajes de cristalinidad de los materiales.

### 3.2.3. Hematitas con sustituciones de Gadolinio, Disproso y Lutecio.

En la Figura 11 se presentan los difractogramas experimentales y el patrón de referencia de un diagrama simulado a partir de los datos de DRX de monocristales de la Hematita[36]. Sin embargo, en este caso se puede apreciar que para las fases  $\text{Fe}_{1.78}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_3$  con  $\text{Ln} = \text{Gd}; \text{Dy}; \text{Lu}$ , presenta señales no indexables, atribuidas a fases secundarias. Además, en algunos difractogramas es posible observar señales entre  $10$  a  $15$  en  $2\theta$ : las cuales se atribuyen a la falta de cristalinidad de la muestra.



**Figura 11:** Comparación entre difractogramas de los compuestos de la familia de Hematitas sintetizadas.  $[\text{Fe}_{2-x}\text{Ln}_x]\text{O}_3$  Ln = Gd; Dy; Lu.  $x = 0.0375; 0.0750; 0.113$  y  $0.225$ .

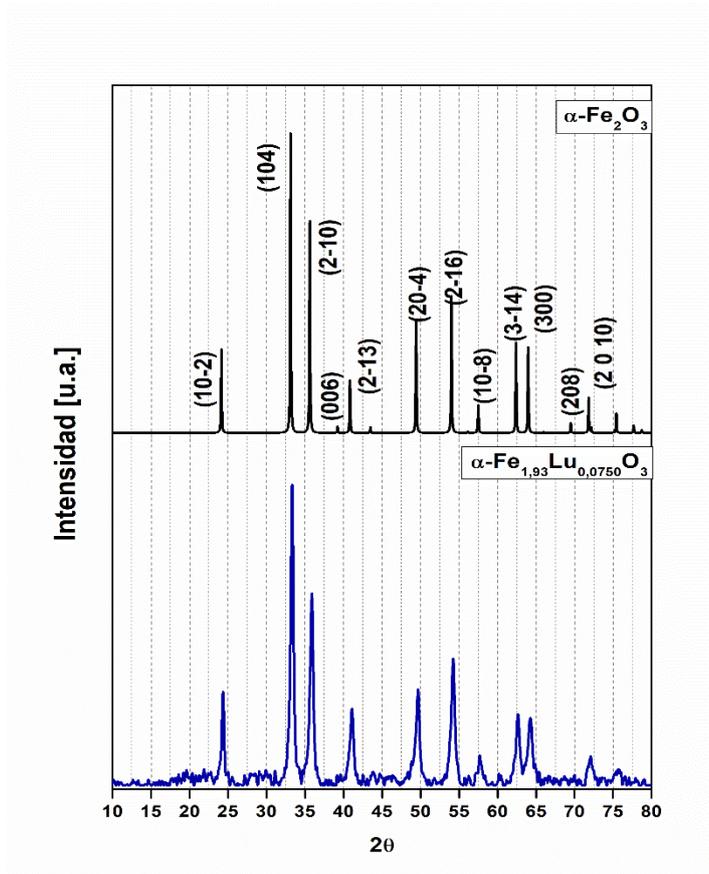
En la Tabla 11 se presentan las constantes de red calculadas a partir de la indexación de los DRX. En la Tabla 9 es posible notar que el tamaño de la celda de las ferritas sintetizadas presenta una disminución de ~1%, mostrando una contracción considerando la hematita prístina sintetizada y los valores que presenta la hematita en la literatura[36].

**Tabla 11:** Valores de aristas y volúmenes de celda de hematitas con sustituciones de Lantánidos.

Fórmula	a (Å°)	c (Å°)	V (Å <sup>3</sup> )
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^*$	5,0376 (0,0008)	13,767 0,0003)	349,37 (0,1185)
$\alpha\text{-Fe}_{1.96}\text{Gd}_{0.0375}\text{O}_3$	5,0387 (0,0013)	13,755 (0,0003)	349,22 (0,0172)
$\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Gd}_{0.0750}\text{O}_3$	5,0438 (0,0013)	13,753 (0,0003)	349,88 (0,0172)
$\alpha\text{-Fe}_{1.89}\text{Gd}_{0.113}\text{O}_3$	5,0339 (0,0019)	13,738 (0,0008)	348,11 (0,0233)
$\alpha\text{-Fe}_{1.96}\text{Dy}_{0.0375}\text{O}_3$	5,0399 (0,0015)	13,752 (0,0003)	349,30 (0,0192)
$\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Dy}_{0.075}\text{O}_3$	5,0383 (0,0012)	13,751 (0,0002)	349,06 (0,0148)
$\alpha\text{-Fe}_{1.89}\text{Dy}_{0.113}\text{O}_3$	5,0377 (0,0006)	13,754 (0,0003)	349,05 (0,0102)
$\alpha\text{-Fe}_{1.96}\text{Lu}_{0.0375}\text{O}_3$	5,0352(0,0016)	13,748 (0,0003)	348,56 (0,0202)
$\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$	5,0325 (0,0016)	13,748 (0,0004)	348,18 (0,0216)
$\alpha\text{-Fe}_{1.89}\text{Lu}_{0.113}\text{O}_3$	5,0381 (0,0011)	13,755 (0,0002)	349,14 (0,0138)

### 3.2.4. Método hidrotermal para Hematita $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$

Con la intención de realizar las debidas comparaciones respecto a las características estructurales y físicas, se realizó una síntesis hidrotermal en particular de la fase  $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$  como referencia. A diferencia de la síntesis utilizando las ferritas como intermediario, en este caso el proceso se lleva a cabo a partir de las sales de Cloruros de hierro (III) y la del Lutecio, en la siguiente figura se adjunta el resultado.



**Figura 12:** [Abajo] Difractograma de la Hematita sintetizada, [Arriba] Difractograma de la Hematita de referencia.

### 3.2.5. Tamaño de partícula por cálculo de Scherrer.

Por medio de los Difractogramas obtenidos es posible realizar el cálculo del tamaño de partícula[49] para ello se utiliza la siguiente ecuación:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Donde L es tamaño del cristalito en nanómetros, K es la constante de Scherrer, la cual asume un valor dependiendo la forma que tenga la partícula, y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos x, en este caso 1,5406 Å, que corresponde a la radiación  $K\alpha$  del Cobre.  $\beta$  corresponde a la altura de ancho medio de la señal del Difractograma (o en inglés la

sigla FWHM) y  $q$  es la posición angular de las señales, la mitad de  $2\theta$ . Para poder determinar los valores asociados al difractograma se utilizó el programa Origin pro, con el cual fue posible realizar un análisis no lineal por medio de la función de Voigt.

**Tabla 12:** Valores de los diámetros y volúmenes de las nanopartículas calculados por la ecuación de Scherrer.

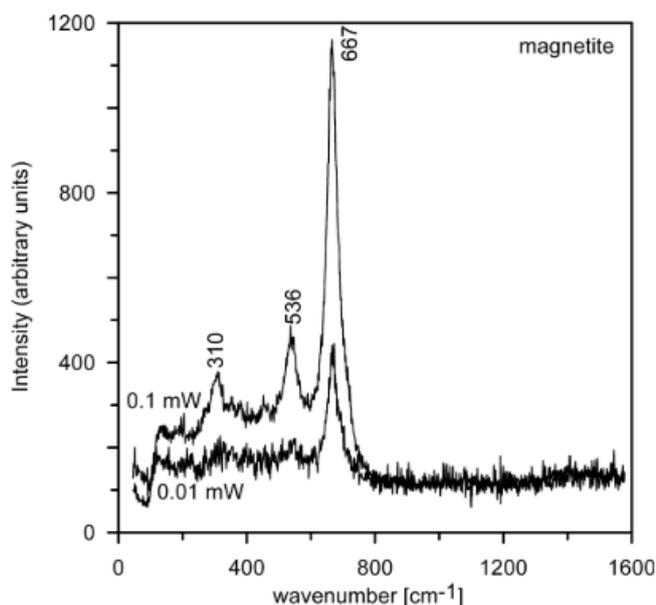
<b>Fórmula Química</b>	<b>Diámetro (nm)</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Diámetro (nm)</b>
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	10,92(0,33)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	23,23(1,96)
<b>Fe<sub>2.95</sub>Gd<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	10,53(2,00)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>1.96</sub>Gd<sub>0.0375</sub>O<sub>3</sub></b>	31,15(4,69)
<b>Fe<sub>2.90</sub>Gd<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	11,24(0,81)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>1.93</sub>Gd<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub></b>	31,53(4,71)
<b>Fe<sub>2.85</sub>Gd<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	12,50(1,51)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>1.89</sub>Gd<sub>0.113</sub>O<sub>3</sub></b>	34,81(6,70)
<b>Fe<sub>2.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	8,79(0,76)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>1.96</sub>Dy<sub>0.0375</sub>O<sub>3</sub></b>	30,10(6,82)
<b>Fe<sub>2.90</sub>Dy<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	10,69(1,32)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>1.93</sub>Dy<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub></b>	30,91(4,73)
<b>Fe<sub>2.85</sub>Dy<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	11,40(1,30)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>1.89</sub>Dy<sub>0.113</sub>O<sub>3</sub></b>	29,98(5,56)
<b>Fe<sub>2.95</sub>Lu<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	9,71(1,76)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>1.96</sub>Lu<sub>0.0375</sub>O<sub>3</sub></b>	37,59(3,67)
<b>Fe<sub>2.90</sub>Lu<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	9,98(1,38)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>1.93</sub>Lu<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub></b>	38,10(4,87)
<b>Fe<sub>2.85</sub>Lu<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	12,26(0,34)	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>1.89</sub>Lu<sub>0.113</sub>O<sub>3</sub></b>	32,03(5,41)

A partir de los resultados arrojados en la Tabla 12 es posible estimar que en las síntesis se obtienen partículas de un tamaño nanométrico, siendo las ferritas más pequeñas que las Hematitas obtenidas por medio del método cerámico. En el caso de la síntesis solvotermal se obtienen hematitas de 16,6 nm de diámetro, siendo más pequeñas que por el método cerámico de altas temperaturas.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN

#### 3.3.1. Características de la Magnetita y Hematita.

Se realizaron análisis de espectroscopía Raman a las muestras de polvo policristalino obtenidas de las síntesis de Ferritas y Hematitas, con el fin de cuantificar las señales asociadas a los modos vibracionales de las unidades estructurales. El análisis espectroscópico de la Magnetita y la hematita prístinas han sido informados en literatura [37][50][51][52]. En el caso de la Magnetita se presentan 3 señales características a  $\sim 310$ ,  $\sim 540$  y  $\sim 670$   $\text{cm}^{-1}$ , las que representan los modos vibracionales  $E_{1g}$ ,  $3T_{2g}$  y  $A_{1g}$  (Figura 13).



**Figura 13:** Espectro Raman de referencia de la Fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [52].

El modo  $A_{1g}$  es asociado a la vibración del estiramiento simétrico de oxígeno a lo largo del enlace Fe-O. Las señales  $E_{1g}$  y  $T_{2g}$  son asociados a las vibraciones de los

enlaces metal-oxígeno simétricos y asimétricos. Los otros modos vibratorios representan el movimiento de traslación de todos los poliedros de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [50][53].

Con respecto a la Hematita, esta posee un espectro muy diferente al de la Magnetita, presentando 6 señales muy marcadas como se presenta en la siguiente figura.

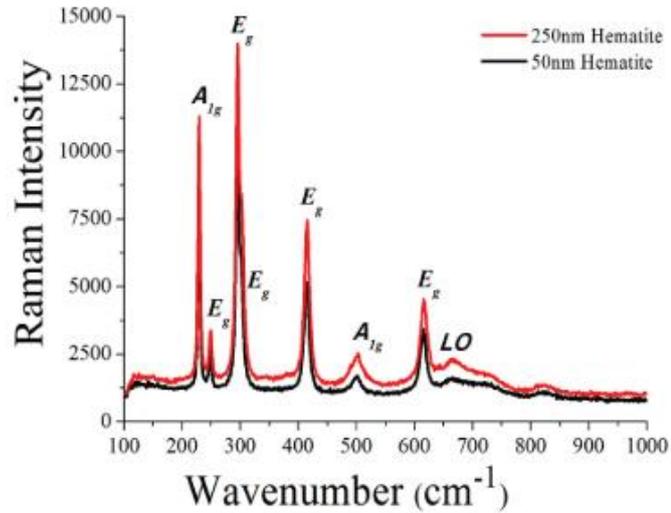


Figura 14: Espectro Raman de referencia de la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [37]

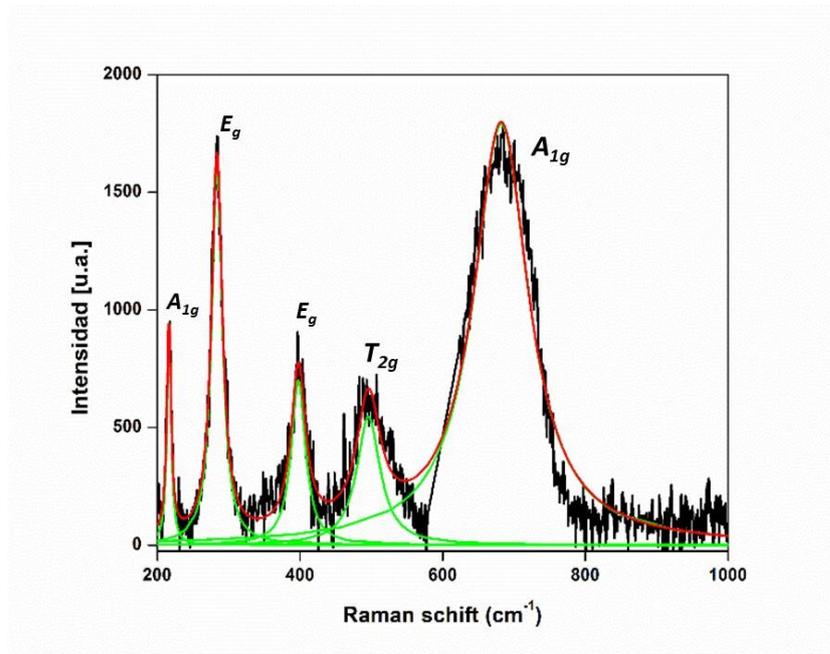
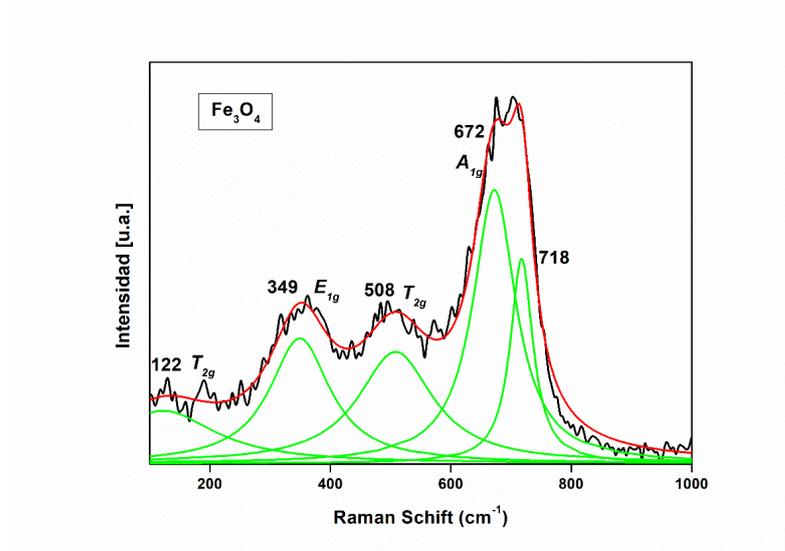


Figura 15: Espectro Raman de compuesto a medio transformar de Ferrita a Hematita.

Como se puede apreciar en la Figura 15, esta presenta señales bajo los 300 centímetros recíprocos que resultan ser muy similares a las del espectro obtenido para la hematita (Figura 14), mientras que las señales por encima de este valor son similares a las de las Ferritas (Figura 13). Se intuye que esto se debe a la transformación en primer grado que le sucede a las ferritas al convertirse en hematitas. Hay autores como Shebanova y colaboradores [54], que asegura que estas señales pueden ser evidencia de oxidación (transición Ferrita a Hematita). Esta explicación se sustenta en que los valores las señales  $290,4$  y  $403,6 \text{ cm}^{-1}$  son similares a dos señales presentes en la Hematita. El proceso de oxidación propuesto puede haberse dado debido a la potencia del láser al interactuar con la muestra generando la transición. Este proceso fue registrado durante el análisis de la fase  $\text{Fe}_{2.70}\text{Dy}_{0.30}\text{O}_4$ . Tras realizar los adecuados ajustes fue posible registrar un espectro de la fase sin sufrir ninguna transición.

Considerando el punto anterior fue necesario tomar ciertas precauciones al medir las Ferritas, como utilizar el láser de  $532 \text{ nm}$  con una potencia de  $1,3 \text{ mW}$  de potencia, la cual era lo suficientemente intensa para poder medir las señales y no permitir la transformación de Ferrita a Hematita, y para eliminar el ruido se hizo una imagen por segundo con una acumulación de 1000 por muestra. Con esta consideración fue posible obtener la muestra de la Magnetita.

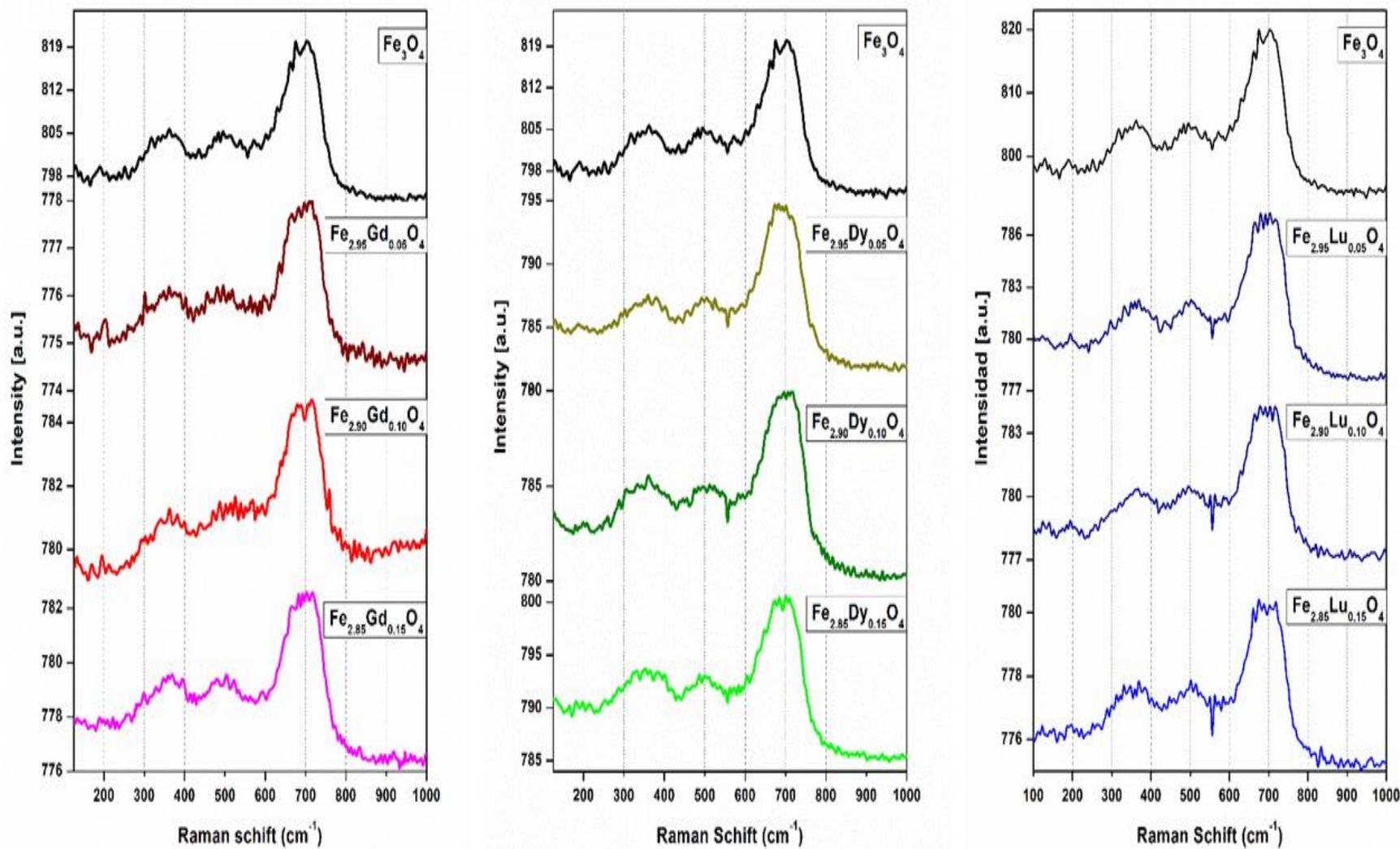


**Figura 16:** Espectro Raman de la Magnetita sintetizada.

En el espectro representado en la Figura 16 es posible identificar la presencia de las tres señales de las referencias, además fue posible encontrar 2 señales a 122 y 718  $\text{cm}^{-1}$ . La primera es también reconocida por varios autores[1][55][53], los cuales identifican esta señal como una de las  $T_{2g}$ , mientras que la que aparece a 718  $\text{cm}^{-1}$  se reconoce como parte de un desorden estructural que se puede dar en las fases[56].

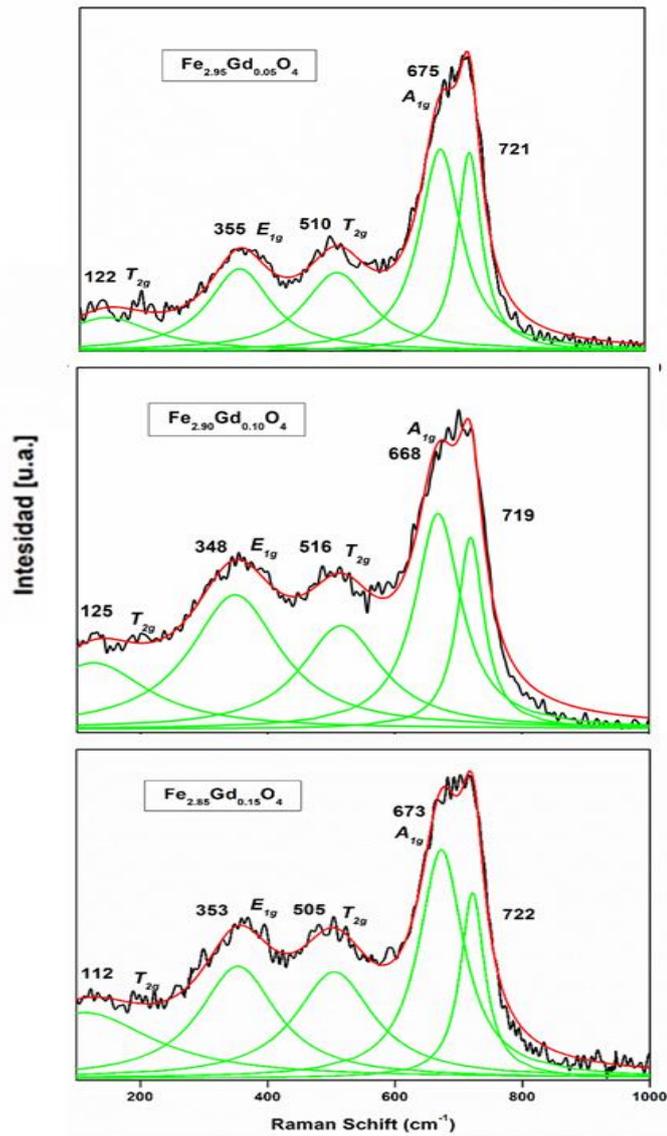
### 3.3.2. Ferritas con sustituciones de Gadolinio, Disprobio y Lutecio.

En la Figura 17 se presentan los espectros Raman de las ferritas  $[\text{Fe}_{3-x}\text{Ln}_x]\text{O}_4$  Ln= Gd; Dy; Lu.  $x = 0.05; 0.10; 0.15$ .



**Figura 17:** Espectros Raman de las Ferritas con sustituciones de Lantánidos. Con fórmula  $[\text{Fe}_{3-x}\text{Ln}_x]\text{O}_4$  Ln= Gd; Dy; Lu.  $x = 0.05; 0.10; 0.15$ .

En esta figura se muestra que todas las fases obtenidas presentan el mismo patrón que la Magnetita. Considerando esto se realizaron análisis de las señales por medio de la deconvolución de cada una de las fases.



**Figura 18:** Espectro Raman de las ferritas con sustituciones de Gadolinio con sus deconvoluciones.

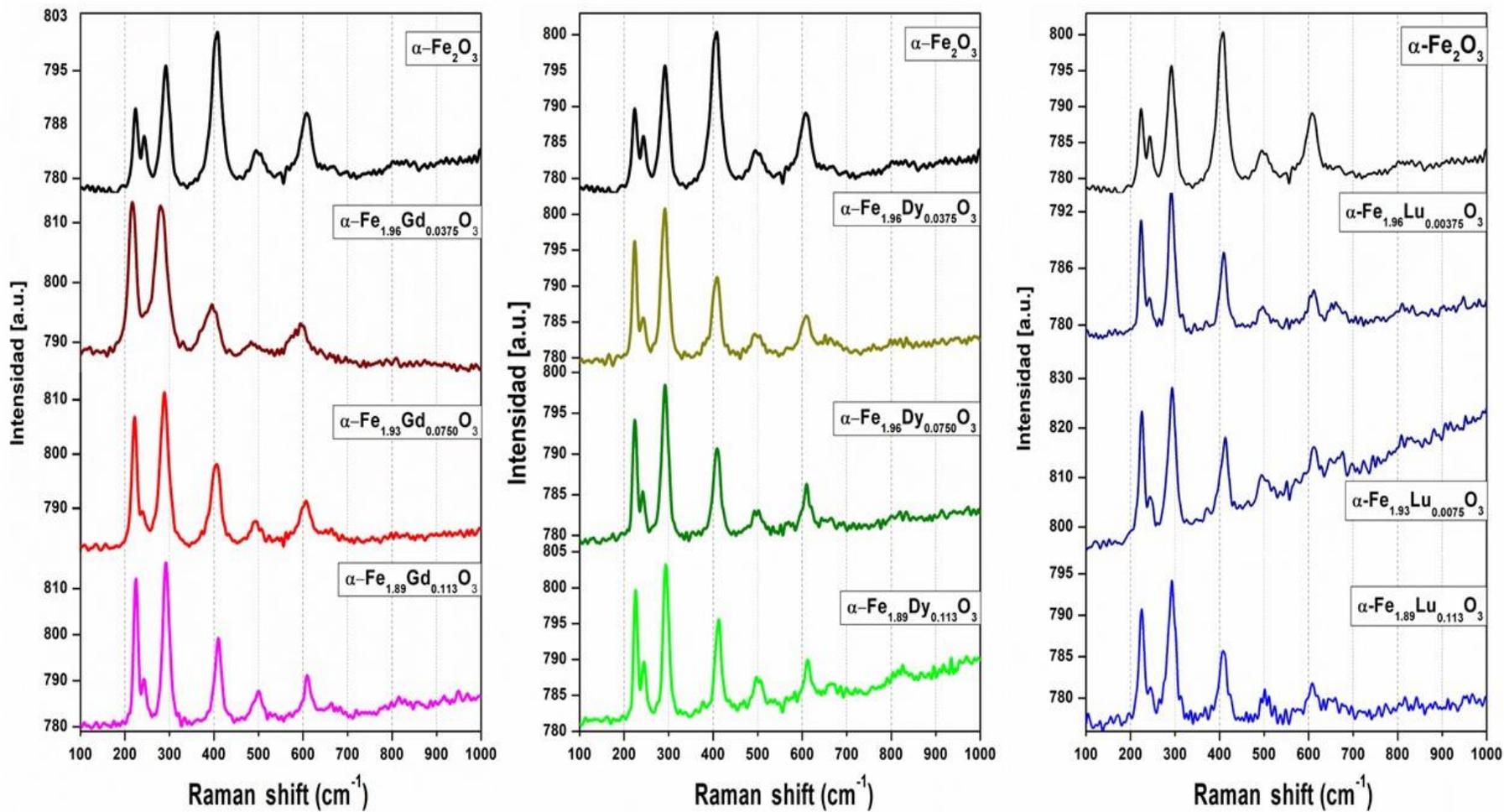
En la Tabla 13 se muestra la asignación de los modos vibracionales a partir de la deconvolución de las señales. En este caso podemos ver que las Ferritas obtenidas presentan valores similares a los de la Magnetita. Esto confirma que las ferritas presentan las unidades estructurales de la Magnetita.

**Tabla 13:** Comparación de modos vibracionales para la ferrita con sustituciones de lantánidos.

Compuesto	Modo Vibracional (cm <sup>-1</sup> )				
	T <sub>2g</sub>	E <sub>1g</sub>	T <sub>2g</sub>	A <sub>1g</sub>	A <sub>1g</sub> (2)
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	122	349	508	672	718
<b>Fe<sub>2.95</sub>Gd<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	122	355	510	675	721
<b>Fe<sub>2.90</sub>Gd<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	125	348	516	668	719
<b>Fe<sub>2.85</sub>Gd<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	112	353	505	673	722
<b>Fe<sub>2.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	127	348	510	671	719
<b>Fe<sub>2.90</sub>Dy<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	117	346	515	673	722
<b>Fe<sub>2.85</sub>Dy<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	N.E.	347	515	673	716
<b>Fe<sub>2.95</sub>Lu<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	125	354	506	669	721
<b>Fe<sub>2.90</sub>Lu<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	130	356	505	673	722
<b>Fe<sub>2.85</sub>Lu<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	129	349	506	672	722

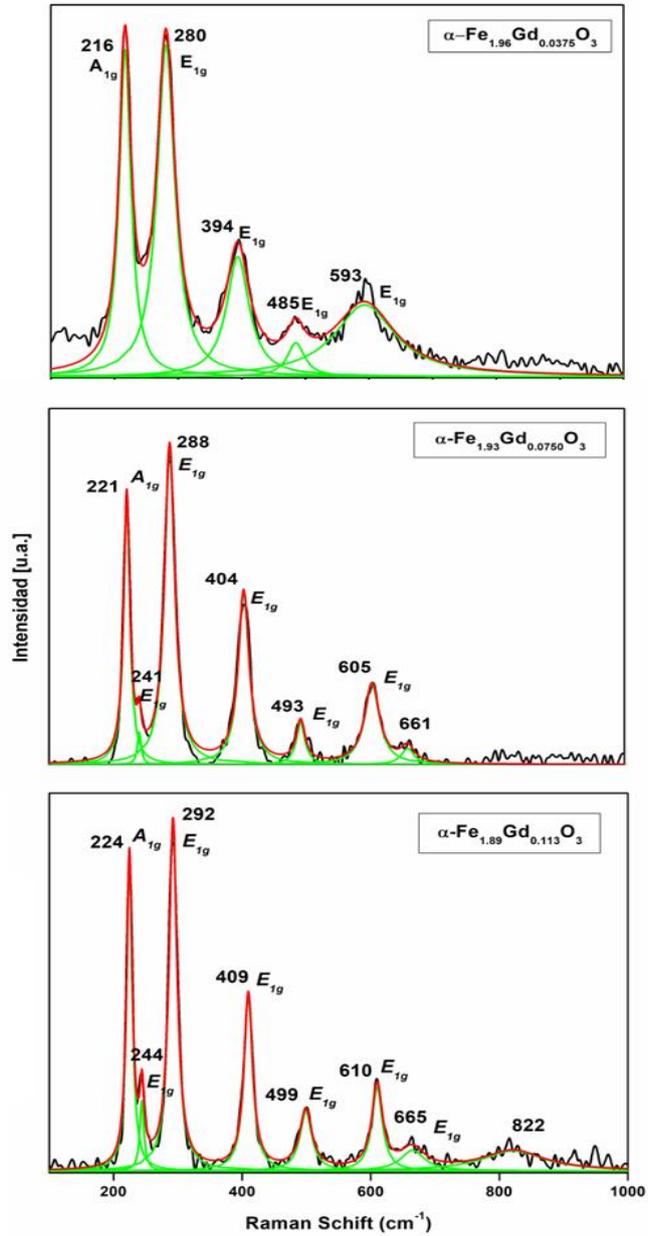
### 3.3.3. Hematitas con sustituciones de Gadolinio, Disproseo y Lutecio.

A partir de este espectro de referencia, se realizarán comparaciones con el fin de identificar si el compuesto obtenido es Hematita, analizando los resultados de la Figura 19 en la que se presentan los espectros de la familia de compuestos tipo hematita sintetizados. Con lo que es posible apreciar que los espectros obtenidos poseen las mismas señales que la Hematita de referencia, por lo que es posible por medio de la técnica Raman identificar compuestos.



**Figura 19:** Espectros Raman de las Hematitas con sustituciones de Lantánidos. Con fórmula  $[\text{Fe}_{2-x}\text{Ln}_x]\text{O}_3$  Ln= Gd; Dy; Lu.  $x = 0.0375; 0.0750; 0.113$ .

Todas las muestras sintetizadas presentan el espectro característico de la Hematita. En la tabla 14 se muestra la asignación de los modos vibracionales a partir de la deconvolución de las señales. En este caso podemos ver que las fases obtenidas presentan valores similares a la Hematita.



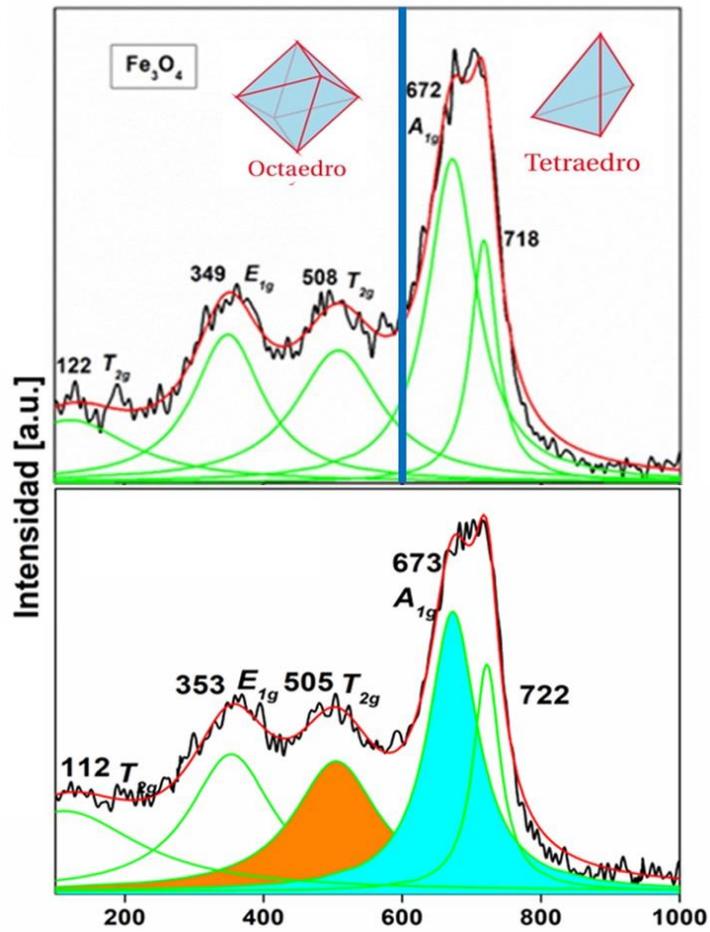
**Figura 20:** Espectro Raman de las Hematitas con sustituciones de Gadolinio con sus deconvoluciones.

**Tabla 14:** Comparación de modos vibracionales para la hematita con sustituciones de lantánido.

	Modo Vibracional (cm <sup>-1</sup> )							
	A <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub>	E <sub>g</sub>	E <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub>	E <sub>g</sub>	
<b>α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	229	249	295	414	500	615	663	822
<b>α-Fe<sub>1.96</sub>Gd<sub>0.0375</sub>O<sub>3</sub></b>	216	N.E.	280	394	485	593	N.E.	N.E.
<b>α-Fe<sub>1.93</sub>Gd<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub></b>	221	241	288	404	493	605	661	845
<b>α-Fe<sub>1.89</sub>Gd<sub>0.113</sub>O<sub>3</sub></b>	224	244	292	409	499	610	665	822
<b>α-Fe<sub>1.96</sub>Dy<sub>0.0375</sub>O<sub>3</sub></b>	224	244	291	407	498	608	662	813
<b>α-Fe<sub>1.93</sub>Dy<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub></b>	224	243	292	409	499	610	656	836
<b>α-Fe<sub>1.89</sub>Dy<sub>0.113</sub>O<sub>3</sub></b>	226	245	294	411	502	612	666	826
<b>α-Fe<sub>1.96</sub>Lu<sub>0.0375</sub>O<sub>3</sub></b>	224	244	292	409	498	608	662	820
<b>α-Fe<sub>1.93</sub>Lu<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub></b>	221	241	289	404	494	605	662	846
<b>α-Fe<sub>1.89</sub>Lu<sub>0.113</sub>O<sub>3</sub></b>	225	246	293	408	503	607	655	836

### 3.3.4. Comparación de áreas de los espectros Raman.

Las señales de los espectros Raman obtenidos no muestran un desplazamiento significativo de las señales asociado a las sustituciones de iones de hierro por iones lantánidos. Sin embargo, es posible obtener información estructural a partir de las áreas de las señales características de los poliedros de coordinación. Para realizar esta comparación, se tomaron en cuenta que las señales de las ferritas en las zonas que se relacionan con los sitios de su estructura cristalina (Figura 21): 600 cm<sup>-1</sup> asociada al sitio tetraédrico, mientras que bajo los 600 cm<sup>-1</sup> la que describe al sitio octaédrico[57]. La relación de intensidades se muestra en la Tabla 15. Para ello consideramos que la señal A<sub>1g</sub> es la principal representante del sitio tetraédrico mientras que las T<sub>2g</sub> y E<sub>g</sub> son asociadas al sitio octaédrico. La razón A<sub>1g</sub>/T<sub>2g</sub> nos indica como se relaciona el sitio tetraédrico con el octaédrico.



**Figura 21:** Espectro Raman de la magnetita donde se señalan las energías asociadas a los sitios tetraédricos y octaédrico (**Arriba**). Espectro Raman de la Ferrita con el área considerada para la relación  $A_{1g}/T_{2g}$  (**Abajo**).

**Tabla 15:** Razón entre las señales obtenidas de las deconvoluciones para las ferritas.

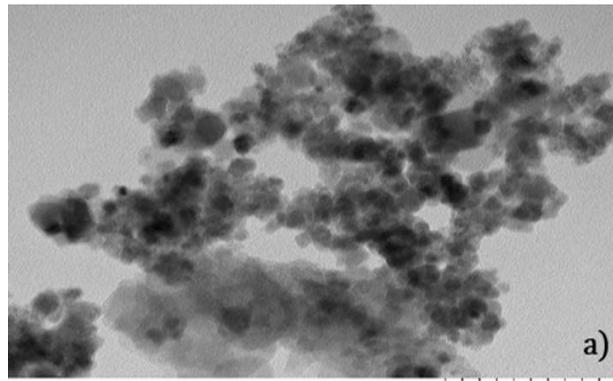
Razón señales	$A_{1g}/T_{2g}$	$A_{1g(2)}/A_{1g}$	$E_{1g}/T_{2g}$	$A_{1g}/E_{1g}$
$Fe_3O_4$	1,40	0,40	0,91	1,54
$Fe_{2.95}Gd_{0.05}O_4$	1,60	0,57	0,98	1,64
$Fe_{2.90}Gd_{0.10}O_4$	1,19	0,51	1,44	0,82
$Fe_{2.85}Gd_{0.15}O_4$	1,23	0,44	1,04	1,18
$Fe_{2.95}Dy_{0.05}O_4$	1,61	0,38	1,11	1,45
$Fe_{2.90}Dy_{0.10}O_4$	1,17	0,48	1,36	0,87
$Fe_{2.85}Dy_{0.15}O_4$	1,43	0,47	1,70	0,84
$Fe_{2.95}Lu_{0.05}O_4$	1,51	0,49	1,17	1,29
$Fe_{2.90}Lu_{0.10}O_4$	1,57	0,34	1,09	1,44
$Fe_{2.85}Lu_{0.15}O_4$	1,24	0,42	1,06	1,17

Para la sustitución química de los iones de tierras raras por iones de hierro, existen 3 modelos posibles: Sustitución preferente del sitio tetraédrico, del sitio octaédrico o sustitución mixta en ambos sitios cristalográficos. Sena y col.[39] informaron en la síntesis de ferritas con sustituciones de Gd, que hay evidencias experimentales de que la sustitución puede realizarse en ambos sitios, tanto tetraédrico como octaédricos, a partir de la técnica Mossbauer. En la tabla 15 se observa que las distintas fases muestran valores de  $A_{1g}/T_{2g}$  mayores y menores a la Magnetita. Esto es indicativo de que las sustituciones en todos los casos son en ambos sitios y que no existe una preferencia dependiendo de la estequiometría de las fases.

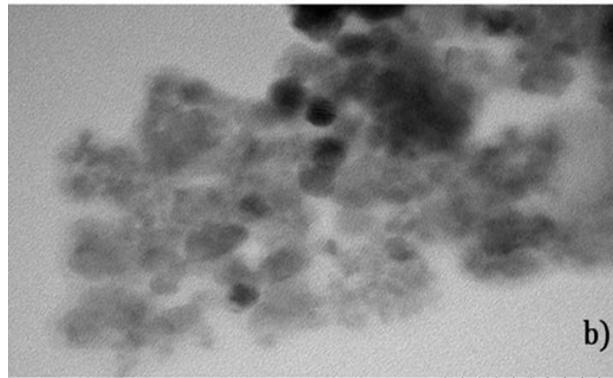
### **3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN.**

#### **3.4.1. Análisis TEM para ferritas.**

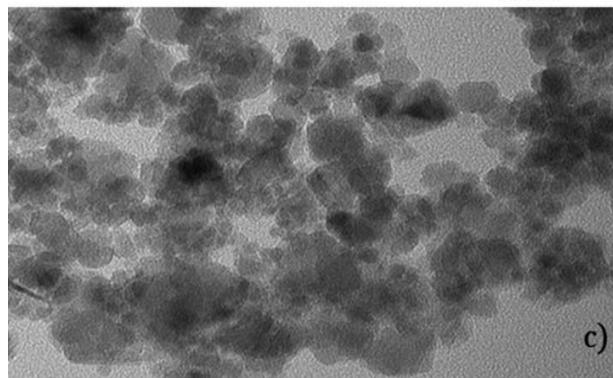
Con el fin de estudiar la morfología y confirmar los resultados del método de Sherrer (DRX), se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). A partir del análisis cada una de las imágenes TEM (Figura 22) es posible relacionar un tamaño de partícula de escala nanométrica, por lo que es necesario realizar un análisis estadístico para poder obtener un tamaño promedio. Para realizar el cálculo se consideraron 40 partículas esféricas para la construcción de los histogramas. En la Figura 23 es posible observar los histogramas de las fases de gadolinio, disprosio y lutecio. En el caso de la Ferrita  $\text{Fe}_{2.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$ , promedio, fue 7,69 nm con un coeficiente de variación de 0,404 nm. Para la fase con sustitución de Disprosio los tamaños de partícula son de un diámetro promedio de 7,546 nm con un coeficiente de variación de 0,426 nm. La ferrita con fórmula  $\text{Fe}_{2.90}\text{Lu}_{0.10}\text{O}_4$  se obtuvo un tamaño promedio de 6,421 nm con un coeficiente de variación de 0,437 nm. En la Tabla 16, se muestra una comparación entre valores obtenidos por DRX y TEM.



100 nm

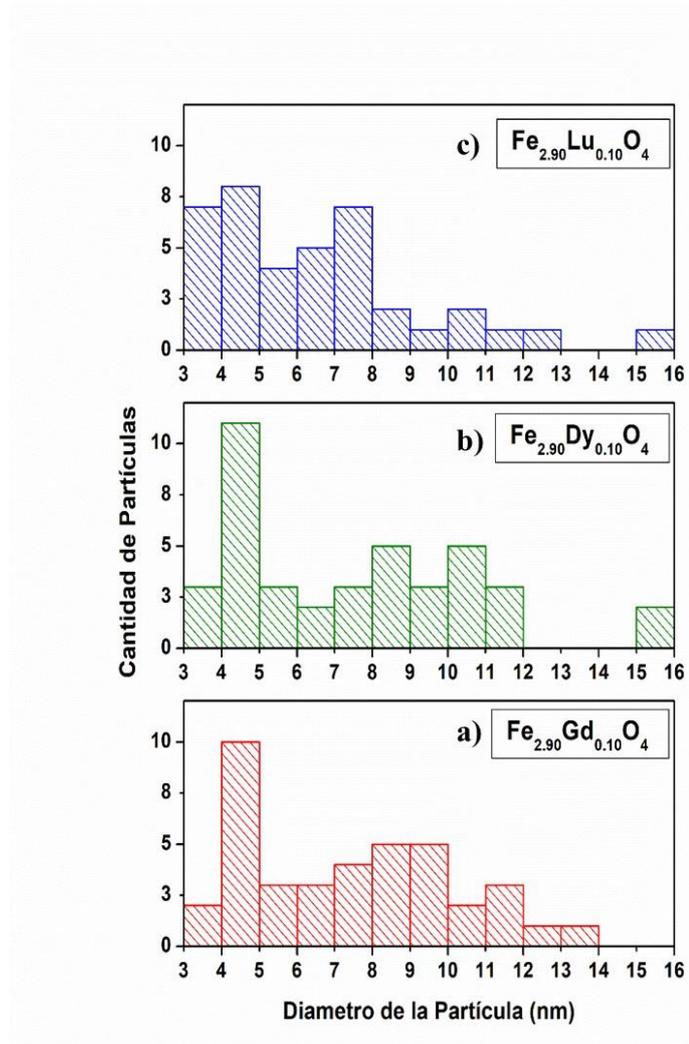


50 nm



50 nm

**Figura 22:** Imagen TEM de la ferrita  $\text{Fe}_{2.90}\text{Ln}_{0.10}\text{O}_4$  Ln = a) Gd con un aumento x100, 100 kV y 10,0  $\mu\text{A}$ ; b) Dy; c) Lu con aumento x200, 100kV y 9,8  $\mu\text{A}$ .



**Figura 23:** Comparación de histogramas de las ferritas a)  $\text{Fe}_{2.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_4$  muestra una distribución de nanopartículas hasta los 14 nm de diámetro con una mayor proporción entre 4 y 5 nm de diámetro. b)  $\text{Fe}_{2.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_4$  muestra una distribución de nanopartículas hasta los 16 nm de diámetro con una mayor proporción entre 4 y 5 nm de diámetro. c)  $\text{Fe}_{2.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_4$  muestra una distribución de nanopartículas hasta los 16 nm de diámetro con una mayor proporción entre 3 y 5 nm de diámetro.

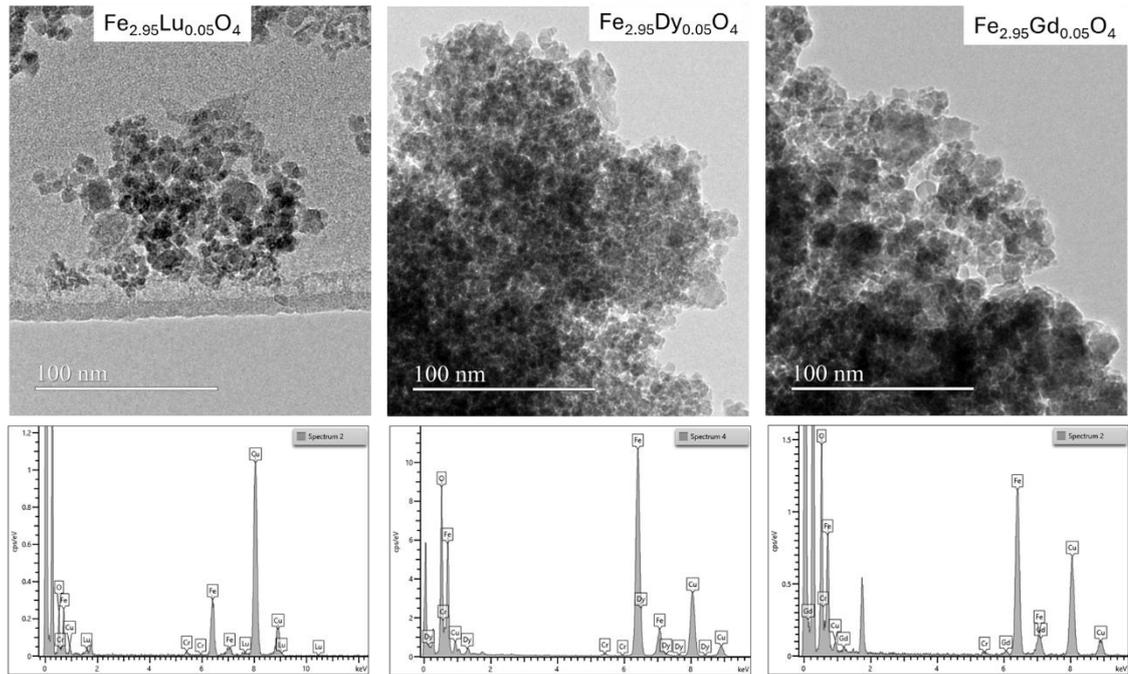
**Tabla 16:** Comparación Diámetros calculado por Scherrer y por TEM para  $\text{Fe}_{2,9}\text{Ln}_{0,10}\text{O}_4$  Ln = Gd; Dy; Lu.

<b>Fórmula Química</b>	<b>Diámetro (nm) [Scherrer]</b>	<b>Diámetro (nm) [TEM]</b>
<b><math>\text{Fe}_{2,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_4</math></b>	13,92	7,690
<b><math>\text{Fe}_{2,90}\text{Dy}_{0,10}\text{O}_4</math></b>	10,69	7,546
<b><math>\text{Fe}_{2,90}\text{Lu}_{0,10}\text{O}_4</math></b>	9,98	6,421

Como se puede apreciar en la tabla 16, el diámetro de las nanopartículas calculado por la ecuación de Scherrer o por medio del análisis TEM se encuentran con una diferencia de ~5 nm.

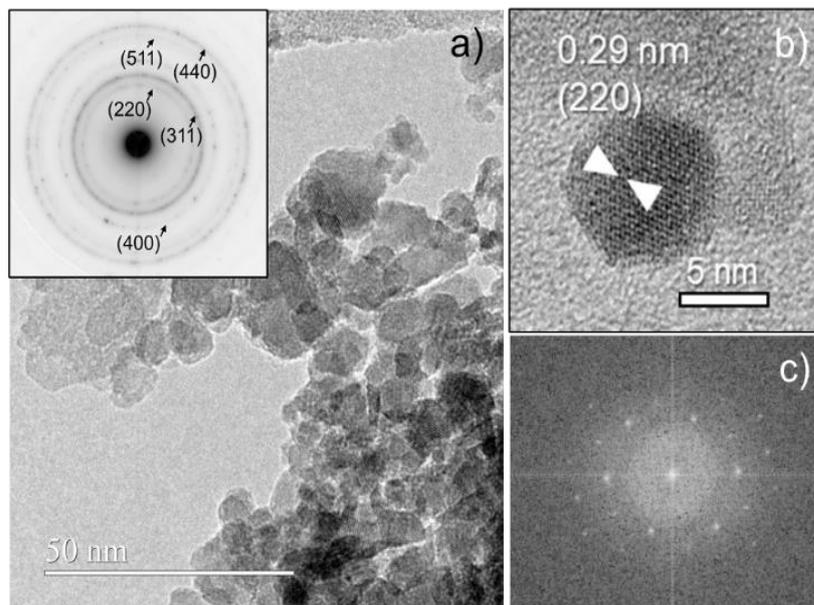
### **3.4.2. Análisis HR-TEM para ferritas.**

Se llevó a cabo análisis HRTEM para los materiales con  $\text{Fe}_{2,95}\text{Ln}_{0,05}\text{O}_4$ , con M = Lu, Dy, Gd, con el objetivo de confirmar la naturaleza cristalina de las nanopartículas, su estructura tipo espinela inversa y su composición química. En las imágenes aparecen nanopartículas de unos 6.0-9.0 nm, en formaciones agregadas en todos los materiales estudiados. La Figura 24 muestra imágenes representativas y los espectros EDS correspondientes.



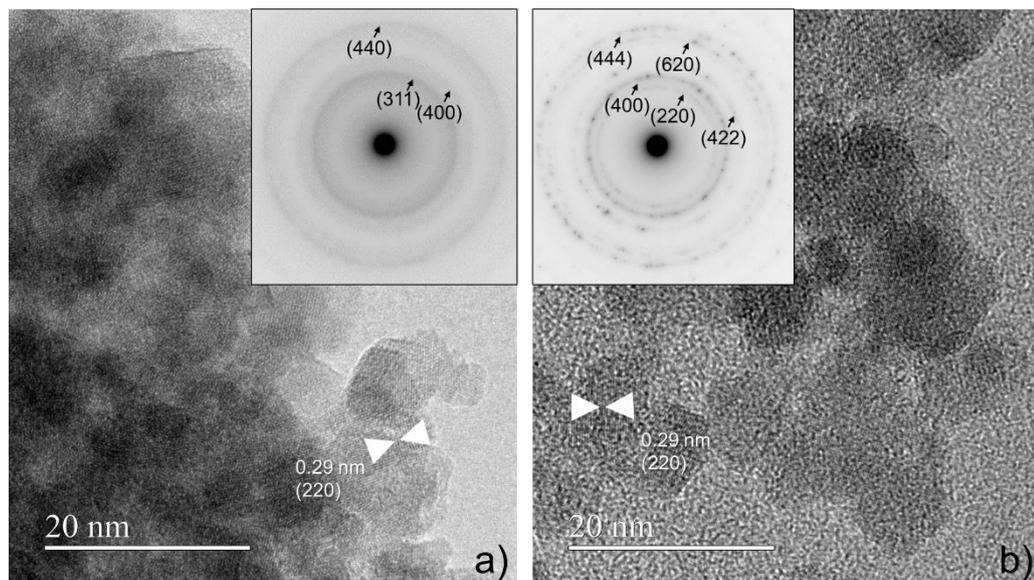
**Figura 24:** Imágenes representativas de bajo aumento y espectros EDS correspondientes para las fases  $\text{Fe}_{2.95}\text{Ln}_{0.05}\text{O}_4$  con Ln = Gd; Dy; Lu.

En todos los casos, los análisis EDS se observan porcentajes atómicos de 1,2-2,2 % para Ln. Esto es consistente con las composiciones nominales, dentro del error experimental. Además, existen coincidencia con los análisis SEM-EDS. Los espectros EDS semicuantitativos de las dos regiones muestran el mismo porcentaje atómico para Lu. En todos los casos, las nanopartículas de aproximadamente 8 nm aparecen formando formaciones agregadas.



**Figura 25:** a) Imagen representativa de gran aumento y el patrón ED correspondiente (recuadro), b) vista detallada de una partícula que muestra (220) planos y c) patrón FFT correspondiente, para  $\text{Fe}_{2.95}\text{Lu}_{0.05}\text{O}_4$

La Figura 25 muestra los patrones de difracción de electrones (ED) de  $\text{Fe}_{2.95}\text{Lu}_{0.05}\text{O}_4$ . El patrón de difracción es coherente con las nanopartículas de estructura tipo espinela inversa (inserto-Figura 25a). La Figura 25b muestra en detalle una partícula representativa de 8,2 nm de diámetro, en la cual se observa los planos (220) de una estructura tipo espinela. Su naturaleza cristalina se confirma mediante la correspondiente transformada rápida de Fourier (FFT, Figura 25c). Por lo tanto, análisis HRTEM y ED permiten confirmar la estructura tipo espinela inversa y la composición del material. Se obtuvieron resultados similares para los materiales  $\text{Fe}_{2.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$ , como se puede observar en la Figura 26.

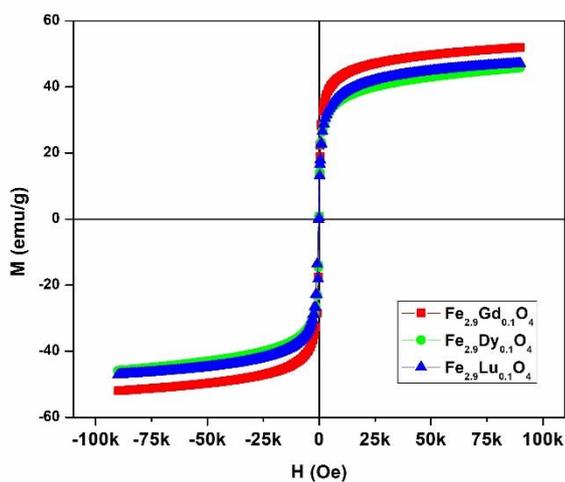


**Figura 26:** a) Imágenes representativas de gran aumento y patrones ED correspondientes para a)  $\text{Fe}_{2.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$  and b)  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$

### 3.5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

#### 3.5.1. Propiedades magnéticas de ferritas.

A partir de los ciclos de histéresis magnética es posible determinar el carácter magnético de los compuestos, en particular, es posible observar que al aplicar un campo magnético externo (H) las ferritas alcanzan rápidamente la saturación magnética. Una vez que empieza a disminuir el campo magnético la saturación se mantiene hasta aproximarse a cero, donde la magnetización disminuye bruscamente. Una vez que se cambia el sentido del campo magnético aplicado ocurre un comportamiento similar alcanzando la misma saturación magnética. Al interpretar estos gráficos es posible afirmar que los compuestos sintetizados presentan un comportamiento superparamagnéticos[58], como se puede apreciar en en la Figura 27 que presenta la Histéresis magnética de las fases  $\text{Fe}_{2.90}\text{Ln}_{0.10}\text{O}_4$  con  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$ .



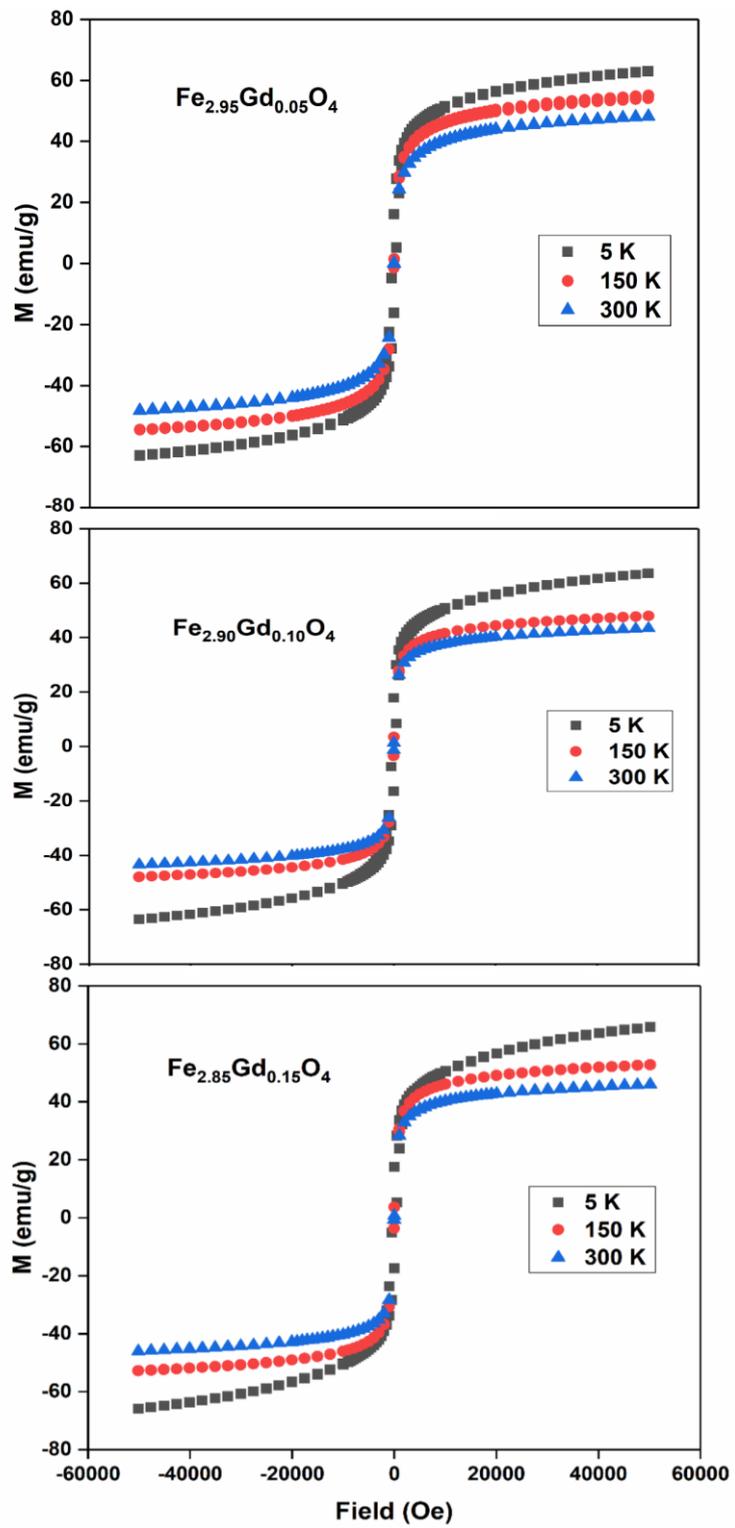
**Figura 27:** Histéresis magnética de Ferritas  $\text{Fe}_{2.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_4$   $\text{M} = \text{Gd}; \text{Dy}; \text{Lu}$ . Cuyos diámetros son 7,69 nm; 7,55 nm; 6,42 nm respectivamente medidos a 300 K.

Al observar con más detalle la información representada en la Figura 27, se pueden obtener los valores de remanencia magnética de un orden inferior a los 10 emu/g, mientras que la coercitividad tiene valor menor a los 200 Oe. En este caso las muestras obtenidas presentan los siguientes valores, con lo que se puede concluir que son compuestos con un comportamiento superparamagnéticos. En la Tabla 18 se indican los valores de remanencia magnética y coercitividad.

**Tabla 18:** Saturación Magnética, Remanencia magnética y coercitividad de las Ferritas con fórmula  $\text{Fe}_{2.90}\text{Ln}_{0.10}\text{O}_4$  con Ln = Gd, Dy y Lu

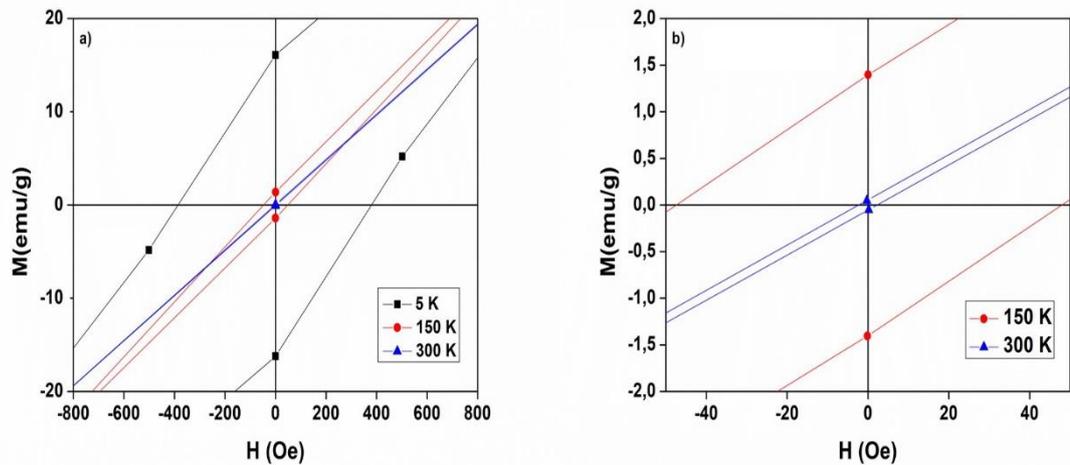
Compuesto	Saturación (emu/g)	Remanencia (emu/g)	Coercitividad (Oe)	Diámetro Partícula (nm)
$\text{Fe}_{2.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$	52,01	4,24	73,50	11,24
$\text{Fe}_{2.90}\text{Dy}_{0.10}\text{O}_4$	45,93	1,25	30,60	10,08
$\text{Fe}_{2.90}\text{Lu}_{0.10}\text{O}_4$	47,25	2,76	123,5	11,02

La Figura 28 presenta los ciclos de histéresis para la familia de ferritas con sustituciones de Gadolinio. Para la ferrita  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$ , se puede apreciar que a 5 K presenta un ferromagnetismo débil, mientras que a 150 y 300 K presenta un comportamiento superparamagnético, alcanzando la saturación magnética y presentando una prácticamente nula remanencia. También se puede apreciar que conforme aumenta la temperatura también disminuye la saturación magnética.

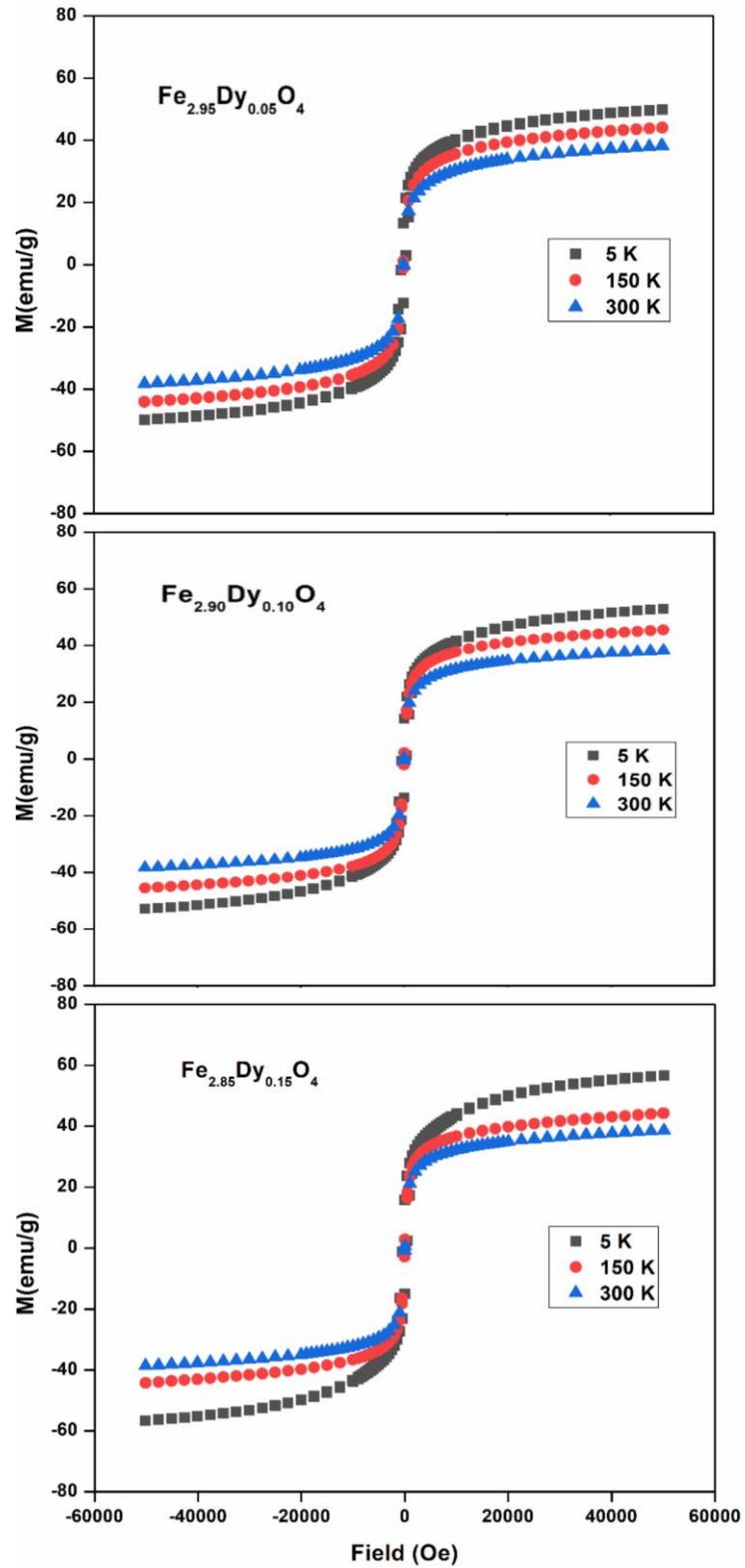


**Figura 28:** Histéresis magnética de la familia de ferritas de Gadolinio a 5 K, 150 K y 300 K.

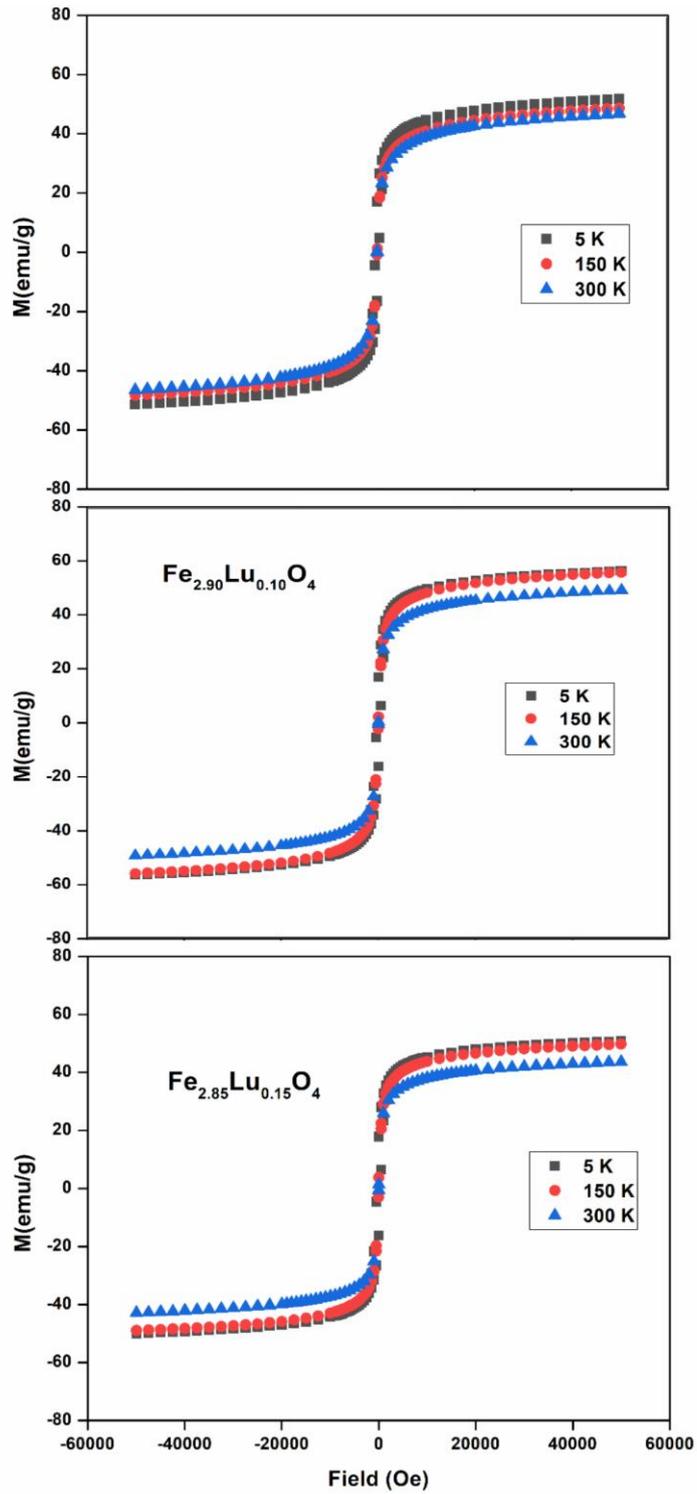
En la Figura 29 se muestra una ampliación de la curva de histéresis, mostrando los valores de remanencia y coercitividad magnética para  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$  as diferentes temperaturas (ver Tabla 19). Al igual que en la fase  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$ , las fases con Dy y Lu presentan un comportamiento ferromagnético débil a 5 K y una tendencia superparamagnética entre los 150 y 300 K (Figuras 30 y 31).



**Figura 29:** Coercitividad y remanencia de  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$ . En a) se muestra para todas las temperaturas mientras que en b) solo a 150 y 300 K.



**Figura 30:** Gráficos de histéresis magnética de la familia de ferritas de Disproso a 5 K, 150 K y 300 K.



**Figura 31:** Gráficos de histéresis magnética de la familia de ferritas de Lutecio a 5 K, 150 K y 300 K.

**Tabla 19:** Saturación Magnética, Remanencia magnética y coercitividad de todas las Ferritas a 5K, 150 K y 300 K.

Elemento sustituido	Fase y Diámetro	Temperatura	Saturación (emu/g)	Remanencia (emu/g)	Coercitividad (Oe)		
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5 K	48,90	15,25	370		
	10,92 nm	150 K	45,45	0,53	11,55		
		300 K	38,62	0,0016	0,0064		
Gadolinio	Fe <sub>2.95</sub> Gd <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	5 K	62,97	16,05	379		
		10,53 nm	150 K	54,12	1,4	47,96	
			300 K	48,20	0,055	2,27	
	Fe <sub>2.90</sub> Gd <sub>0.10</sub> O <sub>4</sub>	5 K	63,57	16,38	339,16		
		11,24 nm	150 K	47,92	3,38	111,76	
			300 K	43,39	1,31	47,08	
	Fe <sub>2.85</sub> Gd <sub>0.15</sub> O <sub>4</sub>	5 K	65,83	17,53	386,08		
		12,50 nm	150 K	52,79	3,67	111,52	
			300 K	45,99	0,71	24,76	
	Disprobio	Fe <sub>2.95</sub> Dy <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	5 K	49,92	13,36	407,41	
			8,79 nm	150 K	44,08	1,11	51,44
				300 K	38,24	0,26	14,78
Fe <sub>2.90</sub> Dy <sub>0.10</sub> O <sub>4</sub>		5 K	52,89	14,22	457,53		
		10,69 nm	150 K	45,51	2,21	60,27	
			300 K	38,34	0,43	21,18	
Fe <sub>2.85</sub> Dy <sub>0.15</sub> O <sub>4</sub>		5 K	56,61	15,78	434,67		
		11,40 nm	150 K	44,21	2,86	73,57	
			300 K	38,60	0,75	33,59	
Lutecio		Fe <sub>2.95</sub> Lu <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	5 K	51,84	17,05	389,09	
			9,71 nm	150 K	48,66	1,02	26,26
				300 K	46,91	0,18	7,75
	Fe <sub>2.90</sub> Lu <sub>0.10</sub> O <sub>4</sub>	5 K	56,59	16,9	355,7		
		9,98 nm	150 K	56,01	2,27	49,11	
			300 K	49,43	0,42	14,94	
	Fe <sub>2.85</sub> Lu <sub>0.15</sub> O <sub>4</sub>	5 K	50,42	17,46	367,24		
		12,26 nm	150 K	49,43	3,34	71,65	
			300 K	43,32	0,95	35,89	

En general, es posible observar que a temperaturas cercanas a los 5 K los valores de coercitividad son asociados a un comportamiento ferromagnético débil. Esto se debe a que la magnetita posee una transición de fases de primer orden bajo los 120 K, conocida como temperatura de Verwey[18]. En esta transición, el grupo espacial se modifica desde cúbico a monoclinico (*Cc*): lo cual modifica la coercitividad aumentándola, por un efecto que se conoce como “memoria de baja temperatura”[59].

Si se comparan los valores entre las fases sustituidas con cationes lantánidos con la fase prístina, es posible observar como la sustitución afecta los valores obtenidos de los ciclos de histéresis magnética. La saturación magnética presenta en general un aumento en sus resultados salvo para el disprosio, así como, un aumento en la remanencia y coercitividad presentando una disminución en su carácter superparamagnético.

Sin embargo, es posible observar el efecto que tiene el tamaño de partícula asociado a la sustitución química con una composición química fija del lantánido (Ver tabla 20).

**Tabla 20: Saturación Magnética, Remanencia magnética y coercitividad de todas las Ferritas de una misma estequiometría con distintos tamaños calculados por la ecuación de Scherrer.**

<b>Fase</b>	<b>Diámetro Partícula (nm)</b>	<b>Saturación (emu/g)</b>	<b>Remanencia (emu/g)</b>	<b>Coercitividad (Oe)</b>
<b>Fe<sub>2,90</sub>Gd<sub>0,10</sub>O<sub>4</sub></b>	11,24	52,01	4,24	73,50
	13,92	43,39	1,31	47,08
<b>Fe<sub>2,90</sub>Dy<sub>0,10</sub>O<sub>4</sub></b>	10,08	45,93	1,25	30,60
	10,69	38,34	0,43	21,18
<b>Fe<sub>2,90</sub>Lu<sub>0,10</sub>O<sub>4</sub></b>	9,98	49,43	0,42	14,94
	11,02	56,59	16,9	355,7

A partir de la tabla 20 es posible observar que en para el caso de las ferritas con sustituciones de gadolinio y disprosio a 300 K, se observa una disminución de su saturación magnética, remanencia y coercitividad con el aumento del tamaño de partícula. No así para las ferritas con sustitución de lutecio, la explicación podría estar asociada a la naturaleza diamagnética del elemento. Li y colaboradores informaron que la magnetita presenta una dependencia directa de la saturación magnética respecto al tamaño de partícula [60]. Para magnetitas sintetizada mediante el mismo método presentado en este trabajo de tesis, muestran valores de 51,68 emu/g[61] a 300 K, mientras sintetizadas en atmosfera de N<sub>2</sub> presentan valores de 67,3 emu/g[44]. Maity

y colaboradores han informado diferencias de saturación magnética, con valores entre ~62, 70, 73 y 75 emu/g, y cuyas diferencias se atribuyen al tamaño de partícula [62], [63]. Respecto a los valores de saturación magnética de nanopartículas de magnetitas sintetizadas mediante diferentes metodologías muestras valores entre 65 a 92 emu/g [64]; [65], [66].

Para el caso de las ferritas sustituidas con metales de transición, también se observa una dependencia de las propiedades magnéticas con el tamaño de partícula. Por ejemplo, Ngo y colaboradores[67], para las  $(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\text{tet}}[\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{1.43}]_4$  informaron valores de 44 y 56 emu/g, los cuales también están relacionados con el tamaño de partícula (4,7 y 3,1 nm, respectivamente). Sin embargo, la mayoría de las ferritas infirmadas en literatura son basadas en cationes divalentes, como el Cobalto, Níquel o Zinc. Por su parte, la sustitución de gadolinio en ferritas de litio o cobalto presentan un aumento en la saturación magnética[66-67], similar efecto se produce en las ferritas sintetizadas en esta tesis.

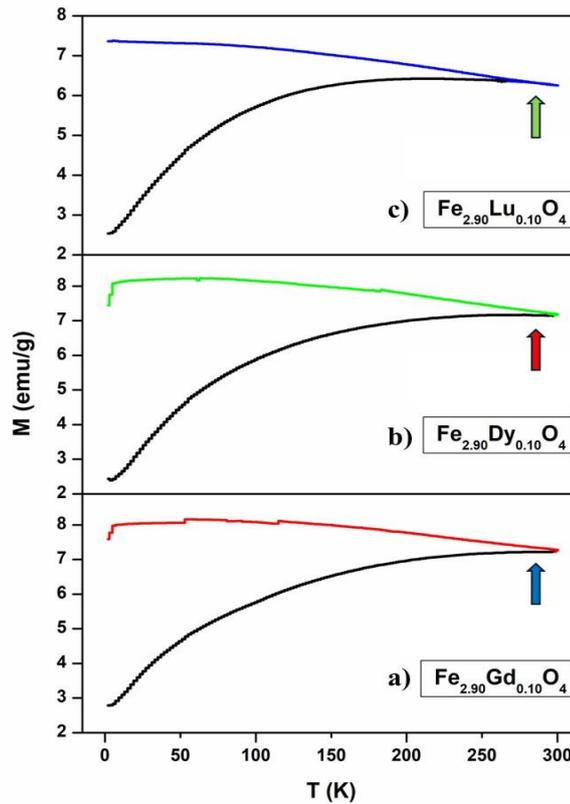
### 3.5.2. Curvas de magnetización ZFC-FC de Ferritas.

Las curvas de magnetización en función de la temperatura, Zero Field Cooling/Field Cooling (ZFC/FC), de las ferritas a 100 Oe. Debido a estos sistemas son nanométricos, es posible relacionar el comportamiento magnético con el tiempo de relajación de Néel que puede ser expresada por la siguiente ecuación [69], [70]:

$$\tau_N = \tau_0 e^{KV/k_B T}$$

Donde  $t_N$  es el tiempo de relajación de Néel,  $t_0$  es el tiempo característico del proceso que suele darse  $\sim 10^{-9}$ s a  $10^{-10}$  s,  $K$  es la anisotropía magnética del material,  $V$  el volumen de la partícula,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.

Para determinar la temperatura de bloqueo, la cual se obtiene por medio de las curvas de enfriamiento, utilizando el método de identificar el primer máximo que luego presenta un descenso. De acuerdo con la teoría, para este máximo inflexión en la curva ZFC existe una probabilidad finita de que las partículas se desbloqueen. Por lo tanto, la temperatura de bloqueo correspondiente al tiempo medio de flip es menor que el punto de máxima magnetización ZFC [71]. Para poder ubicar el temperatura de bloqueo es necesario encontrar la zona donde las curvas del FC-ZFC se encuentran o punto de inflexión[72], en el caso de la nanopartícula de la ferrita  $\text{Fe}_{2.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$ , la temperatura de bloqueo se ubica a 300 K (Figura 32).



**Figura 32:** Ejemplo de identificación de temperatura de bloqueo para las ferritas **a)**  $\text{Fe}_{2.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$  que presenta un diámetro de 7,69 nm. **b)**  $\text{Fe}_{2.90}\text{Dy}_{0.10}\text{O}_4$  que presenta un diámetro de 7,55 nm. **c)**  $\text{Fe}_{2.90}\text{Lu}_{0.10}\text{O}_4$  que presenta un diámetro 6,42 nm.

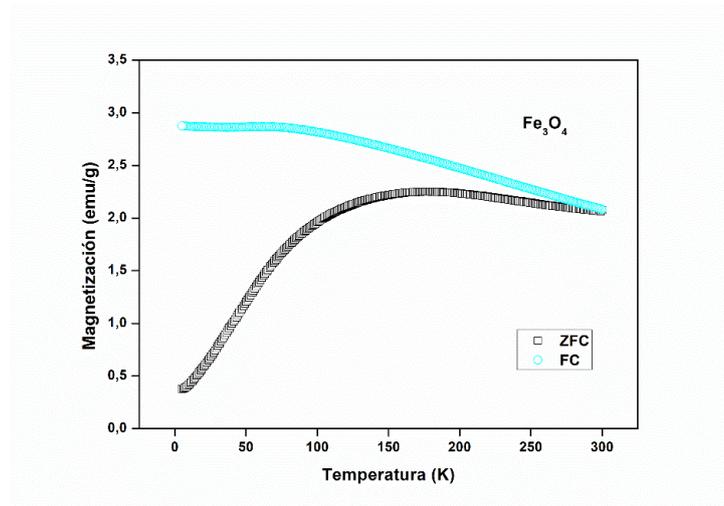
Para el caso de la ferrita  $\text{Fe}_{2.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$ , la cual presenta un diámetro promedio de la partícula de 7,69 nm ( $2,38 \times 10^{-25} \text{ m}^3$ ), es posible determinar que la temperatura de bloqueo ocurre a los 300 K a 100 Oe, y que el tiempo de medición fue de 32,95 s. Con esta información podemos determinar que el valor de la anisotropía magnética ordenado la ecuación anterior de la siguiente manera:

$$K = \frac{k_B T}{V} \ln \frac{\tau_N}{\tau_0}$$

A partir de este cálculo es posible determinar que el valor de la anisotropía es de  $4,21 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ . Maldonado-Camargo han informado valores entre 20 y 70  $\text{kJ/m}^3$  para

ferritas [70] y Mamiya y colaboradores para nanopartículas presentan valores entre 10-20 kJ/m<sup>3</sup>[73]. Otros autores han informado valores del orden 10<sup>5</sup> J/m<sup>3</sup> [74], [75], [76], para magnetitas nanométricas siendo estos últimos los más cercanos a nuestros sistemas.

Para obtener la temperatura de bloqueo, se realizaron experimentos a un campo magnético menor (50 Oe). En la Figura 33 se muestra el comportamiento de la magnetita prístina sintetizadas en las mismas condiciones que las ferritas sustituidas con tierra raras. En la Figura 34 se puede apreciar las curvas ZFC de los compuestos Fe<sub>2.95</sub>Ln<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 33:** Susceptibilidad magnética de la Magnetita, curvas ZFC/FC en relación a la temperatura.

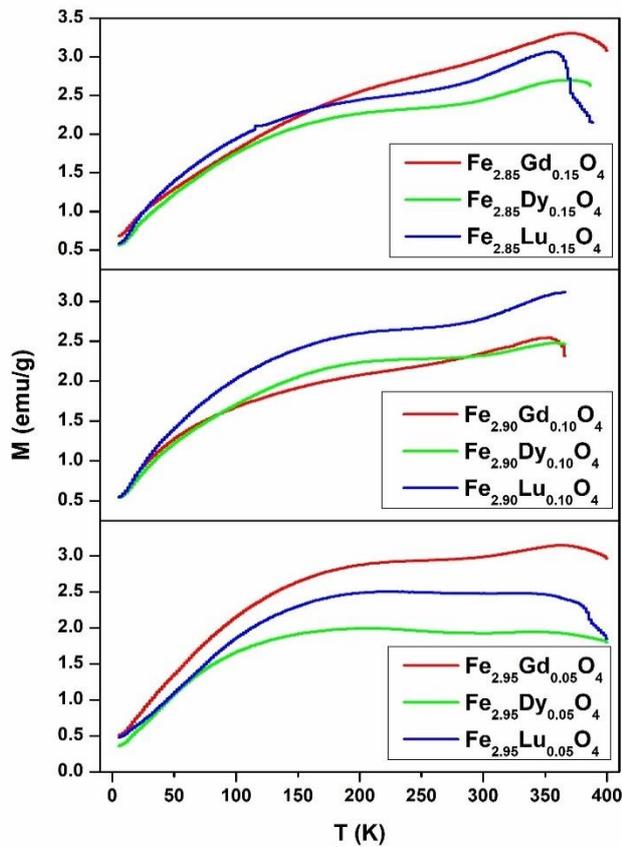


Figura 34: Curvas de enfriamiento ZFC a 50 Oe para  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$  Ln = Gd; Dy; Lu.  $x = 0.05$ ; 0.10; 0.15.

En la Tabla 21 se muestra la temperatura de bloqueo y la anisotropía magnética, determinadas a partir del comportamiento magnético a 50 Oe.

Tabla 21: Temperaturas de Bloqueo y anisotropías a 50 Oe de los distintos compuestos sintetizados.

Fase	$T_B$ (K)	Anisotropía ( $\text{J/m}^3$ )	Diámetro (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	300	$1,45 \times 10^5$	10,92
$\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$	364,11	$2,02 \times 10^5$	10,53
$\text{Fe}_{2.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$	354,39	$8,44 \times 10^4$	13,92
$\text{Fe}_{2.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_4$	369,62	$1,22 \times 10^5$	12,50
$\text{Fe}_{2.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$	340,74	$3,26 \times 10^5$	8,79
$\text{Fe}_{2.90}\text{Dy}_{0.10}\text{O}_4$	358,32	$1,90 \times 10^5$	10,69
$\text{Fe}_{2.85}\text{Dy}_{0.15}\text{O}_4$	382,98	$1,61 \times 10^5$	11,40
$\text{Fe}_{2.95}\text{Lu}_{0.05}\text{O}_4$	327,89	$2,31 \times 10^5$	9,71
$\text{Fe}_{2.90}\text{Lu}_{0.10}\text{O}_4$	372,6	$2,46 \times 10^5$	9,98
$\text{Fe}_{2.85}\text{Lu}_{0.15}\text{O}_4$	368,3	$1,30 \times 10^5$	12,26

Como se puede apreciar, para todas las ferritas la temperatura de bloqueo se encuentra en una misma región, con ligeras modificaciones, donde la temperatura más baja la presenta la fase  $\text{Fe}_{2.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$  y la más alta para  $\text{Fe}_{2.85}\text{Dy}_{0.15}\text{O}_4$ . Por otra parte, es posible realizar una comparación entre las anisotropías entre las fases con distintas sustituciones, en general podemos ver que los valores no siguen una tendencia directa respecto a la sustitución. En estos casos existe una dependencia con al tamaño de partícula.

### 3.5.3. Relación Saturación, remanencia y coercividad.

Para determinar la anisotropía magnética, se debe obtener la relación entre la remanencia y la saturación magnética ( $M_r/M_s$ ), conocido como radio de remanencia, según Stoner-Wohlfarth[77][78] . En la teoría de los monodominios, si esta relación da un valor de 0.5 la anisotropía presenta un carácter uniaxial, mientras que si presenta un valor de 0.832 es cúbica.

**Tabla 22: Radio de remanencia de los compuestos sintetizados**

Temperatura	Saturación (emu/g)			Remanencia (emu/g)			Mr/Ms		
	5 K	150 K	300 K	5 K	150 K	300 K	5 K	150 K	300 K
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	48,90	45,45	38,62	15,25	0,5300	0,0016	0,3119	0,0117	0,0004
<b>Fe<sub>2.95</sub>Gd<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	62,97	54,12	48,20	16,05	1,4	0,055	0,2549	0,0259	0,0011
<b>Fe<sub>2.90</sub>Gd<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	63,57	47,92	43,39	16,38	3,38	1,31	0,2577	0,0705	0,0302
<b>Fe<sub>2.85</sub>Gd<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	65,83	52,79	45,99	17,53	3,67	0,71	0,2663	0,0695	0,0154
<b>Fe<sub>2.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	49,92	44,08	38,24	13,36	1,11	0,26	0,2676	0,0252	0,0068
<b>Fe<sub>2.90</sub>Dy<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	52,89	45,51	38,34	14,22	2,21	0,43	0,2689	0,0486	0,0112
<b>Fe<sub>2.85</sub>Dy<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	56,61	44,21	38,60	15,78	2,86	0,75	0,2787	0,0647	0,0194
<b>Fe<sub>2.95</sub>Lu<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	51,84	48,66	46,91	17,05	1,02	0,18	0,3289	0,0210	0,0038
<b>Fe<sub>2.90</sub>Lu<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	56,59	56,01	49,43	16,9	2,27	0,42	0,2986	0,0405	0,0085
<b>Fe<sub>2.85</sub>Lu<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	50,42	49,43	43,32	17,46	3,34	0,95	0,3463	0,0676	0,0219

En la tabla 22, es posible ver los resultados obtenidos para las distintas sustituciones químicas de lantánidos en la fase prístina. En todos los casos,  $M_r/M_s$  se encuentran por debajo de 0.5 por lo que se puede esperar una anisotropía uniaxial en las muestras. Los valores obtenidos presentan una diferencia muy marcada para los valores a 5 K respecto a los que se encuentran a temperaturas superiores. Esto se atribuye a que los resultados son obtenidos bajo la temperatura de Verwey, e la cual la anisotropía uniaxial presenta una orientación preferente del plano (111) para la celda cúbica de la magnetita[79].

#### 3.5.4. Comportamiento magnético de Hematita $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$ .

En la Figura 35 se muestra la curva de histéresis para la Hematita con fórmula  $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$ . A partir de las curvas se obtiene una relación lineal saturación magnética de  $\sim 2$  emu/g con respecto al campo magnético aplicado. En la Tabla 23 se presentan los valores de saturación a temperatura ambiente.

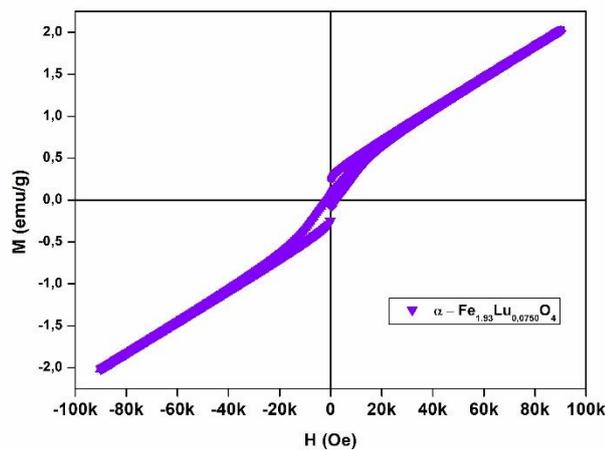


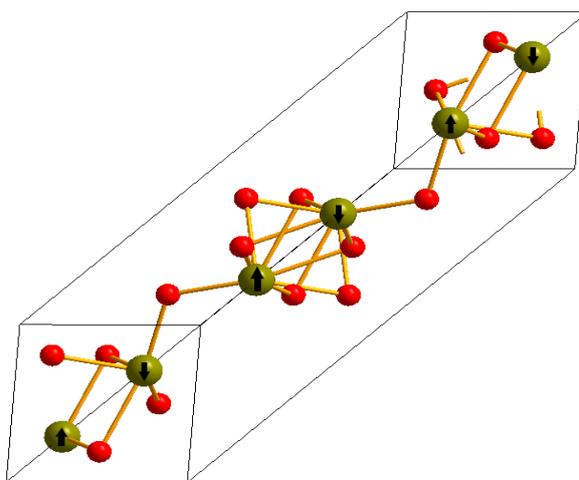
Figura 35. Histéresis magnética de Hematita  $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$ .

**Tabla 23: Valores de saturación magnética de la fase  $\alpha$ -Fe<sub>1.93</sub>Lu<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub> a 300 K.**

Compuesto	Momento Magnético Máximo (emu/g)	Remanencia (emu/g)	Coercitividad (Oe)	Mr/Ms
$\alpha$ -Fe <sub>1.93</sub> Lu <sub>0.0750</sub> O <sub>3</sub>	2,0	0,246	1626	0,123

Por medio de los valores de remanencia y saturación magnética es posible determinar que es un material ferromagnético débil, lo que es correspondiente con la fase prístina a la temperatura de 300 K[80].

La relación Mr/Ms nos sugiere que la hematita  $\alpha$ -Fe<sub>1.93</sub>Lu<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub> presenta una anisotropía uniaxial, siendo relevante esto ya que en las referencias citadas suele darse que su anisotropía es triaxial[81], [82]. La Hematita presenta una distribución antiparalela de los momentos magnéticos de planos en los que se ubican los hierros en la celda cristalina, esta distribución tiene una respuesta antiferromagnética ver figura 36. Sin embargo, los planos sufren un desacomodo a cierta temperatura logrando alcanzar un carácter Ferromagnético débil[83], esta temperatura es conocida como temperatura de Morin[84][85].



**Figura 36: Representación del ordenamiento de espines de forma antiparalela en la celda de la Hematita. Hierros representados en color café, oxígenos en color rojo.**

Para determinar la temperatura de Morin de este compuesto es necesario un análisis de enfriamiento con y sin campo magnético, que en este caso se puede realizar a 1000 Oe método utilizado por de Kapoor y col[86]. Estos mismos autores presentan curvas de susceptibilidad magnética con diferencias entre la  $M_{ZFC}$  y  $M_{FC}$ , comportamiento que atribuyen a contribuciones magnéticas complejas como los vidrios de spin.[87].

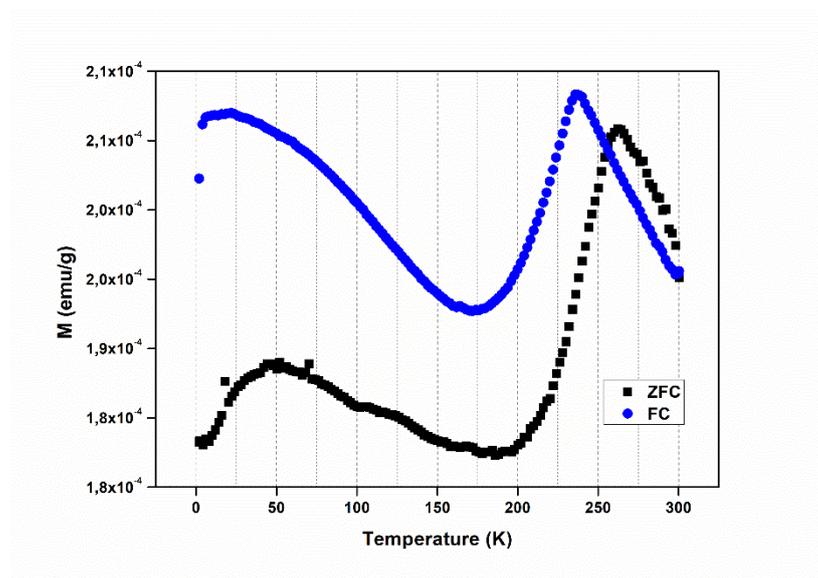
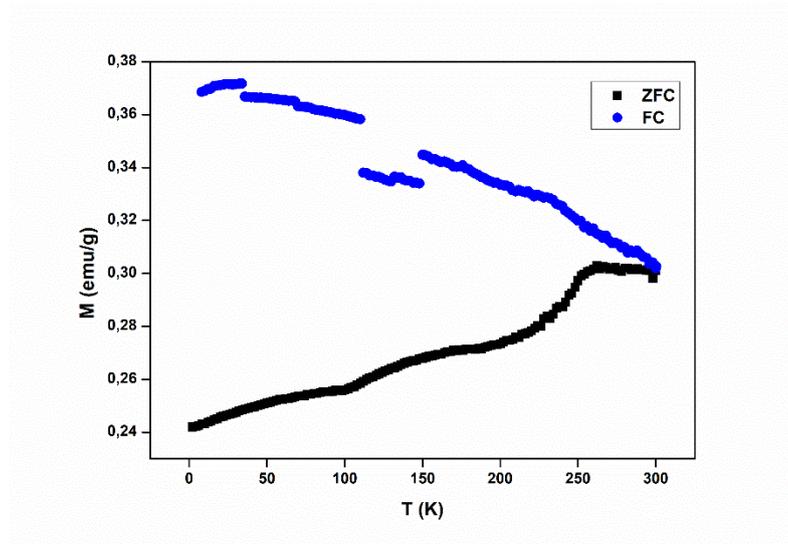


Figura 37: Susceptibilidad magnética ZFC/FC medida a 500 Oe en relación a la temperatura para  $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.075}\text{O}_3$ .



**Figura 38: Susceptibilidad magnética ZFC/FC medida a 100 Oe con relación a la temperatura para  $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.075}\text{O}_3$ .**

En la Figura 38 podemos apreciar como hay un aumento en los valores de magnetización, por lo que la temperatura de Morin en este caso no se puede apreciar de forma tan marcada como con campos más altos. Sin embargo los valores de la temperatura de Morin en los 3 casos resultan correspondientes entre sí, siendo un valor de  $\sim 262$  K, la cual también se corresponde con la temperatura de Morin típica para materiales bulk[88]. Esta temperatura se determina en el punto más alto que presenta la curva de enfriamiento de la curva ZFC.

Para esta fase la temperatura de bloqueo es a los 48,18 K, a partir de este valor y el tamaño de la nanopartícula calculado por Scherrer es posible realizar el cálculo de la anisotropía de este compuesto, la cual resulta ser  $1,21 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ , siendo esta mucho más baja que la presentan las Ferritas. A partir de toda esta información se confeccionó la tabla 24 con toda la información de la Hematita estudiada.

**Tabla 24: Caracterización magnética de  $\alpha$ -Fe<sub>1.93</sub>Gd<sub>0.0750</sub>O<sub>3</sub>.**

Diámetro Partícula (nm)	Saturación (emu/g)	Remanencia (emu/g)	Coercitividad (Oe)	Temperatura de Morin (K)	Temperatura de Bloqueo (K)	Anisotropía Magnética (J/m <sup>3</sup> )
38,10	2,0	0,246	1626	262	48,18	1,21 x10 <sup>3</sup>

Contrastando los valores de anisotropía en la naturaleza los cristales de Hematitas prístinas en la mayoría de los casos tienen valores muy bajos de anisotropía en el rango de menores a 1 J/m<sup>3</sup> hasta menores a 100 J/m<sup>3</sup>[81], con algunas excepciones con valores de 1000 J/m<sup>3</sup>[82]. Estos últimos son los valores más altos encontrados para hematitas, pero para partículas con más de 200 nm de diámetro.

#### 4. DISCUSIÓN GENERAL

Los resultados expuestos en este trabajo de investigación junto con la información bibliográfica evidencian que es posible obtener a partir del método de coprecipitación compuestos tipo ferrita inversa, sustituida por iones trivalentes de Gadolinio, Disproso y Lutecio. También fue posible obtener compuestos tipo Hematita a partir de las Ferritas mediante tratamiento térmico a 800° C. Se demostró que las Hematitas obtenidas han incorporado lantánidos en su estructura. Además, es posible obtener hematitas por medio de la síntesis hidrotermal incorporando en este caso el Lutecio.

Los análisis DRX de los compuestos obtenidos indican que pertenecen al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , en el caso de las ferritas, y al  $R\bar{3}C$  en el caso de las Hematitas, ambos característicos de las fases mencionadas. En general, las constantes de red cúbica o romboédrica no cumplen la ley de Vegard. Tampoco se observa una relación en los parámetro de celda de las ferritas que poseen distintos lantánidos sustituidos, como un aumento de tamaño en función de la sustitución, a pesar de que no presentan el mismo radio atómico y a su vez los radios de los lantánidos son más grandes que el del  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ [40]. De sus patrones de difracción es posible determinar que son compuestos de tamaño nanométrico por medio de la ecuación de Scherrer. A partir del análisis SEM-EDS fue posible identificar a los elementos presentes en las síntesis en las proporciones esperadas para las Ferritas y que estos elementos se distribuyen de forma homogénea tanto para ferritas como para Hematitas. Por medio de la espectroscopía Raman también fue posible confirmar que las fases obtenidas poseen las mismas características vibracionales que las fases prístinas es decir la Magnetita y la Hematita. Considerando estas 3 técnicas es que podemos asegurar que los compuestos obtenidos

son Ferritas y Hematitas, que poseen los lantánidos señalados de forma homogénea e incorporados a su estructura.

Por medio del método de coprecipitación fue posible obtener ferritas de tamaño nanométrico, dentro de un rango de tamaño promedio ~10 nm. Los resultados del cálculo de Scherrer y los histogramas confeccionados por medio de las imágenes obtenidas del análisis TEM, presentan diferencias de unos ~4 nm de diámetro, siendo más confiables los obtenidos por medio del análisis TEM. Los materiales presentan tamaño nanométrico de ~30 nm en el caso de las hematitas. Estos resultados también fueron comprobados por medio de un análisis HR-TEM.

La distribución de los cationes de hierro y los lantánidos naturalmente afecta el comportamiento magnético; por lo es necesario tener información estructural. Sin embargo, estos materiales obtenidos poseen baja cristalinidad por tanto no fue posible analizar mediante ajuste Rietveld. En este sentido, se puede encontrar información de la sustitución en el sitio octaédrico y el tetraédrico a partir de los espectros Raman (Tabla 25).

**Tabla 25: Relación de las propiedades magnéticas y de las razones entre las áreas de los picos Raman, Temperaturas de bloqueo y anisotropías de las ferritas obtenidas a 50 Oe.**

Compuestos	Ms (emu/g)	$A_{1g}/T_{2g}$	$A_{1g}/E_{1g}$	Diámetro (nm)	T <sub>B</sub> (K)	Anisotropía (J/m <sup>3</sup> )
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	38,62	1,40	1,54	10,92	300	1,45 x10 <sup>5</sup>
<b>Fe<sub>2.95</sub>Gd<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	48,20	1,60	1,64	10,53	364,11	2,02 x10 <sup>5</sup>
<b>Fe<sub>2.90</sub>Gd<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	43,39	1,19	0,82	13,92	354,39	8,44 x10 <sup>4</sup>
<b>Fe<sub>2.85</sub>Gd<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	45,99	1,23	1,18	12,50	369,62	1,22 x10 <sup>5</sup>
<b>Fe<sub>2.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	38,24	1,61	1,45	8,79	340,74	3,26 x10 <sup>5</sup>
<b>Fe<sub>2.90</sub>Dy<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	38,34	1,17	0,87	10,69	358,32	1,90 x10 <sup>5</sup>
<b>Fe<sub>2.85</sub>Dy<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	38,60	1,43	0,84	11,40	382,98	1,61 x10 <sup>5</sup>
<b>Fe<sub>2.95</sub>Lu<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub></b>	46,91	1,51	1,29	9,71	327,89	2,31 x10 <sup>5</sup>
<b>Fe<sub>2.90</sub>Lu<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub></b>	49,43	1,57	1,44	9,98	372,6	2,46 x10 <sup>5</sup>
<b>Fe<sub>2.85</sub>Lu<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b>	43,32	1,24	1,17	12,26	368,3	1,30 x10 <sup>5</sup>

Para la fase  $\text{Fe}_{2.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$  tenemos un valor de saturación magnética y un valor de la razón  $A_{1g}/T_{2g}$  mayor que la magnetita prístina, por lo que tendríamos una distribución preferente mayor de  $\text{Gd}^{3+}$  a ocupar el sitio tetraédrico. Sin embargo, para la Ferrita  $\text{Fe}_{2.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_4$ , tenemos que esta razón  $A_{1g}/T_{2g}$  disminuye junto a la saturación magnética, por lo que tendríamos una menor cantidad de  $\text{Gd}^{3+}$  ubicados en el sitio tetraédrico. En el caso de las Ferritas con sustituciones de Disprosio, se observa que poseen una la saturación magnética muy similar a la magnetita, con razones  $A_{1g}/T_{2g}$  y  $A_{1g}/E_{1g}$  dependientes de la composición del Disprosio en la ferrita. Al igual que en el caso de las ferritas con sustituciones de Gadolinio, el modelo planteado es de sustitución mixta del lantánido. Además, resulta interesante también destacar que la anisotropía se comporta de forma inversa disminuyendo conforme aumenta la cantidad de disprosio en a la red. En los casos de las fases sustituidas con lutecio, las razones  $A_{1g}/T_{2g}$  y  $A_{1g}/E_{1g}$  se comportan de forma similar a las sustituidas por gadolinio, relacionándose de forma directa con los valores de saturación magnética y anisotropía. Este comportamiento se puede atribuir a su carácter diamagnético del lutecio, ya que en este caso los momentos magnéticos de los  $\text{Fe}^{3+}$  se ubicarían de forma antiparalela a un lutecio diamagnético no siendo contrarrestados, por lo que en este caso una proporción de  $\text{Fe}^{3+}$  presentan contribución magnética. En este caso el momento magnético más bajo se puede apreciar para las razones de áreas del Raman más bajas.

Cabe mencionar que los tamaños de partícula afectan también el comportamiento magnético, ya que el tamaño de partícula puede aumentar los valores de saturación magnética coercitividad y remanencia en los casos de ferritas con sustituciones de gadolinio y disprosio, y disminuir en el caso de las ferritas con

sustituciones con lutecio. Por medio del análisis de los tamaños de partícula para las ferritas es posible encontrar diferencias entre los valores que se obtienen por medio del análisis TEM y el cálculo realizado por la ecuación de Scherrer. Estas diferencias están aproximadamente dentro de un rango de 5 nm de diámetro. En el caso de las hematitas es obtener, por medio del cálculo de Scherrer, un aumento en el diámetro de prácticamente el triple. Esto se puede atribuir a la aglomeración causada por el aumento en la temperatura de síntesis ya que las ferritas son sometidas a temperaturas cercanas a 800 °C.

Las diferencias estructurales y estados de oxidación de la Ferrita y Hematita repercuten en su carácter magnético, esto queda evidenciado con para las fases  $\text{Fe}_{2.90}\text{Lu}_{0.10}\text{O}_4$  y  $\alpha\text{-Fe}_{1.93}\text{Lu}_{0.0750}\text{O}_3$ , donde el carácter Superparamagnético se pierde para dejar un carácter Ferromagnético débil. Cabe destacar la importancia de la temperatura de Morin, en la cual ocurre la transición de su carácter Antiferromagnético a Ferromagnético débil. Para los resultados obtenidos Ni la temperatura de Morin ni la temperatura de bloqueo muestran un cambio significativo en comparación con lo reportado en las referencias. Por otra parte los valores de Saturación magnética y anisotropía se encuentran en un rango más alto, a su vez la anisotropía que se presenta es uniaxial y no triaxial como ocurre en la mayoría de las hematitas, por lo que este método de síntesis y las sustituciones hace augurar una modificación en el carácter magnético de los compuestos fomentando un carácter Ferromagnético.

## 5. CONCLUSIONES

Por medio del método de coprecipitación fue posible sintetizar Ferritas con la fórmula química  $(\text{Fe}_{3-x}\text{Ln}_x)\text{O}_4$  con Ln = Gd; Dy; Lu y  $x = 0.05; 0.1; 0.15$ . Los análisis de Difracción de Rayos X, análisis Rietveld, Raman y HRTEM/ED confirman que poseen estructura cristalina tipo espinela inversa.

Tratamientos térmicos a temperaturas cercanas a 800 °C permitieron obtener hematitas con la fórmula química  $\text{Fe}^{3+}_{2-x}\text{Ln}^{3+}_x\text{O}_3$  M=Gd; Dy; Lu con  $x = 0.0375; 0.075$ , a partir de las Ferritas.

La composición química y la distribución de los elementos fue realizada por medio de SEM-EDS, donde se pudo confirmar que tanto para las Ferritas como para las Hematitas obtenidas cumplen con las proporciones esperadas, con una distribución homogénea de los elementos. El análisis TEM realizado a algunas de las muestras señalan que el tamaño de las muestras es nanométrico para las Ferritas, tamaño confirmado por medio del cálculo de Scherrer para las Ferritas y Hematitas. La determinación del tamaño de partícula fue esencial para determinar las características magnéticas de estos compuestos. Tanto la composición porcentual como la naturaleza nanométrica de la partícula también fue confirmado por un análisis HR-TEM.

Los análisis de curvas de histéresis magnética indican que la muestras presentan característica superparamagnéticas a temperatura ambiente para las ferritas. Los análisis de susceptibilidad magnética a un campo de 50 Oe permitieron determinar las temperaturas de Bloqueo que fueron superiores 300 K para las Ferritas, a partir de esto fue posible determinar los valores de anisotropía magnética.

Los análisis del carácter magnético de la Hematita sustituida con Lutecio, muestra un comportamiento Ferromagnético débil, típico de las Hematitas a esas temperaturas. También se determinaron valores más altos de anisotropía y saturación magnética, respecto a la fase prístina.

## 6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] P. R. Graves, J. J. Campaniello, and C. Johnston, "RAMAN SCATTERING IN SPINEL STRUCTURE FERRITES," *Mater. Res. Bull.*, vol. 23, no. c, pp. 1651–1660, 1988. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90255-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90255-3)
- [2] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, "Structure of spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292, 1999. [doi/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x)
- [3] F. Walz, "The Verwey transition - a topical review The Verwey transition — a topical review," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, p. 285, 2002. [10.1088/0953-8984/14/12/203](https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/12/203)
- [4] W. C. Hamilton, "Neutron diffraction investigation of the 119°K transition in magnetite," *Phys. Rev.*, vol. 110, no. 5, pp. 1050–1057, 1958. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1050>
- [5] C. G. Shull, E. O. Wollan, and W. C. Koehler, "Neutron scattering and polarization by ferromagnetic materials," *Phys. Rev.*, vol. 84, no. 5, pp. 912–921, 1951. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.84.912>
- [6] M. E. Fleet, "The structure of magnetite," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 37, no. 4, pp. 917–920, 1981. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90218-5)
- [7] A. R. West. P.W. 2014. *Solid state chemistry and its applications* by A. R. West. Chapter 9 Magnetic Properties. pp 460. United Kingdom.
- [8] J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, and M. Romero

- Gómez, “Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 17, pp. 74–82, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.027>
- [9] A. Włodarczyk, S. Gorgo, and K. Bajdak-rusinek, “Magnetite Nanoparticles in Magnetic Hyperthermia and Cancer Therapies : Challenges and Perspectives,” *nanomaterials*, vol. 12, pp. 1–23, 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12111807>
- [10] E. Cheraghipour and S. Javadpour, “Cationic albumin-conjugated magnetite nanoparticles, novel candidate for hyperthermia cancer therapy,” *Int. J. Hyperth.*, vol. 29, no. 6, pp. 511–519, 2013, doi: 10.3109/02656736.2013.803605.
- [11] L. Y. Zhang, H. C. Gu, and X. M. Wang, “Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 311, no. 1 SPEC. ISS., pp. 228–233, 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.11.179.
- [12] H. Mamiya and B. Jeyadevan, “Hyperthermic effects of dissipative structures of magnetic nanoparticles in large alternating magnetic fields,” *Sci. Rep.*, vol. 1, pp. 1–7, 2011, doi: 10.1038/srep00157.
- [13] J.-P. Fortin, F. Gazeau, and C. Wilhelm, “Intracellular heating of living cells through Néel of magnetic nanoparticles,” *Eur. Biophys. J.*, vol. 37, pp. 223–228, 2008, doi: 10.1007/s00249-007-0197-4.
- [14] M. Zamani and B. J. H. Stadler, “A Guideline for Effectively Synthesizing and Characterizing Magnetic Nanoparticles for Advancing,” *Sensors*, vol. 20, pp. 1–37, 2020. doi:10.3390/s20092554

- [15] S. Ota and Y. Takemura, "Characterization of Néel and Brownian Relaxations Isolated from Complex Dynamics Influenced by Dipole Interactions in Magnetic Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, p. 28859, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b06790.
- [16] M. Suto *et al.*, "Heat dissipation mechanism of magnetite nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 10, pp. 1493–1496, 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.02.070.
- [17] M. H. N. Assadi and H. Katayama-Yoshida, "Covalency a pathway for achieving high magnetisation in TmFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compounds," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 88, no. 4, pp. 2–5, 2019, doi: 10.7566/JPSJ.88.044706.
- [18] J. W. Verwey and P. W. Haayman, "Electronic conductivity and transition point of Magnetite ('Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>')," *Phys. VIII*, vol. 9, no. 9, p. 979, 1941. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(41\)80005-6](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(41)80005-6)
- [19] M. Bohra and S. C. Sahoo, "Large magnetocaloric effect at Verwey point in nanocrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 699, pp. 1118–1121, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.013>
- [20] S. Umemura and S. Iida, "Accurate Measurement of magnetization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the Vicinity of the transition," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 40, no. 3, p. 679, 1976. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.40.679>
- [21] L. R. Bickford, "Ferromagnetic Resonance absorption magnetite," *Phys. Rev.*, vol. 76, p. 137, 1949. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.449>
- [22] P. N. Anantharamaiah and P. A. Joy, "Effect of co-substitution of Co<sup>2+</sup> and

- V5+ for Fe<sup>3+</sup> on the magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 554, pp. 107–113, 2019, doi: 10.1016/j.physb.2018.11.031.
- [23] A. Irshad, M. U. Islam, M. Ishaque, and H. M. Khan, “Structural and magnetic properties of holmium substituted cobalt ferrites synthesized by chemical co-precipitation method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 1, pp. 4–10, 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.07.010.
- [24] Q. Song and Z. J. Zhang, “Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 12, pp. 6164–6168, 2004. <https://doi.org/10.1021/ja049931r>
- [25] P. Poddar *et al.*, “Magnetocaloric effect in ferrite nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 307, no. 2, pp. 227–231, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.04.007.
- [26] M. G. Naseri, E. Bin Saion, H. A. Ahangar, M. Hashim, and A. H. Shaari, “Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, pp. 1745–1749, 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.01.016.
- [27] M. Bouhbou *et al.*, “Magnetic, structural and magnetocaloric effect investigations on the substituted spinel Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) prepared by sol-gel method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 896, p. 162836, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162836.
- [28] M. V. Reddy, A. Lisfi, S. Pokharel, and D. Das, “Colossal piezomagnetic response in magnetically pressed Zr<sup>4+</sup> substituted cobalt ferrites,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 7935, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-08160-1.

- [29] H. Mamiya, N. Terada, T. Furubayashi, H. S. Suzuki, and H. Kitazawa, "Influence of random substitution on magnetocaloric effect in a spinel ferrite," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 9–12, pp. 1561–1564, May 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.09.023.
- [30] R. B. Griffiths, "Nonanalytic behavior above the critical point in a random Ising Ferromagnet," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–3, 1969, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.23.17>.
- [31] R. Dronskowski, "The little maghemite story: A classic functional material," *Adv. Funtional Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 27–29, 2001, doi: 1616-301X/01/0102-0028.
- [32] A. B. Mikhaylova, V. P. Sirotinkin, M. A. Fedotov, V. P. Korneyev, B. F. Shamray, and L. V. Kovalenko, "Quantitative determination of content of magnetite and maghemite in their mixtures by X-ray diffraction methods," *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 130–136, 2016, doi: 10.1134/S2075113316010160.
- [33] H. Zheng, J. Schenk, D. Spreitzer, T. Wolfinger, and O. Daghighaleh, "Review on the Oxidation Behaviors and Kinetics of Magnetite in Particle Scale," *Steel Res. Int.*, vol. 92, no. 8, 2021, doi: 10.1002/srin.202000687.
- [34] E. R. Monazam, R. W. Breault, and R. Siriwardane, "Kinetics of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) oxidation to hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in air for chemical looping combustion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 34, pp. 13320–13328, 2014, doi: 10.1021/ie501536s.
- [35] D. Dunlop and Ö. Özdemir, 1991. *Rock Magnetism: Fundamentals and*

*Frontiers*. 1991. Hematite. pp 69-72. University of Arizona.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511612794.004>

- [36] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, "Refinement of the Hematite Structure," *Am. Mineral.*, vol. 51, p. 123, 1966, doi: .1037//0033-2909.I26.1.78.
- [37] A. M. Jubb and H. C. Allen, "Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2804–2812, 2010, doi: 10.1021/am1004943.
- [38] N. D. Thorat *et al.*, "Superparamagnetic Gadolinium Ferrite Nanoparticles with Controllable Curie Temperature – Cancer Theranostics for MR-Imaging-Guided MAgneto-Chemotherapy," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, no. 28, pp. 4586–4597, 2016, doi: 10.1002/ejic.201600706.
- [39] N. C. Sena, T. J. Castro, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, and S. W. da Silva, "Gadolinium ferrite nanoparticles: Synthesis and morphological, structural and magnetic properties," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 5, pp. 4042–4047, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.155.
- [40] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chaleogenides," *Acta Cryst.*, vol. A 32, p. 751, 1976.
- [41] H. Wan, P. Rong, X. Liu, L. Yang, Y. Jiang, and N. Zhang, "Morphological Evolution and Magnetic Property of Rare- Earth-Doped Hematite Nanoparticles: Promising Contrast Agents for T1-Weighted Magnetic

- Resonance Imaging,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 1606821, p. 1606821, 2017, doi: 10.1002/adfm.201606821.
- [42] J. Yin *et al.*, “Dysprosium-doped iron oxide nanoparticles boosting spin-spin relaxation: A computational and experimental study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 22, pp. 11883–11891, 2019, doi: 10.1039/c9cp00463g.
- [43] T. Ahmad and I. H. Lone, “Development of multifunctional lutetium ferrite nanoparticles : Structural characterization and properties,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 202, pp. 50–55, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.068>
- [44] S. Chandra, S. Mehta, S. Nigam, and D. Bahadur, “Dendritic magnetite nanocarriers for drug delivery applications,” *New J. Chem.*, vol. 34, no. 4, p. 648, 2010, doi: 10.1039/b9nj00609e.
- [45] P. H. Linh *et al.*, “Magnetic fluid based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Preparation and hyperthermia application,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 187, p. 012069, 2009, doi: 10.1088/1742-6596/187/1/012069.
- [46] M. Zhu, Y. Wang, D. Meng, X. Qin, and G. Diao, “Hydrothermal synthesis of hematite nanoparticles and their electrochemical properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 30, pp. 16276–16285, 2012, doi: 10.1021/jp304041m.
- [47] C. Pinto, P. Barahona, S. Moris, P. Barahona, and O. Peña, “Crystal structure , Raman scattering and magnetic properties of CuCr<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>Se<sub>4</sub> and CuCr<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>4</sub> selenospinel,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 456, p. 160, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.023>

- [48] P. for the I. of X. experiments. 38402., “CHECKCELL.” .
- [49] A. L. Patterson, “The scherrer formula for X-ray particle size determination,” *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [50] O. N. Shebanova and P. Lazor, “Raman study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Laser-induced thermal effects and oxidation,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 34, no. 11, pp. 845–852, 2003, doi: 10.1002/jrs.1056.
- [51] A. Zoppi, C. Lofrumento, E. Castellucci, and M. Miglorini, “The Raman Spectrum of Hematite: Possible Indicator for a Compositional or Firing Distinction among Terra ...,” *Ann. Chim.*, vol. 95, no. March 2005, 2005, doi: 10.1002/adic.200590026.
- [52] M. Hanesch, “Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies,” *Geophys. J. Int.*, vol. 177, no. 3, pp. 941–948, 2009, doi: 10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x.
- [53] J. Dünnwald and A. Otto, “An Investigation of Phase transitions in rust layers using raman spectroscopy,” *Corros. Sci.*, vol. 29, no. 9, pp. 1167–1176, 1989. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90052-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90052-8)
- [54] O. N. Shebanova and P. Lazor, “Raman spectroscopic study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): A new assignment for the vibrational spectrum,” *J. Solid State Chem.*, vol. 174, no. 2, pp. 424–430, 2003, doi: 10.1016/S0022-4596(03)00294-9.
- [55] L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo, and

- L. Forró, “Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 62, no. 12, pp. 7939–7944, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.7939.
- [56] F. Nekvapil, A. Bunge, T. Radu, S. Cinta Pinzaru, and R. Turcu, “Raman spectra tell us so much more: Raman features and saturation magnetization for efficient analysis of manganese zinc ferrite nanoparticles,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 51, no. 6, pp. 959–968, 2020, doi: 10.1002/jrs.5852.
- [57] G. Rana and U. C. Johri, “Correlation between the pH value and properties of magnetite nanoparticles,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 5, no. 5, pp. 280–286, 2014, doi: 10.5185/amlett.2014.10563.
- [58] G. T. Rado, H. Suhl. 1972 *Magnetism: A Treatise on Modern Theory and Materials*. Fine particles, thin films and exchange anisotropy. pp 294-298. Academic Press. New York and London.
- [59] F. Heider and V. Hoffmann, “Magneto-optical Kerr effect on magnetite crystals with externally applied magnetic fields,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 108, no. 1–3, pp. 131–138, 1992, doi: 10.1016/0012-821X(92)90065-4.
- [60] Q. Li, C. W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, and K. Okuyama, “Correlation between particle size / domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles,” *Sci. Rep.*, no. April, pp. 1–4, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-09897-5.
- [61] P. B. Shete *et al.*, “Magnetic chitosan nanocomposite for hyperthermia therapy application: Preparation, characterization and in vitro experiments,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 288, pp. 149–157, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.09.169.

- [62] D. Maity *et al.*, “Facile synthesis of water-stable magnetite nanoparticles for clinical MRI and magnetic hyperthermia applications,” *Nanomedicine*, vol. 5, no. 10, pp. 1571–1584, 2010, doi: 10.2217/nnm.10.77.
- [63] D. Maity *et al.*, “Novel synthesis of superparamagnetic magnetite nanoclusters for biomedical applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 14717, 2011, doi: 10.1039/c1jm11982f.
- [64] D. Maity, S. N. Kale, R. Kaul-Ghanekar, J. M. Xue, and J. Ding, “Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol),” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 19, pp. 3093–3098, 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.05.020.
- [65] D. Maity, S. G. Choo, J. Yi, J. Ding, and J. M. Xue, “Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 9, pp. 1256–1259, 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.11.013.
- [66] P. Guardia *et al.*, “Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, no. 2 SPEC. ISS., pp. 756–759, 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.03.085.
- [67] A. T. Ngo, P. Bonville, and M. P. Pileni, “Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 6, pp. 3370–3376, 2001, doi: 10.1063/1.1347001.
- [68] A. A. Sattar, A. H. Wafik, and H. M. El-Sayed, “Infrared spectra and magnetic studies of trivalent doped Li-ferrites,” *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 186, no. 3, pp. 415–422, 2001, doi: 10.1002/1521-396X.

- [69] N. Kurti, 1998. *Selected Works of Louis Néel*. vol. 1, no. 69. 2019. Block and Néel Walls. pp 219-238. CRC Press Taylor & Francis Group. London.
- [70] L. Maldonado-Camargo, M. Unni, and C. Rinaldi, “Magnetic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications,” in *Biomedical Nanotechnology Methods and Protocols*, vol. 5, no. September, 2017, pp. 47–71. doi: 10.1007/978-1-4939-6840-4\_4
- [71] K. L. Livesey, S. Ruta, N. R. Anderson, D. Baldomir, R. W. Chantrell, and D. Serantes, “Beyond the blocking model to fit nanoparticle ZFC / FC magnetisation curves,” *Sci. Rep.*, no. June, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-29501-8.
- [72] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, and F. H. Sánchez, “Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 18, 2015, doi: 10.1063/1.4935484.
- [73] H. Mamiya, H. Fukumoto, J. L. Cuya Huaman, K. Suzuki, H. Miyamura, and J. Balachandran, “Estimation of Magnetic Anisotropy of Individual Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 7, pp. 8421–8432, 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c02521.
- [74] Y. A. Barnakov, M. H. Yu, and Z. Rosenzweig, “Manipulation of the magnetic properties of magnetite-silica nanocomposite materials by controlled stober synthesis,” *Langmuir*, vol. 21, no. 16, pp. 7524–7527, 2005, doi: 10.1021/la0508893.
- [75] R. Řezníček, V. Chlan, H. Štěpánková, P. Novák, and M. Maryško,

- “Magnetocrystalline anisotropy of magnetite,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 5, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/5/055501.
- [76] D. Lisjak and A. Mertelj, “Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 95, pp. 286–328, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.03.003.
- [77] N. S. E. Osman and T. Moyo, “Temperature Dependence of Coercivity and Magnetization of  $\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Ferrite Nanoparticles,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2015, doi: 10.1007/s10948-015-3227-y.
- [78] E. W. Lee and J. E. L. Bishop, “Magnetic behaviour of single-domain particles,” *Proc. Phys. Soc.*, vol. 89, p. 661, 1966. doi: 10.1088/0370-1328/89/3/320
- [79] K. Asakawa, T. Kawauchi, X. W. Zhang, and K. Fukutani, “Non-collinear magnetic structure on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  surface,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 86, no. 7, pp. 3–7, 2017, doi: 10.7566/JPSJ.86.074601.
- [80] J. B. Lee *et al.*, “Synthesis and magnetic properties of hematite particles in a ‘nanomedusa’ morphology,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1155/2014/902968.
- [81] S. Guerrero-Suarez and F. Martín-Hernández, “Magnetic anisotropy of hematite natural crystals: Increasing low-field strength experiments,” *Int. J. Earth Sci.*, vol. 101, no. 3, pp. 625–636, 2012, doi: 10.1007/s00531-011-0666-y.
- [82] A. P. Roberts *et al.*, “Magnetic Domain State and Anisotropy in Hematite ( $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) From First-Order Reversal Curve Diagrams,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 126, 2021, doi: 10.1029/2021JB023027.

- [83] I. Dzyaloshinsky, “A Thermodynamic Theory of ferromagnetism of antiferromagnetics,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 4, pp. 241–255, 1958, doi: 10.1002/pssb.2220460236.
- [84] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, “Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances,” *Phys. Rev.*, vol. 83, no. 2, pp. 333–345, 1951, doi: 10.1103/PhysRev.83.333.
- [85] Ö. Özdemir and D. J. Dunlop, “Hysteresis and coercivity of hematite,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, no. Md, pp. 2582–2594, 2014, doi: 10.1002/2013JB010739.
- [86] A. Kapoor, A. B. Dey, C. Garg, and A. Bajpai, “Enhanced magnetism and time-stable remanence at the interface of hematite and carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 38, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab27ec.
- [87] P. A. Joy, P. S. A. Kumar, and S. K. Date, “The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, p. 11049, 1998. DOI: 10.1088/0953-8984/10/48/024.
- [88] J. Bowles, M. Jackson, and S. K. Banerjee, “Interpretation of Low-Temperature Data Part II: The Hematite Morin Transition,” *IRM Q.*, vol. 20, pp. 1–11, 2010. hdl.handle.net/11299/171318.