

Correlación entre la microestructura de ferritas de bario tipo-M dopadas con Al^{3+} y Co^{3+} y sus propiedades estructurales y magnéticas

Correlation between the microstructure of M-type barium ferrites doped with Al^{3+} and Co^{3+} and their structural and magnetic properties

Dr. C. P. Mariño-Castellanos^I, C. Pupo-Palma^I, A. Vega-García^I, Y. Guerra-Davila^{II}

pmarinocastellanos@gmail.com, cpupo@fcing.uho.edu.cu

^IDepartamento de Física-Química-Electrónica, Universidad de Holguín, Cuba; ^{II}Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, CCEN, UFPE, Brasil

Recibido: 28 de agosto de 2015

Aprobado: 20 de noviembre de 2015

Resumen

Las hexaferritas de bario tipo M, cuya fórmula química es $BaFe_{12}O_{19}$, son uno de los compuestos magnéticos de mayor uso en el mundo debido a las facilidades en su obtención y a sus propiedades físicas, tales como: elevada resistividad, gran coercitividad, relativa baja saturación magnética y alta retentividad. Su estructura cristalina es similar a la del mineral magnetoplumbita. En este trabajo fueron obtenidas por el método cerámico tradicional muestras de hexaferritas de bario tipo M según la fórmula química estequiométrica $BaFe_{12-2x}Al_x^{3+}Co_x^{3+}O_{19}$, con $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,3$. Se presentan los resultados de un estudio donde se expone la correlación entre la microestructura del sistema y sus propiedades estructurales y magnéticas. Además, estos se comparan con los resultados de las predicciones obtenidas de la aplicación a este sistema de un modelo fenomenológico sobre distribución de los sitios cristalográficos.

Palabras clave: hexaferrita tipo M, modelo fenomenológico de ocupación de sitios, magnetización de saturación.

Abstract

M-type Barium hexaferrites, whose chemical formula is $BaFe_{12}O_{19}$, are one of the magnetic compounds of more use in the world due to the facilities in its obtaining and to its physical properties, such as high resistivity, great coercitivity, relative low magnetic saturation and high retentivity. Their crystalline structure is similar to that of the mineral magnetoplumbita. In this work samples of M-type barium hexaferrites were obtained by the traditional ceramic method, according to the stoichiometric chemical formula $BaFe_{12-2x}Al_x^{3+}Co_x^{3+}O_{19}$, with $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,3$. It is showed up the results of a study, where the correlation is exposed between the microstructure of the system and its structural and magnetic properties. Also, it is compared with the results of the obtained predictions from the application to this system of a phenomenological model of site occupancy.

Keywords: M-type hexaferrites, model of site occupancy, saturation magnetization.

Introducción

Las hexaferritas de bario tipo M (BaM), cuya fórmula química es $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, son las ferritas de mayor empleo en la elaboración de imanes permanentes para la industria. Su estructura cristalina es similar a la del mineral magnetoplumbita y tienen una celda unidad hexagonal formada por 10 capas de oxígeno; la longitud del eje c es de aproximadamente 23 \AA y la del eje a de 6 \AA [1-8]. En esta estructura los cationes metálicos están distribuidos en cinco sitios diferentes (subredes), los cuales tienen número de coordinación diferente y se designan como: bipiramidal (subred 2b), tetraédrico (subred $4f_1$) y tres octaédricos (subredes 2a, $4f_2$ y 12k). Las direcciones opuestas de los espines en los sitios $4f_1$ y $4f_2$ son las causantes de su estructura ferrimagnética [1, 9]. Este material se ha convertido en uno de los compuestos magnéticos de mayor uso en el mundo debido a sus propiedades y facilidades en su obtención. Por ejemplo, el óxido de hierro-III y el carbonato de bario, materias primas mayormente empleadas en su elaboración, son abundantes y baratas. Su densidad en comparación con la de otros materiales magnéticos a base de aleaciones de metales es baja ($4,6\text{-}5,28 \text{ g/cm}^3$) [10] y presenta una elevada resistividad ($10^6\text{-}10^8 \Omega\cdot\text{cm}$), por lo que se puede considerar como aislante (a altas frecuencias) o semiconductor, al quedar libre de pérdidas considerables por radiofrecuencias cuando se trabaja en campos magnéticos alternos. La gran coercitividad de la BaM es, quizás, una de las propiedades fundamentales para su empleo con fines industriales o científicos. Además, posee una relativa baja saturación magnética y alta retentividad, lo que permite la construcción de imanes de poco espesor sin que ocurra autodesmagnetización. La curva de magnetización es prácticamente lineal y se aproxima o coincide con la curva de permeabilidad reversible [11, 12].

Debido a su amplio campo de aplicaciones, las investigaciones sobre esta ferrita son muy frecuentes dentro de los estudios ferrimagnéticos. La mayoría de las investigaciones actuales en este tema tratan sobre el mejoramiento de determinadas propiedades de este material en dependencia de su empleo potencial, ya sea modificando los diferentes métodos de obtención (síntesis hidrotérmica, método del precursor, cristalización de precursores vítreos, coprecipitación, técnicas de sol-gel, síntesis por técnicas de autocombustión, mezclado a altas energías y método cerámico tradicional), o actuando directamente en su estructura mediante la utilización de dopantes, sobre la cual se han realizado numerosos trabajos en los que se ha empleado (Co, Ti) [13-16], (Zn, Ti) [17], (Mg, Ti) [18], (Ga, Cr) [19], (Co, Si) [20], (Mg, Sn)

[21], (Ni, Ti) [22], (Mn, Ti) [23], (A, Sn) donde A = Ni, Co, Zn y (Co, Sn) [24, 25], (Me₁, Me₂) donde Me₁ = Zn, Co, Ni, Me₂ = Zr, Ti, (Co, Zr) [26, 27] y (Co, Al) [28, 29] para sustituir los cationes Fe³⁺ en la estructura de la hexaferrita de bario tipo M.

En este trabajo se muestran los resultados de un estudio donde se expone la correlación entre la microestructura del sistema $BaFe_{12-2x}Al_x^{3+}Co_x^{3+}O_{19}$, con $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,3$ y sus propiedades estructurales y magnéticas. Además, estos se comparan con los resultados de las predicciones obtenidas de la aplicación a este sistema de un modelo fenomenológico sobre distribución de los sitios cristalográficos.

Materiales y métodos

Las cerámicas de ferritas fueron obtenidas por el método cerámico tradicional (reacción en fase sólida). Los materiales de partida utilizados fueron BaCO₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, CoO y Co₂O₃, todos con pureza química superior al 98 %. Estos polvos fueron mezclados a partir de su razón estequiométrica según las fórmulas químicas $BaFe_{12-2x}Al_x^{3+}Co_x^{3+}O_{19}$, con composición del ion dopante de $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0$ y $1,3$. La molienda de los polvos de partida fue realizada con un molino de bolas en un medio húmedo de etanol durante 8 h. Los valores de temperatura y tiempo de calcinación elegidos fueron de 1 000 °C y 8 h, respectivamente, y la velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El polvo calcinado fue molido en un medio húmedo de etanol durante 4 h en un molino de bolas, y secado durante 24 h. Posteriormente fue tamizado a 80 mesh y se agregaron 3 gotas por gramo de peso de alcohol polivinílico (PVA) como aglutinante. Luego se prensó en una matriz cilíndrica de 9 mm de diámetro a una presión de 2,6 t/cm². Finalmente, las pastillas obtenidas se sinterizaron a 1 200 °C durante 60 min con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La caracterización estructural, tanto de las muestras en polvo como de las cerámicas, fue realizada fundamentalmente a partir de los patrones de difracción de rayos X obtenidos en un difractómetro del tipo HZG-4-1, cuyos parámetros principales de trabajo fueron: radiación: Co ($\lambda(k_{\alpha 1}) = 1,7889 \text{ \AA}$); intensidad fijada por abertura: $V = 30 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$, punto a punto con paso de $0,02^\circ$; y hendiduras de entrada y salida de 0,52 mm y 0,44 mm, respectivamente.

Para la determinación de las fases presentes en cada muestra, fue utilizado el método de Hanawalt y el programa *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*.

La densidad de cada muestra sinterizada se determinó mediante las mediciones de sus dimensiones y su masa. Su densidad teórica se dispuso teniendo en cuenta su estequiometría en sistemas con fórmula química $\text{BaFe}_{(12-2x)}\text{A}_x\text{B}_x\text{O}_{19}$, donde $\text{A} = \text{Al}^{3+}$ y $\text{B} = \text{Co}^{3+}$, a través de la expresión (1):

$$\rho_{\text{teo}} = 2 * \frac{P_{\text{Ba}} + 2 - 2(x + y)P_{\text{Fe}} + xP_{\text{A}} + yP_{\text{B}} + 19P_{\text{O}}}{N_{\text{A}}V_{\text{cu}}} \quad (1)$$

donde

$N_{\text{A}} = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: Número de Avogadro.

V_{cu} : Volumen de la celda unidad.

Para la determinación del tamaño aparente de los granos se asumió que los mismos son cilindros que conservan la simetría de la celda hexagonal, y fue empleado el método Scherrer (2):

$$d = \frac{0,91 \lambda}{b \cos \theta_m} \quad (2)$$

donde

b : Ancho a la media altura para reflexiones no superpuestas del material.

θ_m : Ángulo correspondiente al máximo de intensidad de la reflexión escogida [30].

La caracterización magnética se realizó con un magnetómetro de muestra rotante [29, 31, 32].

Modelo fenomenológico [29]

En las soluciones sólidas sustitucionales los átomos del elemento dopante sustituyen a los átomos del otro elemento, ocupando los mismos lugares de este en la red cristalina [33]. La determinación de la sustancia como catión sustituto se escoge de manera tal que mantengan la neutralidad eléctrica del compuesto.

Los dopantes deben poseer un radio iónico "similar" al del catión original [11], utilizándose como criterio de la capacidad de un ion para actuar como dopante las leyes de Humme-Rothery [33].

En este modelo se asume, en un primer momento, que cada catión puede ser representado por esferas rígidas caracterizadas por un radio iónico que es función del número de coordinación del sitio donde se encuentra en la estructura, su valencia y su número atómico.

Cada magnitud a tener en cuenta en el proceso de interacción entre un dopante y un sitio dado en una estructura puede ser representada por una distribución estadística conocida, siendo el centro de la distribución el valor de la magnitud para el catión que ocupa el sitio.

Por último, se asume que no existe interacción entre los sitios, lo que implica que el proceso de interacción entre un dopante y un sitio cristalográfico dado es independiente de lo que suceda en los demás.

En el modelo se definen dos tipos de parámetros:

- Parámetros tipo I: Todos los parámetros que definen tanto al catión como a su posición dentro de la estructura analizada, es decir: el radio iónico, la valencia, el número atómico del catión, y respecto a su posición dentro de la estructura: el número de posiciones cristalográficas en la estructura, el número de sitios cristalográficos, el número de posiciones en cada sitio cristalográfico y el número de coordinación para cada sitio cristalográfico del catión que se desea sustituir.

- Parámetros tipo II: Parámetros proporcionales a la probabilidad de encontrar al catión en una posición determinada: la concentración del dopante y el catión en los diferentes sitios cristalográficos y la densidad electrónica alrededor de cada posición cristalográfica.

La relación que debe existir entre los parámetros de tipo I se expresa a través de las leyes de Hume-Rothery primera y tercera, la segunda regla de Pauling [33] y el número atómico efectivo. Como lo que se desea es la mayor "similitud" entre el catión ocupante del sitio y el dopante, se puede asumir que estos parámetros siguen una distribución normal cuyo valor esperado coincide con el valor de la magnitud para el catión que ocupa el sitio en la estructura, y el ancho a la media altura de la distribución (σ) tenga en cuenta las consideraciones de las reglas de Pauling o las condiciones experimentales específicas.

Los parámetros de tipo II se expresan a través de una distribución binomial [34], siendo el parámetro de la distribución de concentración del catión que ocupa el sitio en la estructura, de forma tal que la suma de la concentración del catión que ocupa el sitio y el dopante sea igual a la unidad.

De las distribuciones asumidas en el modelo [34, 35] para las diferentes dependencias o factores en la ocupación de un sitio cristalográfico se pueden determinar las probabilidades asociadas a cada uno de estos factores.

Para conocer la posibilidad que tiene el dopante de ocupar el sitio se tendrá que buscar un parámetro que dé una medida cuantitativa de la facilidad de realizar la sustitución relacionada con todos los factores descritos (seis factores de tipo I, un factor de tipo II y el factor de “llenado” de la estructura). Este parámetro se denominará índice de sustitución del dopante en el sitio i -ésimo $IS_{xDj}(i)$ y se define como la probabilidad que tiene el dopante de ocupar el sitio i -ésimo teniendo en cuenta que todos los factores se cumplan simultáneamente.

Por otra parte, como en una misma estructura puede tenerse más de un sitio cristalográfico donde el ion dopante puede alojarse, será conveniente definir otro parámetro que caracterice todas las posibles ocupaciones. A este parámetro se le denominará probabilidad de sustitución relativa en el sitio i -ésimo ($PS_{xDj}(i)$).

Otros parámetros de interés en este modelo se relacionan con la distribución de cationes por fórmula unidad, por lo que resulta conveniente definir el parámetro $C_{xDj}(i)$ como la cantidad de cationes del dopante (o del catión original ($C_c(xDj, i)$)) en el sitio i -ésimo por fórmula unidad y la $FO_{xDj}(i)$ como la fracción de ocupación del dopante (o del catión original) en el sitio i -ésimo por fórmula unidad respecto al número total de cationes que caben en ese sitio.

En el caso de dos dopantes introducidos simultáneamente en la estructura cristalina, los factores de tipo I no cambian en comparación con el caso de un solo dopante, pues solo caracterizan a cada uno de los dopantes, pero estas expresiones se duplicarían (3, 4):

$$IS_{Dj}^G(i) = \frac{\prod_{k=1}^6 F_{(k,Dj)}}{\prod_{k=1}^6 F_{(k,Dj)} + \prod_{k=1}^6 F_{(k,Dp)}} \quad (3)$$

$$IS_{Dp}^G(i) = \frac{\prod_{k=1}^6 F_{(k,Dp)}}{\prod_{k=1}^6 F_{(k,Dj)} + \prod_{k=1}^6 F_{(k,Dp)}} \quad (4)$$

y para el catión original, el índice gaussiano de sustitución (5) en cada sitio será:

$$IS_{Dp, Dj}^G(i) = \prod_{k=1}^6 F_{(k, c)} \quad (5)$$

El factor de tipo II (función de la concentración de cada dopante) se define, para cada dopante, mediante la expresión (6):

$$F_{xDjFU}(i) = 1 - P_{aCat}(xDj, i) \quad (6)$$

donde

$$P_{aCat}(xDj, i) = N(i) \left[\frac{aCat}{N(i)} \right]^{N(i)-1}$$

$F_{xDjFU}(i)$: Factor de concentración del dopante por fórmula unidad en un sitio cristalográfico.

$P_{aCat}(xDj, i)$: Probabilidad de que el catión original ocupe el sitio i-ésimo.

$aCat$: Concentración del catión que ocupa el sitio por fórmula unidad.

$N(i)$: Número de posiciones en cada sitio por fórmula unidad.

$xDjFU$: Cantidad de dopante por fórmula unidad.

El factor de concentración de la pareja es la sumatoria de los mismos (7):

$$F_{xDpxDjFU}(i) = F_{xDp}(i) + F_{xDj}(i) \quad (7)$$

y para el catión original es (8):

$$F_C(xDp, xDj, i) = 2 - F_{xDpxDjFU}(i) \quad (8)$$

El índice de sustitución del dopante en el sitio i-ésimo para cada dopante y para el catión original es el producto del factor resultante de los parámetros de tipo I por el parámetro de tipo II y por el factor de llenado (9, 9a, 9b):

$$IS_{xDp}(xDj, i) = IS_{xDp}^G F_{xDpFU}(i) F_{II}(i), \quad (9)$$

$$IS_{xDj}(xDp, i) = IS_{xDj}^G F_{xDjFU}(i) F_{II}(i), \quad (9a)$$

$$IS_C(xDp, xDj, i) = IS_C^G(xDp, xDj, i) F_C(xDp, xDj, i) F_{II}(i), \quad (9b)$$

De manera que el índice de sustitución relativa para el caso del catión original será (9c):

$$IS_c^R(xDp, xDj, i) = \frac{IS_c(xDp, xDj, i)}{\sum_{i=1}^5 IS_c(xDp, xDj, i)}, \quad (9c)$$

y normalizando la ecuación respecto a la muestra sin dopar, se obtendrá (10):

$$g_c(xDp, xDj, i) = \frac{IS_c^R(xDp, xDj, i)}{IS_c^R(i)} \quad (10)$$

El parámetro de población fraccional para cada dopante es igual a (10a, 10b):

$$g_{xDp}(xDj, i) = (1 - g_c(xDp, xDj, i)) \left(\frac{IS_{xDp}(xDj, i)}{IS_{xDp}(xDj, i) + IS_{xDj}(xDp, i)} \right), \quad (10a)$$

$$g_{xDj}(xDp, i) = (1 - g_c(xDp, xDj, i)) \left(\frac{IS_{xDj}(xDp, i)}{IS_{xDp}(xDj, i) + IS_{xDj}(xDp, i)} \right) \quad (10b)$$

De este modo, la probabilidad de sustitución relativa del catión original para el sitio i-ésimo es (11):

$$PS_c(xDp, xDj, i) = g_c(xDp, xDj, i) F_{ii}(i), \quad (11)$$

obteniéndose una ecuación análoga para el mismo parámetro en el caso de cada catión dopante en el sitio i-ésimo. La cantidad de cationes en cada sitio para el caso de dos dopantes quedará (12):

$$C_c(xDp, xDj, i) = \left(N_E - \left(\frac{V_{\text{cat}} - V_{\text{dp}}}{V_{\text{cat}} - V_{\text{dp}}} x \right) \right) PS_c(xDp, xDj, i). \quad (12)$$

La cantidad total de dopantes en cada sitio [36, 37, 38, 39] queda de la forma siguiente (13):

$$C_{xDp, xDj}(i) = N(i) - C_c(xDp, xDj, i), \quad (13)$$

y la cantidad de cada dopante por sitio será (13a, 13b):

$$C_{xDp}(xDj, i) = C_{xDp, xDj}(i) PS_{xDp}(xDj, i), \quad (13a)$$

$$C_{xDj}(xDp, i) = C_{xDp, xDj}(i) PS_{xDj}(xDp, i). \quad (13b)$$

La fracción de ocupación de cada dopante por sitio resultará (14, 14a):

$$FO_{xDp}(xDj, i) = \frac{C_{xDp}(xDj, i)}{N(i)}, \quad (14)$$

$$FO_{x_{Dj}}(x_{Dp}, i) = \frac{C_{x_{Dj}}(x_{Dp}, i)}{N(i)} \quad (14a)$$

La fracción de ocupación del catión original en cada sitio finalmente será (14b):

$$FO_c(x_{Dp}, x_{Dj}, i) = \frac{C_c(x_{Dp}, x_{Dj}, i)}{N(i)} \quad (14b)$$

Las expresiones desde la (13) hasta la (14b) son también análogas a las utilizadas en [36, 39] al interpretar la data de la espectrometría Mössbauer para el caso de dopajes con un par de dopantes.

Los resultados aportados por el modelo fenomenológico-estadístico representan los valores a obtener en el caso de sustituciones ideales que, además, no involucran ningún método de obtención. Es por ello que se esperan posibles desviaciones entre el experimento y la teoría.

La caracterización estructural se efectuó mediante el análisis de Rietveld, empleando el programa *FullProf Suite-2008*. De la información obtenida del refinamiento de cada uno de los patrones de difracción se utilizaron los resultados del análisis cuantitativo de fases, los parámetros de la red, el volumen de la fase de BaM dopada, el ancho a la media altura de cada reflexión, la distribución de átomos, los parámetros de población y las posiciones atómicas.

La ocupación de cada sitio (n_s) se expresó como el producto del parámetro de población (g) por la multiplicidad del sitio (m_s) dividida por la multiplicidad de la posición general (M_s) (15):

$$n_s = \frac{gm_s}{M_s} \quad (15)$$

El parámetro de población fraccional (g) varía desde cero (sitio vacío) hasta uno (sitio ocupado completamente) y depende de las propiedades fisicoquímicas del catión en cuestión.

La densidad teórica de un compuesto se calculó a través de la expresión (16):

$$\rho_{teo} = 1,66 \frac{nzM}{V_{cu}} \quad (16)$$

donde

n : Número mínimo de moléculas por celda unidad.

V_{cu} : Volumen de la celda unidad.

z : Entero variable que corresponde al número de moléculas con masa M en la parte asimétrica de la celda unidad.

Por su influencia en los parámetros magnéticos extrínsecos también es importante el cálculo del porcentaje de porosidad (FP) de cada muestra, que es igual a (17):

$$FP = \left(1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teo}} \right) * 100 \quad (17)$$

Resultados y discusión

Caracterización micro estructural

Distribución de cationes en los sitios del Fe^{3+} en las muestras de BaM dopadas con Al^{3+} y Co^{3+}

En la figura 1 se aprecia una aceptable congruencia entre las distribuciones del catión Fe^{3+} , en cada sitio, predicha por el modelo y los resultados experimentales en las cinco posiciones correspondientes a este catión en el rango de concentraciones $0 \leq x \leq 1,3$. El sitio de mayor dispersión respecto al modelo es la posición 12k.

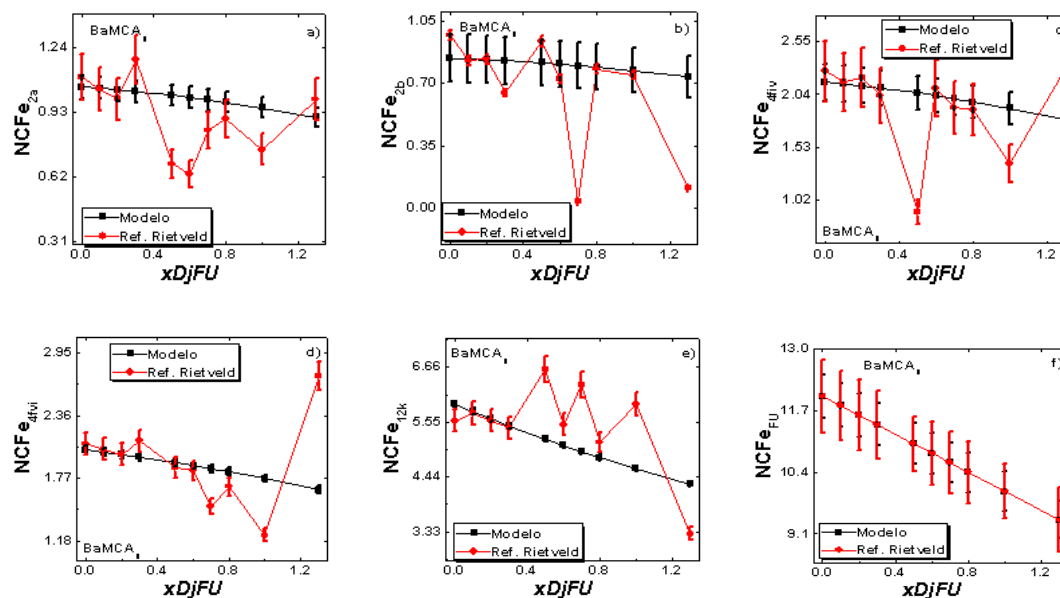


Figura 1. Comparación entre los resultados experimentales de la distribución de Fe^{3+} , determinados por el método de Rietveld, y las predicciones del modelo para el sistema $BaMCA_x$; a) posición cristalográfica 2a, b) posición cristalográfica 2b, c) posición cristalográfica 4fiv, d) posición cristalográfica 4fvi, e) posición cristalográfica 12k, y f) cantidad de Fe^{3+} por fórmula unidad

En la distribución del Co³⁺ en las posiciones del hierro-3+ (figura 2) se observan mayores coincidencias entre teoría y experimento para $x \leq 0,3$ (0,6 total de dopante por fórmula unidad) por lo dicho con anterioridad. En este sistema, el Co³⁺ se sitúa fundamentalmente en las posiciones 12k, 4fiv y 2b, respectivamente.

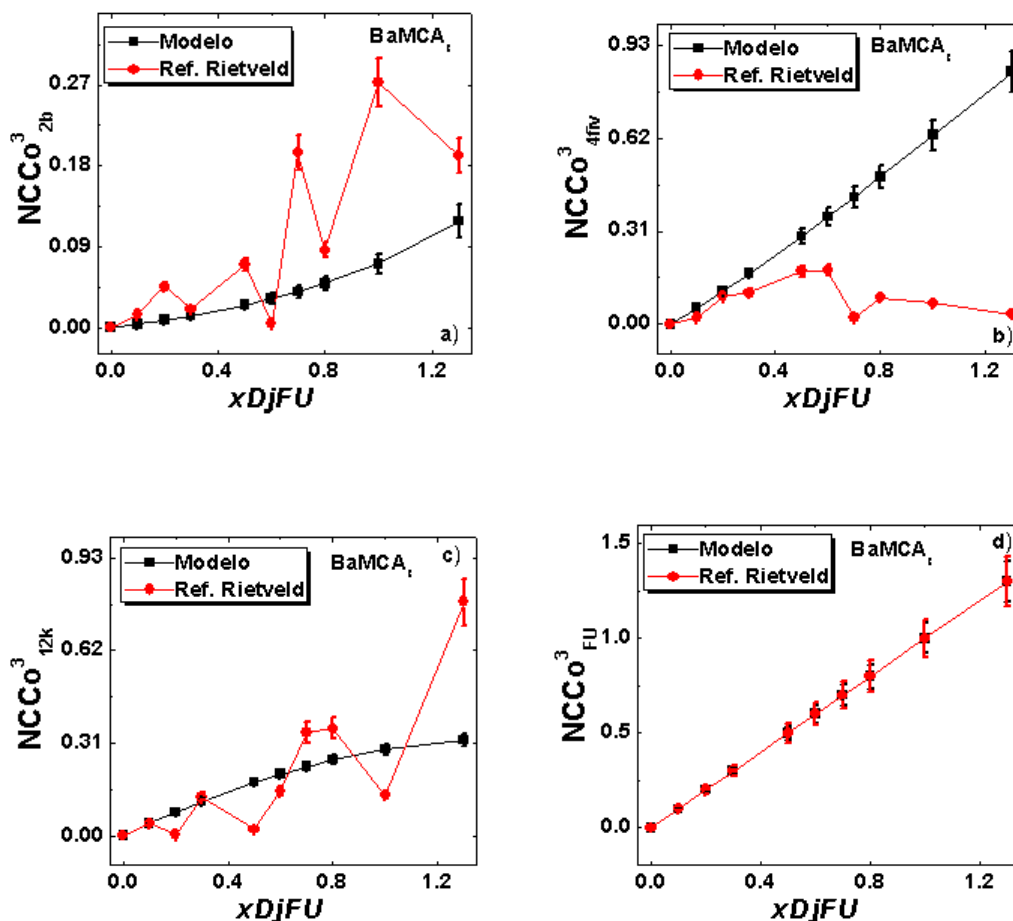


Figura 2. Comparación entre los resultados experimentales de la distribución de Co³⁺ en los sitios del hierro-3+, determinados por el método de Rietveld, y las predicciones del modelo para el sistema BaMCA_x; a) posición cristalográfica 2b, b) posición cristalográfica 4fiv, c) posición cristalográfica 12k, y d) cantidad de Co³⁺ por fórmula unidad

En la figura 3 se observa que la distribución del Al³⁺ en las posiciones del hierro-3+ posee mayores coincidencias entre teoría y experimento para $x \leq 0,3$ (0,6 total de dopante por fórmula unidad) por lo dicho con anterioridad, excepto para el sitio 4fvi, donde el modelo predice que muy poca o ninguna cantidad de este catión va a esta posición cristalográfica. En este sistema, el Al³⁺ se sitúa fundamentalmente en las posiciones 12k, 4fiv y 2b, respectivamente, al igual que el Co³⁺, por lo que se afirma que para el sistema de la pareja de dopantes (Al³⁺, Co³⁺) ninguno de los dopantes va a los sitios octaédricos 2a y 4fvi.

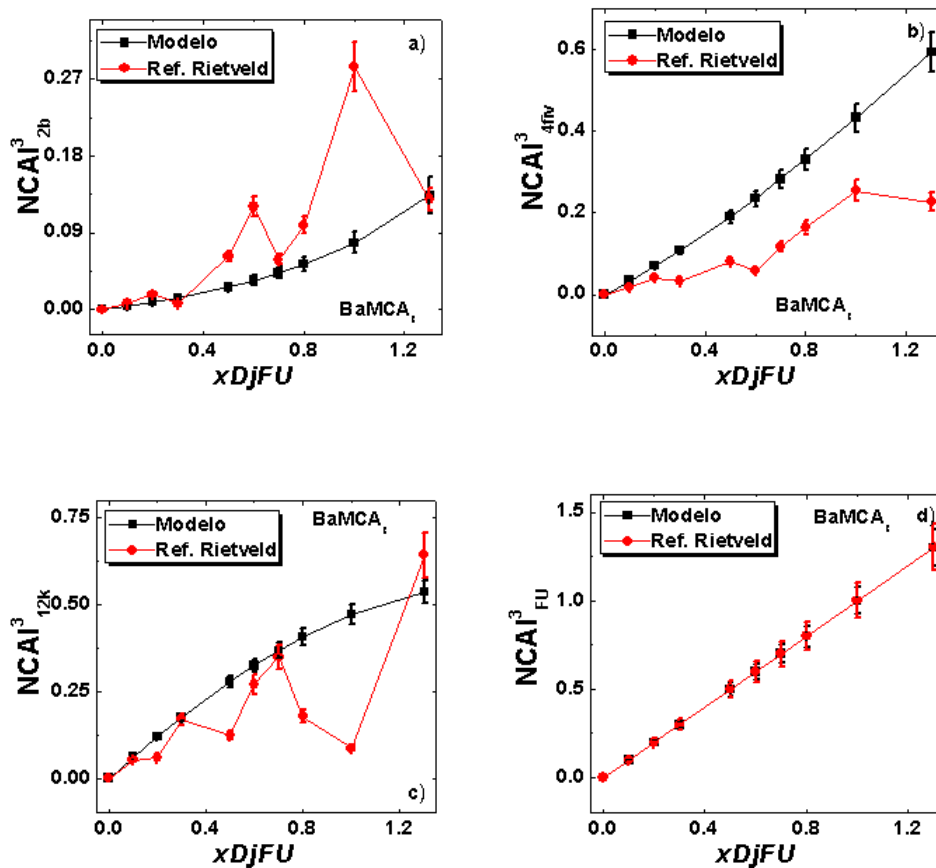


Figura 3. Comparación entre los resultados experimentales de la distribución de Al³⁺ en los sitios del hierro-3+, determinados por el método de Rietveld, y las predicciones del modelo para el sistema BaMCA_x; a) posición cristalográfica 2b, b) posición cristalográfica 4fv, c) posición cristalográfica 12k, y d) la cantidad de Al³⁺ por fórmula unidad

Caracterización estructural

En la figura 4 se muestran los patrones de difracción de rayos X refinados por el método de Rietveld para cada una de las muestras del sistema BaMCA_x. Se puede afirmar que las tres primeras muestras (x = 0,0; 0,1; 0,2) son prácticamente monofásicas, pues presentan las principales reflexiones características de la BaM. Las diferencias entre los perfiles observados y calculados para x = 0,1 y 0,2 muestran la existencia de bajas concentraciones de monoferrita de bario, óxido férrico y monoferrita de aluminio cobalto, respectivamente, por debajo del error de la fase principal de BaM dopada.

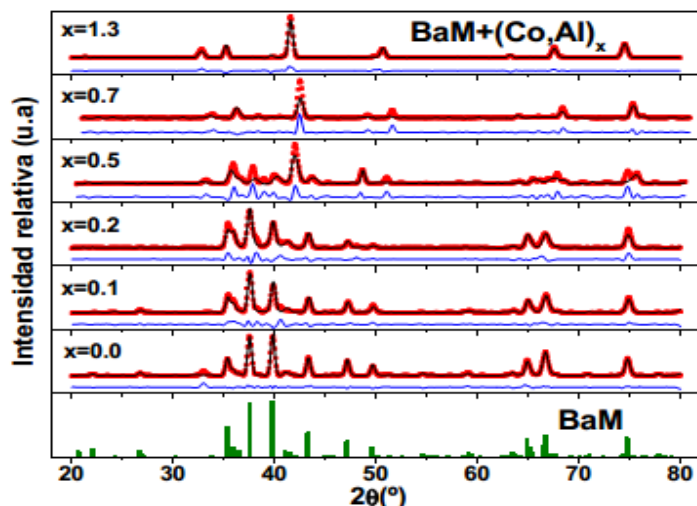


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X refinados en función de 2θ , utilizando la concentración por fórmula unidad como parámetro para las muestras del sistema BaMCA_x . Los puntos, las líneas continuas y las líneas situadas debajo de cada patrón representan los perfiles observados, calculados y su diferencia (observados-calculados), respectivamente

Para $x = 0,5$; $0,7$ y $1,3$ los patrones de difracción ya no son los característicos de la BaM. Con la inclusión de esta pareja de dopantes en la estructura disminuye la probabilidad de obtención de esta fase para las condiciones de obtención del presente estudio, no obstante, la temperatura y el tiempo de calcinación son menores respecto a los óptimos de la muestra sin dopar. Se observa, además, que se ha obtenido de forma mayoritaria la fase de hexaferrita de Bario M, tanto para las muestras dopadas para $x \leq 0,5$, como para la muestra sin dopar.

En las reflexiones se aprecian, en el rango de concentraciones arriba mencionado, variaciones de la intensidad relativa respecto a la muestra sin dopar, que demuestran la ocurrencia de sustituciones, así como paulatinos cambios en las posiciones de las líneas con la concentración, que implican distorsiones apreciables de la celda unidad debido, en primer lugar, a la duplicación de la cantidad de dopantes y a la diferencia entre la concentración electrónica media de la pareja de dopantes (Co^{3+} , Al^{3+}) respecto al Fe^{3+} .

Para las muestras con $x = 0,7$ y $x = 1,3$ ya no aparecen los dos picos característicos de la BaM, ((107) y (114)) debido a que la red cristalina se ha distorsionado tanto que ya no corresponde a la hexaferrita de bario M; proceso que ha ido ocurriendo paulatinamente con el aumento de la concentración de la pareja de dopantes, como se aprecia claramente en la figura 4. También es importante destacar que esta “ruptura” con la celda unidad característica de la BaM ocurre, para este sistema, a una concentración de

dopante mayor que 8% respecto a las posiciones del catión Fe^{3+} en la referida estructura, lo cual corrobora la influencia de otros factores, tales como el número atómico efectivo y la electronegatividad, entre otros.

Ha quedado demostrada la influencia de la cantidad de dopantes en los patrones de DRX en los cuales las variaciones en las intensidades relativas son debidas a los cambios en las posiciones atómicas del Fe^{3+} y los corrimientos en las diferentes reflexiones de Bragg son consecuencia de los distintos parámetros de la red en función de la cantidad de dopante por fórmula unidad.

Comportamiento de los parámetros de la red

En las figuras 5a) y 5b) se reportan los parámetros de la red de la celda hexagonal de la BaM en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad.

En general, al comparar estos resultados con los desplazamientos observados en los patrones (figura 1) donde se muestra la existencia de cambios en la red cristalina con el incremento de la cantidad de dopante, se nota la poca sensibilidad del parámetro “a” en este rango de concentración de las sustituciones.

En la figura 5a) se aprecia la tendencia a la disminución suave del parámetro “a” con la cantidad de dopante hasta $x \leq 0,2$. Para valores mayores de x se produce una disminución brusca del parámetro analizado debido a la significativa variación de los factores del tipo I para el aluminio respecto al catión Fe^{3+} , hasta donde el modelo puede seguir el comportamiento de este sistema ($x \leq 0,7$).

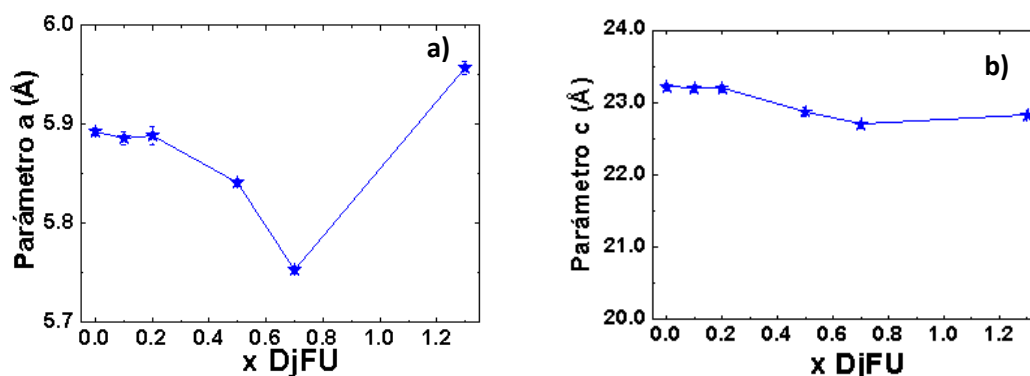


Figura 5. Parámetros de la red en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad; a) Parámetro a; b) Parámetro c. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales

El comportamiento del parámetro “c” (figura 5b) es análogo al anterior por idénticas razones hasta $x \leq 0,7$. Para $x \geq 0,7$, tanto la variación del parámetro “a” como del

parámetro “c” son proporcionales a la variación de las coordenadas atómicas en el sitio cristalográfico 12 k.

En las figuras 6a) y 6b) se muestra el comportamiento de la relación c/a y el volumen de la celda elemental, respectivamente, con el contenido del dopante para el sistema analizado. El comportamiento de la relación “c/a” es análogo a lo explicado en la figura 5.

En la figura 6b) se observa que el volumen de la red posee similar dependencia que el parámetro “a”, de lo cual se infiere la influencia tanto de los factores fenomenológicos, como de concentración; prevaleciendo para $x \leq 0,7$ los factores propiamente fenomenológicos.

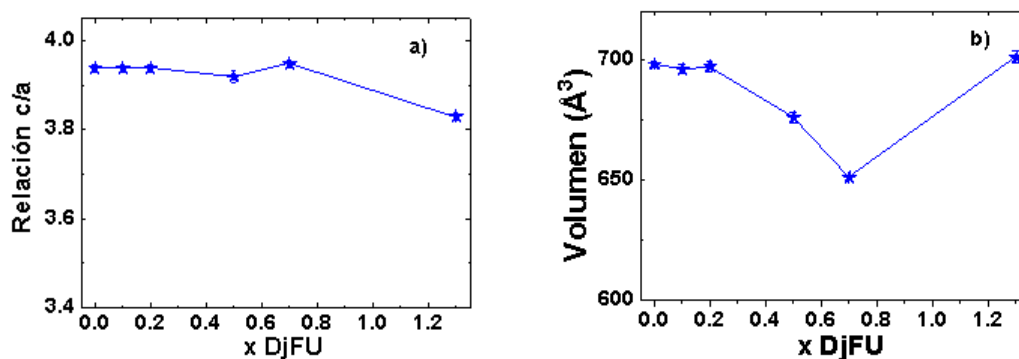


Figura 6. Parámetros de la red en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad; a) Relación “c/a”; b) Volumen de la celda unidad. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales

En las figuras 7a) y 7b) se reportan la densidad experimental y teórica, respectivamente, para todas las muestras en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. La densidad experimental (parámetro extrínseco) depende de algunos parámetros microestructurales, tales como la forma y el tamaño del grano, la porosidad, entre otros, además de su dependencia del tipo y concentración de los dopantes. Esta densidad (figura 7a)) decrece primero de forma brusca para $x \leq 0,1$ y posteriormente de manera monótona con la concentración, debido a la superposición de dos efectos: el crecimiento de los granos y del volumen de poros en cada muestra.

La densidad teórica crece de forma ligeramente no lineal para $x \leq 0,7$ y decrece con una mayor pendiente para concentraciones mayores al límite elástico de la estructura cristalina.

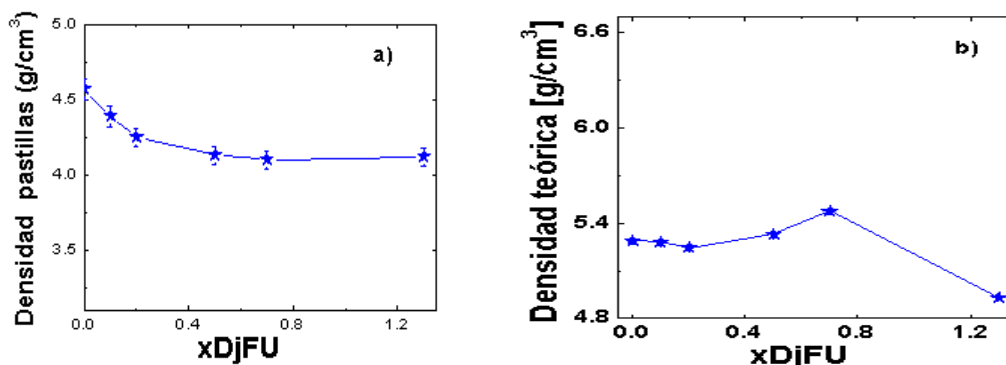


Figura 7. a) Densidad de las pastillas; b) Densidad obtenida de la DRX en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad

En las figuras 8a) y 8b) se observa la dependencia del tamaño promedio de las cristalitas y el coeficiente de tensión en la estructura cristalina, respectivamente, con la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. En la mayoría de las muestras el tamaño promedio de las cristalitas (figura 8a)) es menor que 0,30 μm (micrómetros) y varía poco con su concentración.

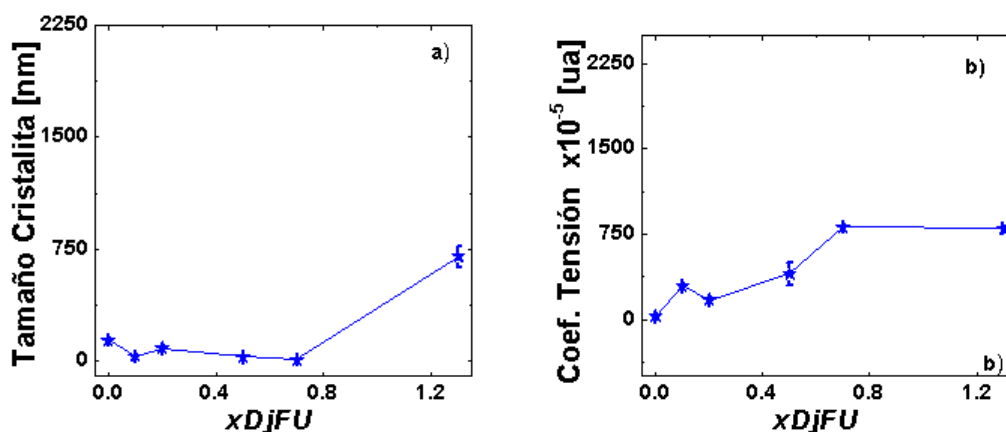


Figura 8. a) Tamaño promedio de las cristalitas; b) Coeficiente de tensión, en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad

Dado que una mayor distorsión del enrejado cristalino implica un mayor coeficiente de tensión, la figura 8b) es congruente con todo lo planteado anteriormente; el coeficiente de tensión aumenta significativamente para $x \geq 0,5$, aunque este efecto es menos apreciable para este sistema, pues ambos cationes sustitutos presentan factores fenomenológicos inferiores al catión original.

En la figura 9 se reportan las fracciones de poros en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. La fracción de poros en cada muestra posee un comportamiento inverso respecto a la densidad experimental (figura 7a)) debido a que

se trata de dos magnitudes extrínsecas fuertemente correlacionadas. El aumento brusco de este parámetro en el rango de concentración del dopante entre 0,0 y 0,1 por fórmula unidad depende del tipo de dopante y de su número atómico efectivo.

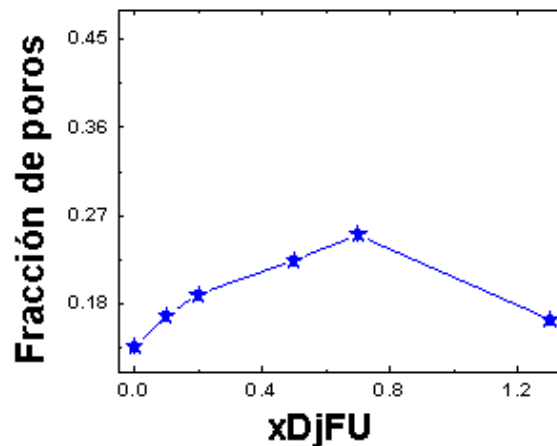


Figura 9. Fracción de poros en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales.

Para valores entre $0,1 < x \leq 0,7$ crece con la concentración, debido a la compensación del efecto de la ocupación de los sitios cristalográficos por los dopantes (registrado a través del parámetro fracción de ocupación), entre los sitios octaédrico y bipiramidal, por un lado, y por el otro, a su dependencia de las condiciones de calcinación y sinterización; no dependiendo, en general, de los parámetros fenomenológicos de acuerdo con el modelo. Para valores de $x \geq 0,7$ se produce una variación de la dependencia a causa de la distorsión de la red para estas cantidades de la pareja de dopantes.

Caracterización magnética

Cálculo de la magnetización de saturación teórica a partir de los resultados del modelo fenomenológico

Asumiendo un arreglo colineal de los dominios magnéticos en los sitios del Fe³⁺ en el interior de la BaM se puede calcular el valor teórico de la magnetización de saturación [18, 32] a través de la expresión (18):

$$M_s = \mu_{Fe^{3+}(2a)} + \mu_{Fe^{3+}(2b)} - 2\mu_{Fe^{3+}(4f1)} - 2\mu_{Fe^{3+}(4f2)} + 6\mu_{Fe^{3+}(12k)} \quad (18)$$

donde

$\mu_{Fe^{3+}}$: Valor estándar del momento magnético de un ion de Fe^{3+} , y dado que el momento magnético de cada ion de Fe^{3+} a 0 K es de $5 \mu_B$ (μ_B es el magnetón de Bohr) se tendrá una magnetización de saturación neta a esta temperatura de $20 \mu_B$ por fórmula unidad para la $BaFe_{12}O_{19}$ pura a esta temperatura.

Extendiendo la expresión anterior para el caso de la BaM dopada con dos dopantes se tendrá (19):

$$M_s = \sum_{i=1}^5 (CCS_i * \mu_{Fe^{3+}} + CDS_i D_j * \mu_{D_j} + CDS_i D_p * \mu_{D_p}) \quad (19)$$

Magnetización de saturación y anisotropía

En la figura 10 se muestra el comportamiento de la magnetización de saturación con la concentración del dopante por fórmula unidad para la hexaferrita de bario pura y el sistema que se estudia. Se reportan los valores de magnetización teórica predicha de acuerdo con las expresiones (18) y (19) según el modelo de distribución de cationes por sitios y los valores experimentales obtenidos de las mediciones en el MMR, respectivamente.

Se observa un decrecimiento lineal con la concentración, cuya pendiente depende en proporción inversa al aumento de la fracción de ocupación de los cationes sustitutos en las posiciones 12k y 4fiv [41, 42]. Los menores valores de la magnetización de saturación se deben a la mayor cantidad de los dopantes en los sitios 12k y 4fiv.

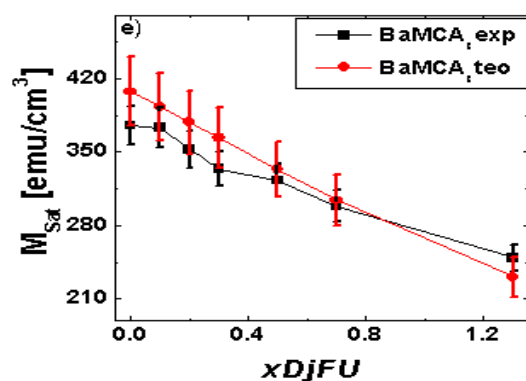


Figura 10. Magnetización de saturación experimental y teórica en función de la cantidad de dopante por fórmula unidad. Nótese que 1 emu/cm^3 equivale a 10^3 A/m

Al comparar las dependencias entre las curvas experimental y teórica de la magnetización de saturación en función de la cantidad de dopante por fórmula unidad con la composición de fases se infiere que para estas muestras, además de la distribución de cationes ya mencionada, es la superposición de diferentes fases magnéticas lo que provoca tal comportamiento de la curva de magnetización experimental. Esta afirmación es confirmada en [41].

Todos los valores de magnetización de saturación medidos se encuentran en el mismo orden de magnitud respecto a los valores reportados por otros autores en el rango de concentraciones considerados [7, 11, 38].

En la figura 11 se reportan las constantes de anisotropía magnética K_1 (figura 11a)) y K_2 (figura 11b)), las constantes del material W_1 (figura 11c)), W_2 (figura 11d)) y W_0 (figura 11e)), y el coeficiente de textura del material C_{tex} (figura 11f)), respectivamente, en función de la cantidad de dopante por fórmula unidad.

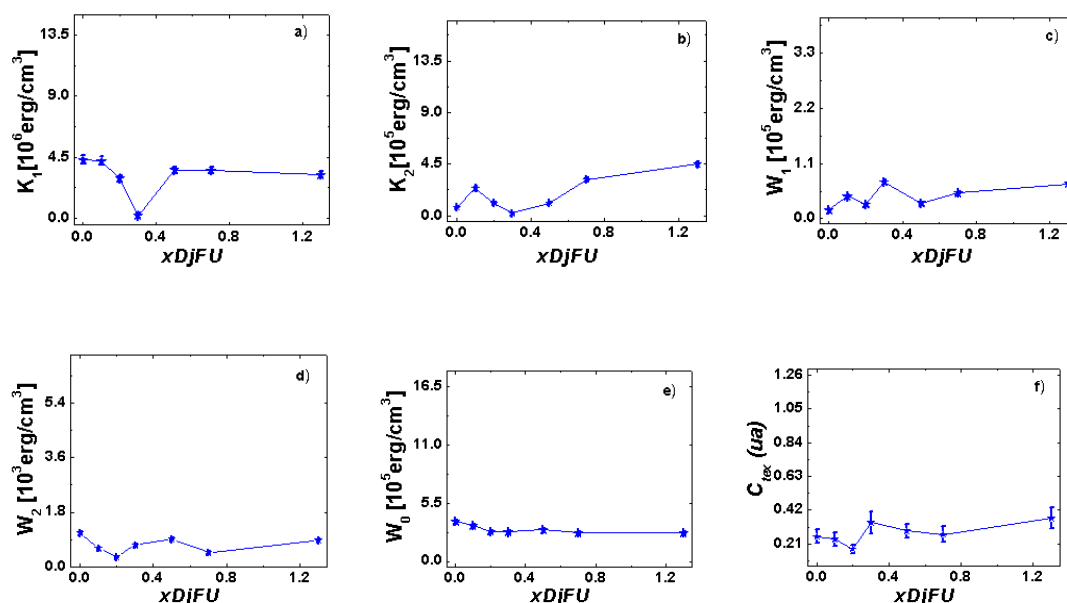


Figura 11. Constantes de anisotropía magnética, constantes del material y coeficiente de textura del material en el plano de medición en función de la cantidad de dopante por fórmula unidad; a) Constante de anisotropía “ K_1 ”; b) Constante de anisotropía “ K_2 ”; c) Constante del material “ W_1 ”; d) Constante del material “ W_2 ”; e) Constante del material “ W_0 ”; f) Coeficiente de textura “ C_{tex} ”. Nótese que 1 erg/cm³ equivale a 10^{-1} J/m³

En la figura 11a) se observa un mínimo correspondiente a $x = 0,3$, lo cual demuestra que estos compuestos tienen menores fracciones de poros formados por poros grandes [29, 40, 41].

Para este sistema se cumple que $W_0 \geq W_1 \geq W_2$, mostrándose que las constantes del material se encuentran fuertemente regidas por el comportamiento de las constantes de anisotropía magnética, lo cual provoca que aunque las muestras desde el punto de vista cristalográfico posean una débil anisotropía, desde el punto de vista magnético tengan una componente anisotrópica apreciable.

En la tabla 1 se reportan el tipo de anisotropía y el campo de anisotropía para todas las muestras. Se observa que tanto el tipo de anisotropía como el campo de anisotropía varían con la concentración del dopante.

TABLA 1. TIPO DE ANISOTROPÍA Y CAMPO DE ANISOTROPÍA (Han)

BaMCA _x	Tipo de anisotropía	Han [10^4 Oe] ($7,96 \times 10^5$ A/m)
0,0	Eje fácil	$2,2 \pm 0,4$
0,1	Eje fácil	$2,2 \pm 0,4$
0,2	Plano fácil	$2,9 \pm 0,5$
0,3	Plano fácil	$0,38 \pm 0,07$
0,5	Eje fácil	$2,2 \pm 0,4$
0,7	Eje fácil	$2,3 \pm 0,4$
1,3	Eje fácil	$2,6 \pm 0,5$

Para la BaM el campo de anisotropía calculado es algo mayor que el reportado en [31], lo cual se debe a la presencia de huecos, inclusiones y pequeñas fracciones de otras fases presentes en la muestra, que contribuyen de forma apreciable a la anisotropía de la muestra como un todo.

Para este sistema el mínimo es debido a cambios en el tipo de anisotropía y también a puntos de inflexión en las curvas de constante de anisotropía magnética “K₁” con la cantidad de dopante por fórmula unidad (figura 11a)).

Conclusiones

Las propiedades estructurales y magnéticas de la ferrita $BaFe_{(12-2x)}Al_x^{3+}Co_x^{3+}O_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 1,3$ son funciones de la distribución, en los sitios cristalográficos del hierro, tanto de los dopantes como del catión original. A su vez, esta distribución es función del tipo dopante.

La comparación entre la magnetización de saturación predicha y determinada experimentalmente demuestra que el rol fundamental en su dependencia con la

concentración y tipo de dopante lo juega la distribución de cationes en los sitios Fe³⁺ en el interior de las estructuras estudiadas, aunque son importantes el acoplamiento colectivo de los cationes influyentes en toda la estructura.

Referencias bibliográficas

1. NARANG, S. B.; HUDIARA, I. S., "Microwave dielectric properties of M-type barium, calcium and strontium hexaferrites substituted with Co and Ti", *J. Ceram. Processing Research*, 2006, 7(2), 113-116.
2. SORT, J.; NOGUES, J.; SURIÑACH, S.; MUÑOZ, J. S.; BARÓ, M. D., "Coercivity enhancement in ball-milled and heat-treated Sr-ferrites with iron sulphide", *J. Metastable Nanocryst. Mater.*, 2003, 15-16, 599-606.
3. HERNANDEZ-GOMEZ, P.; DE FRANCISCO, C.; BRABERS, V. A. M.; DALDEROP, J. H. J., "Thermal expansion of Ti-substituted barium hexaferrite", *J. Appl. Phys.*, 2000, 87(7), 3576-3578.
4. MARIÑO CASTELLANOS, P. A.; PUPO PALMA, C.; MATILLAS ARIAS, J., "Predicciones y resultados experimentales de la caracterización magnética y estructural de la BaM dopada con un catión en los sitios del hierro", *Revista Cubana de Física*, 2014, 31(1 E), 24-25.
5. PIEPER, M. W.; MOREL, A.; KOOLS, F., "NMR analysis of La+Co doped M-type ferrites", *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, 242, 1408-1410.
6. KAWAI, Y.; BRABERS, V. A. M.; ŠIMŠA, Z.; DALDEROP, J. H. J., "Ultrasonic attenuation in a BaTiFe₁₁O₁₉ single crystal", *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, 196, 309-311.
7. BRABERS, V. A. M.; STEVENS, A. A. E.; DALDEROP, J. H. J.; ŠIMŠA, Z., "Magnetization and magnetic anisotropy of BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ hexaferrites", *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, 197, 312-314.
8. ABO EL ATA, A. M.; EL HITI, M. A., "Dielectric Behavior in BaCO_{2x}Fe_{12-2x}O₁₉", *J. Phys. III France*, 1997, 7(4), 883-894.
9. LIMA, R. C.; SILVEIRA PINHO, M.; GREGORI, M. L.; REIS NUNES, R. C.; OGASAWARA, T., "Effect of double substituted M-barium hexaferrites on microwave absorption properties", *Mater. Sci-Poland*, 2004, 22(3), 245-252.

10. KÜPFERLING, M., *et al.*, “Structural phase transition and magnetic anisotropy of La-substituted M-type Sr hexaferrites”, *Phys. Rev. B*, 2006, 73(14), 144408-1-11
11. MEAZ, T. M.; BENDER KOCH, C., “X-ray diffraction and Mössbauer Spectroscopic Study of $\text{BaCo}_{0.5x}\text{Zn}_{0.5x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ (M-type hexagonal ferrite)”, *Egypt J. Sol.*, 2003, 26(2), 197-203.
12. KAUR, T.; KAUR, B.; BHAT, B. H.; KUMAR, S.; SRIVASTAVA, A. K., “Effect of calcination temperature on microstructure, dielectric, magnetic and optical properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ hexaferrites”, *Physica B Condensed Matter*, 2015, 456, 206-212.
13. WENJIE, Z.; YANG, B.; XI, H.; LIANG, W.; XUEFEI, L.; LIJIE, Q., “Magnetic properties of Co–Ti substituted barium hexaferrite”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 546, 234-238.
14. BOTTONI, G., “Investigation on the magnetic anisotropy of particulate and thin film recording media”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, 322(9-12), 1617-1619.
15. SÖZERI, H.; DELİGÖZ, H.; KAVAS, H.; BAYKAL, A., “Magnetic, dielectric and microwave properties of M–Ti substituted barium hexaferrites (M= Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+})”, *Ceramics International*, 2014, 40, 8645-8657.
16. NOBUYOSHI, K.; TAKANORI, T., “Preparation of substituted barium ferrite $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_x\text{O}_{19}$ by citrate precursor method and compositional dependence of their magnetic properties”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 313(1), 168-175.
17. SOMAN, V. V.; NANOTI, V. M.; KULKARNI, D. K.; SOMAN, V. V., “Effect of substitution of Zn–Ti on magnetic and dielectric properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ”, *Physics Procedia*, 2014, 54, 30-37.
18. SOMAN, V. V.; NANOTI, V. M.; KULKARNI, D. K., “Dielectric and magnetic properties of Mg–Ti substituted barium hexaferrite”, *Ceramics International*, 2013, 39(5), 5713-5723.
19. ALI, I.; ISLAM, M. U.; AWAN, M. S.; AHMAD, M., “Effects of Ga–Cr substitution on structural and magnetic properties of hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) synthesized by sol–gel auto-combustion route”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 547, 118-125.

20. SOLOVYOVA, E. D.; PASHKOVA, E. V.; IVANITSKI, V. P.; VOYUNOV, O. I.; BELOUS, A. G., “Mossbauer and X-ray diffraction study of Co²⁺-Si⁴⁺ substituted M-type barium hexaferrite BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19±γ}”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 330, 72-75.
21. DAVOODI, A.; HASHEMI, B., “Magnetic properties of Sn-Mg substituted strontium hexaferrite nanoparticles synthesized via coprecipitation method”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(19), 5893-5896.
22. TANG, X.; YANG, Y.; HU, K., “Structure and electromagnetic behavior of BaFe_{12-2x}(Ni_{0,8}Ti_{0,7})_xO_{19-0,8x} in the 2–12 GHz frequency range”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477(1), 488-492.
23. GHASEMI, A.; HOSSIENPOUR, A.; MORISAKO, A.; LIU, X.; ASHRAFIZADE, A., “Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites”, *Materials and Design*, 2008, 29(1), 112-117.
24. PASQUALE, M.; PERERO, S.; LISJAK, D., “Ferromagnetic Resonance and Microwave Behavior of A₂Sn-Substituted (A=Ni-Co-Zn) BaM-Hexaferrites”, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2007, 43(6), 2636 - 2638.
25. NILPAIRACH, S.; UDOMKICHDAECHA, W., “Coercivity of the Co-Precipitated Prepared Hexaferrites, BaFe_{12-2x}Co_xSn_xO₁₉”, *Journal of the Korean Physical Society*, 2006, 48(5), 939-945.
26. ZHOU, J.; MA, H.; ZHONG, M.; XU, G.; YUE, Z.; HE, Z., “Influence of Co-Zr substitution on coercivity in Ba ferrites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 305(2), 467-469.
27. SLAMA, J., *et al.*, “Properties of M-type barium ferrite doped by selected ions”, *Journal of Electrical Engineering*, 2005, 56(1-2), 21-25.
28. MARIÑO-CASTELLANOS, P. A.; ROMAGUERA-BARCELAY, Y.; OROZCO-MELGAR, G.; FERNÁNDEZ-DIÉGUEZ, M., “Obtención y caracterización estructural de la hexaferrita de Bario tipo M dopada con Al³⁺, Co³⁺ y (Al³⁺+Co³⁺)”, *Revista Cubana de Química*, 2005, 17(2), 184-194.
29. MARIÑO-CASTELLANOS, P. A., “Estudio de la hexaferrita de bario Tipo - M dopada: predicciones y resultados experimentales” [tesis doctoral], La Habana, Editorial Universitaria, 2012.

30. SURYANARAYANA, C., “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, 2001, 46(1-2), 1-184.
31. MARIÑO-CASTELLANOS, P. A.; SOMARRIBA-JARQUE, J. C.; ANGLADA-RIVERA, J., “Magnetic and microstructural properties of the $\text{BaFe}_{(12-(4/3)x)}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ceramic system”, *Physica B Condensed Matter*, 2005, 362(1-4), 95-102.
32. MARIÑO-CASTELLANOS, P. A.; PUPO-PALMA, C.; LADRÓN DE GUEVARA-VILTRES, R.; GUERRA-DÁVILA, Y., “Correlación entre la microestructura de ferritas de bario tipo-M dopadas con Co^{2+} y Sn^{4+} y sus propiedades estructurales y magnéticas”, *Revista Cubana de Química*, 2013, 25(3), 328-344.
33. PULLAR, R. C., “Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics”, *Progress in Materials Science*, 2012, 57(7), 1191-1334.
34. BASHKIROV, SH. SH.; LIBERMAN, A. B.; VALIULLIN, A. A.; ZARIPOVA, L. D.; KOKIN, S. V., “Effect of Mn^{2+} Ions on the Magnetic Microstructure of Hexaferrites”, *Phys. Solid. State*, 2000, 42(1), 79-83.
35. CANAVOS, G. C., *Probabilidad y Estadística: Aplicaciones y Métodos* (trad. E. G. Urbina Medal), México DF, Mc Graw Hill, 1992.
36. AN, S. Y.; SHIM, I. B.; KIM, C. S., “Mossbauer and magnetic properties of Co-Ti substituted barium hexaferrite nanoparticles”, *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(10), 8465-8467.
37. GRUSCOVÁ, A., *et al.*, “Mössbauer study of microstructure and magnetic properties (Co, Ni)-Zr substituted Ba ferrite particles”, *Hyperfine interactions*, 2004, 156(1), 187-194.
38. LEE, I. K.; SUR, J. CH.; SHIM, I.; KIM, CH. S., “The Effect of Manganese Substituted M-type Hexagonal Ba-ferrite”, *J. Magnetism*, 2009, 14(2), 93-96.
39. LI, Z. W.; ONG, C. K.; YANG, Z.; WEI, F. L.; ZHOU, X. Z.; ZHAO, J. H.; MORRISH, A. H., “Site preference and magnetic properties for a perpendicular recording material: $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Zr}_{x/2}\text{O}_{19}$ nanoparticles”, *Physical Review B*, 2000, 62(10), 6530-6537.
40. BELOUS, A. G.; VYUNOV, O. I.; PASHKOVA, E. V.; IVANITSKII, V. P.; GAVRILENKO, O. N., “Mössbauer Study and Magnetic Properties of M-Type Barium Hexaferrite Doped with Co + Ti and Bi + Ti Ions”, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(51), 26477-26481.

41. MARIÑO-CASTELLANOS, P.; BOLDELOIS, A.; GUERRA-AVILA, Y.; DÍAZ, J. A.; MORENO-BORGES, A. C., “Propiedades microestructurales y magnéticas de hexaferritas de bario tipo M dopadas con Sn⁴⁺. Resultados teóricos y experimentales”, *Revista Cubana de Química*, 2010, 22(3), 72-85.