

## Obtención y caracterización de películas magnéticas de ferrita de Ni-Zn por depósito electroforético.

Barrón-López J. F.\*, Montiel H., Mata-Zamora M. E.

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

Universidad Nacional Autónoma de México

Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria,

C.P. 04510, Distrito Federal, México

Álvarez G.

Departamento de Física, ESFM-IPN,

U. P. Adolfo López Mateos Ed. 9, Av. Instituto Politécnico Nacional S/N,

Col. San Pedro Zacatenco, C.P. 07738, Distrito Federal, México.

(Recibido: 5 de diciembre de 2010; Aceptado: 31 de octubre de 2011)

Mediante depósito electroforético (DEF) se obtuvo una película de ferrita de níquel-zinc (FNZ) a partir de un precursor coloidal. La película fue caracterizada por difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopía Raman. Su superficie se estudió topográficamente por microscopía de fuerza atómica (MFA) y magnéticamente por microscopía de fuerza magnética (MFM). Este estudio reveló una gran rugosidad que genera puntos de anclaje para las paredes magnéticas del material. Los ciclos de histéresis y el espectro de resonancia ferromagnética (RFM), muestran que la microestructura de la película induce un incremento en su anisotropía magnética. El estudio por RFM indica que este incremento proviene de una contribución magnetoelástica de la interfaz FNZ/substrato. Los resultados indican que mediante DEF, se obtienen películas de FNZ con propiedades magnéticas fuertemente acopladas a su microestructura.

**Palabras clave:** Ferrita de Ni-Zn; Depósito Electroforético; Películas magnéticas; Propiedades magnéticas; Microestructura

By means of electrophoretic deposition (DEF, for its acronym in Spanish) and colloidal precursor, it was obtained a nickel-zinc ferrite film (FNZ, for its acronym in Spanish). The film was characterized by x-ray Diffraction (DRX, for its acronym in Spanish) and Raman Spectroscopy. The surface of the film was analyzed topographically by atomic force microscopy (MFA, for its acronym in Spanish) and, magnetically, by magnetic force microscopy (MFM, for its acronym in Spanish). These studies showed a high roughness which acts as pilling points for magnetic walls. The hysteresis loops and the ferromagnetic resonance spectra (RFM, for its acronym in Spanish) show that the microstructure of the film induces an increase in its magnetic anisotropy. The RFM study indicates that this increase is originated from the magnetoelastic contribution in the interface FNZ/substrate. The results indicate that by means of DEF, ferrite films are obtained with magnetic properties strongly coupled to its microstructure.

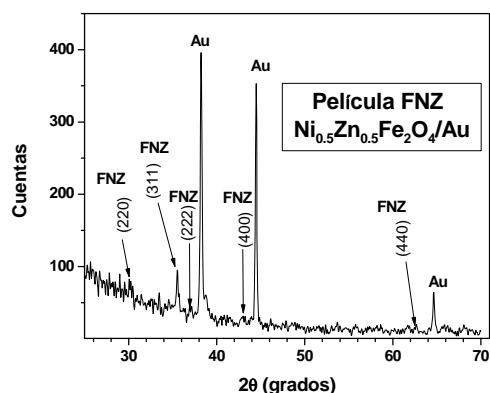
**Keywords:** Ni-Zn ferrite; Electrophoretic Deposition; Magnetic films; Magnetic properties; Microstructure

### 1. Introducción

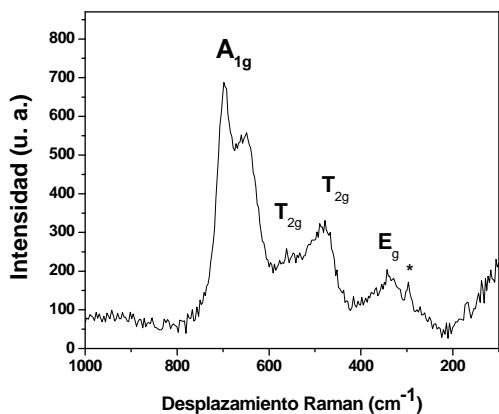
Los requerimientos actuales de miniaturización e integración de los circuitos electrónicos y la necesidad de aislarlos de las interferencias electromagnéticas del medio, exigen la obtención de películas y recubrimientos de materiales magnéticos suaves con propiedades magnéticas optimizadas. En ese sentido, las ferritas de tipo espinela son un grupo de óxidos mixtos de composición general  $\text{MeO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$  (donde Me generalmente es:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Co}^{2+}$ ), cuyas propiedades electromagnéticas las convierten en materiales de gran interés científico y tecnológico. En particular, las ferritas de níquel zinc (FNZ:  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), son materiales magnéticamente blandos con estructura cristalina cúbica tipo espinela que son empleadas en elementos electrónicos que operan a regímenes de radiofrecuencias ( $10^3$ - $10^7$  Hz) gracias a que

su alta resistividad eléctrica permite minimizar las pérdidas por corrientes Eddie. Algunas de las aplicaciones de las FNZ incluyen circuitos de potencia, antenas, recirculadores, telecomunicaciones y supresión de interferencia electromagnética [1].

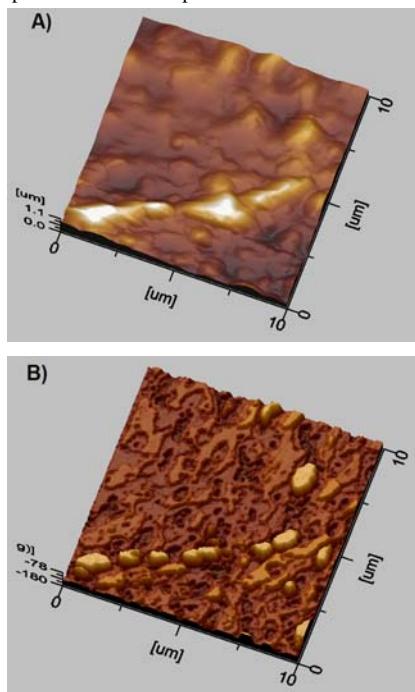
El depósito electroforético (DEF) es una técnica empleada para la aplicación de recubrimientos. El depósito de películas que se basa en el fenómeno de transporte de materia y carga que es conocido como electroforesis. La electroforesis es la migración que experimenta un conjunto de partículas dispersas, y eléctricamente cargadas bajo la acción de un campo eléctrico. Este fenómeno se aplica en el depósito de materiales sobre substratos conductores, para lo cual se aplica una diferencia de potencial eléctrico a una dispersión de partículas del material de interés, induciendo su migración y depósito sobre un electrodo-substrato [2]. Esta técnica es conocida como depósito electroforético



**Figura 1.** Difractograma de la película de FNZ, los picos del substrato están marcados por Au.



**Figura 2.** Espectro Raman de la película de FNZ.



**Figura 3.** Análisis de una región de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  de la superficie de la película de FNZ. A) Imagen topográfica (MFA). B) Imagen de fuerza magnética (MFM).

(DEF) y se emplea industrialmente para la aplicación de pigmentos automotrices, además, desde la década de 1980 se ha investigado su aplicación en la obtención de películas de materiales de gran interés científico y tecnológico, tales como biomateriales, nanotubos de carbono, semiconductores, superconductores y materiales magnéticos [3].

Por otra parte, uno de los principales retos de la técnica DEF es la obtención de una dispersión estable de partículas del material a depositar, ya que las partículas magnéticas tienden a coalescerse fácilmente debido a sus interacciones magnetostáticas. El procesamiento de cerámicos por medio de química de sol-gel permite obtener dispersiones coloidales estables de precursores químicos del material en forma de partículas muy finas, además de que proporciona una excelente densificación y homogeneidad química en el producto final. En el caso de la FNZ, la aplicación de esta estrategia permitirá evitar los problemas asociados con la coalescencia de las partículas magnéticas y obtener un depósito denso y homogéneo de FNZ.

En este trabajo se presenta la obtención de un depósito de FNZ a partir de la combinación de la química de sol-gel con la técnica DEF, además de la caracterización estructural y magnética de la película.

## 2. Experimental

### 2.1. Síntesis del precursor coloidal

El precursor coloidal de FNZ se sintetizó siguiendo el procedimiento experimental reportado en [4], en este método se disuelven bajo agitación ultrasónica las cantidades estequiométricas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (10 mmol, Baker Analyzed Reagent), de  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.5 mmol, Aldrich, A.C.S., Reag) y de  $\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2.5 mmol, Aldrich) en una mezcla de 2-metoxietanol (100 mL) y agua destilada (15 mL). Esta disolución se somete a refluo a 70°C durante 12h para promover la condensación de los componentes en forma de partículas coloidales de un precursor amorfo de la FNZ.

### 2.2. Depósito electroforético

Un par de láminas de oro (10 x 5 x 0.1 mm<sup>3</sup>), son empleadas como electrodos, para lo cual son colocadas en un soporte a una distancia de 1 cm. Los electrodos se sumergen en una celda que contiene el precursor coloidal de la FNZ y mediante una fuente de poder, se aplica una diferencia de potencial de 3.0 V durante 60 min. Al finalizar el proceso DEF, el cátodo recubierto con el precursor de la ferrita es secado al aire y sometido a tratamiento térmico a 700 °C durante 3 h obteniéndose la película de FNZ.

### 2.3. Caracterización

El patrón de difracción de rayos-X de la película fue obtenido mediante un difractómetro Siemens D500

empleando la línea  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). El espectro vibracional del depósito se obtuvo mediante un equipo Raman dispersivo (Nicolette Almega XR) acoplado a un microscopio Olympus BX51, enfocando el láser de 532 nm (Nd:YVO<sub>4</sub>) mediante un objetivo de 50X sobre un área aproximada de  $1 \mu\text{m}^2$  sobre la superficie de la muestra, analizando varias regiones de la misma.

Los ciclos de magnetización se obtuvieron con un magnetómetro de muestra vibrante LDJ-9500 aplicando un campo máximo de  $H_{dc} = \pm 10.0 \text{ kOe}$ . El espectro de RFM se obtuvo con un espectrómetro JEOL JES-RE3X operando en banda X (9.1 GHz), haciendo barridos en campo desde  $H_{dc} = -1.0 \text{ kOe}$  hasta  $H_{dc} = +5.0 \text{ kOe}$ .

Se efectuó un estudio de la topografía y del arreglo magnético en la superficie de la película por medio de las técnicas de microscopía de fuerza atómica (MFA) y microscopía de fuerza magnética (MFM) implementadas en un microscopio de barrido de prueba JEOL -JSPM-4210.

### 3. Resultados

#### 3.1. Caracterización estructural

*Difracción de rayos X.* En la Fig.1 se presenta el difractograma de la película de FNZ. En esta figura se pueden observar los principales picos del patrón de difracción de la ferrita de níquel-zinc (FNZ: PDF 08-0234), superpuestos sobre el intenso patrón del Au del substrato, lo cual indica la obtención de la espinela  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

*Espectroscopia Raman.* El análisis de los modos vibracionales de la estructura tipo espinela de la magnetita fue reportado por Verble [5], quien encontró que existen 17 modos vibracionales compatibles con la simetría de la estructura tipo espinela, la cual pertenece al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (No. 227). De acuerdo a Verble, la representación irreducible ( $\Gamma_{vibr}$ ) del grupo de vibraciones de la estructura tipo espinela está dada por [5]:

$$\Gamma_{vibr} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u} \quad (1)$$

Al aplicar las reglas de selección para espectroscopia vibracional a los modos vibracionales señalados en (1), se establece que aquéllos de simetrías  $A_{1g}$ ,  $E_g$  y los tres modos de simetría  $T_{2g}$  son activos en Raman. Por otra parte, los cinco modos  $T_{1u}$  son activos en el infrarrojo, mientras que el resto son ópticamente inactivos [5,6].

La Fig.2 corresponde al espectro Raman de la película de FNZ, el cual resulta de promediar cinco espectros de diferentes áreas dentro de la muestra, en donde no se observaron diferencias significativas entre las distintas regiones analizadas. En este espectro se han identificado las señales de cuatro ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  y dos modos  $T_{2g}$ ) de los cinco modos vibracionales de la espinela activos en Raman. Estos modos están asociados a las vibraciones de los átomos que ocupan los sitios tetraédricos de la estructura tipo espinela de las ferritas [5,6].

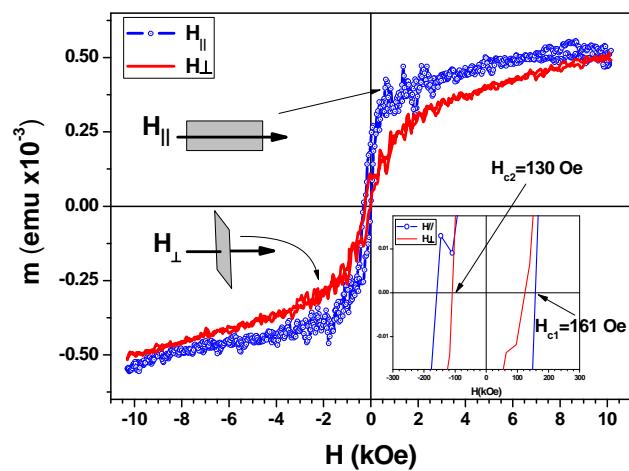


Figura 4. Ciclos de histéresis obtenidos con el campo aplicado paralelo al plano ( $H_{\parallel}$ ), y perpendicular al plano ( $H_{\perp}$ ) de la película de FNZ. El recuadro inferior muestra una ampliación de la región cercana a  $H = 0$ .

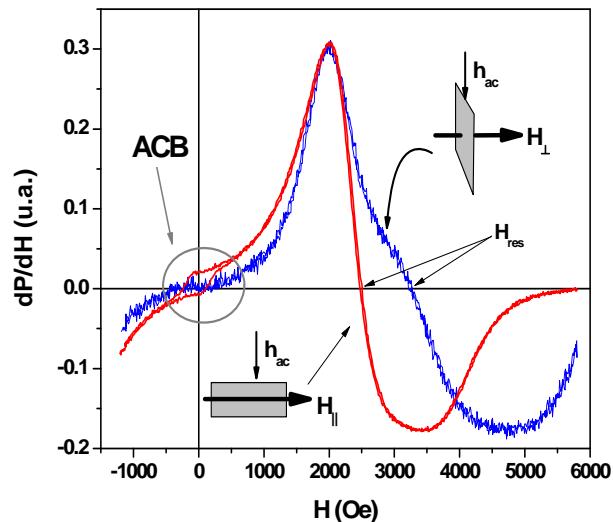


Figura 5. Espectro RFM de la película de FNZ,  $H_{DC}$  representa el campo estático y  $h_{ac}$  representa el campo de microondas que irradia al material.

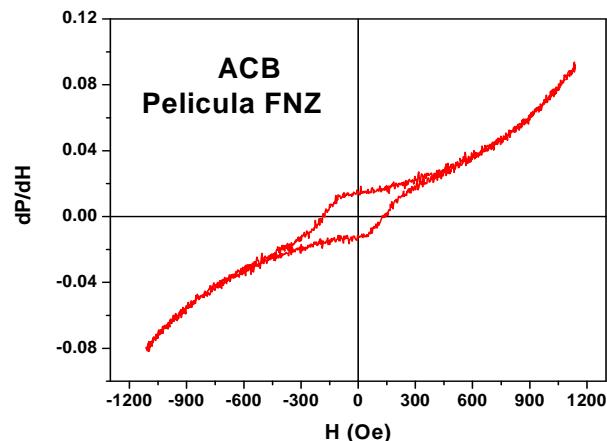


Figura 6. ACB medida sobre el plano de la película FNZ.

El espectro Raman de la película de FNZ muestra el desdoblamiento del pico  $A_{1g}$ , el cual está asociado al estiramiento simétrico de los enlaces metal-oxígeno en los sitios tetraédricos de la red [5, 6]. Este desdoblamiento representa una ruptura en la degeneración de las frecuencias vibracionales de los átomos de oxígeno de los sitios tetraédricos ocupados por el Zn<sup>2+</sup> (650 cm<sup>-1</sup>) y por el Fe<sup>3+</sup> (697 cm<sup>-1</sup>), lo cual es una consecuencia directa de la diferencia entre las masas atómicas del Fe (55.845 u.m.a.) y del Zn (65.39 u.m.a.). Este comportamiento es consistente con la preferencia del Zn<sup>2+</sup> por ocupar los sitios tetraédricos de la red dentro de la solución sólida FNZ [8].

Adicionalmente, se observa que los picos de dispersión Raman de la fase FNZ son muy anchos (~20-40 cm<sup>-1</sup>), tal y como se ha observado en otras espinelas magnéticas [6]. El origen de este comportamiento se ha atribuido a la ocupación mixta de sitios cristalográficamente equivalentes en la estructura de la ferrita, lo cual genera una distribución en las constantes de fuerza en la red y, por tanto, en las frecuencias de sus fonones [5].

Finalmente, el espectro Raman de la película FNZ presenta un pico adicional (\*) localizado en  $\nu = 296.6$  cm<sup>-1</sup> que se identifica con el modo E<sub>g</sub> de la hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [7], la cual es una fase secundaria que se encuentra presente a nivel de trazas en la muestra.

*Estudio topográfico de la superficie del depósito.* La topografía de la película fue evaluada con microscopía de fuerza atómica (MFA). Como se observa en la Fig. 3.A, la superficie de la película es rugosa y presenta regiones en donde los granos del material sobresalen ampliamente de la superficie. La imagen topográfica de la muestra se analizó mediante el software de procesamiento WinSPM DPS V 2.0 de JEOL, en donde se determinó que la superficie de la película presenta una rugosidad considerable, cuya valor cuadrático medio es de  $r_q = 169$  nm dentro del área analizada.

### 3.2. Caracterización magnética

*Microscopia de Fuerza Magnética.* De manera complementaria al estudio topográfico, se sondeó el arreglo magnético superficial en la película mediante microscopía de fuerza magnética (MFM). Para efectos comparativos, en la Fig. 3 se muestra una imagen tridimensional de la topografía de la superficie de la película (Fig. 3.A), junto con la respectiva imagen de MFM (Fig. 3.B). En la imagen magnética (Fig. 3.B), se observa que los cambios más significativos en el contraste magnético están asociados a las fronteras de grano y a las zonas con mayor rugosidad topográfica. Este arreglo magnético indica que las regiones de alta rugosidad en la superficie de la película son zonas altamente energéticas y que éstas actúan como generadores de defectos magnéticos sobre la superficie de la película.

*Magnetometría de muestra vibrante.-* En la Fig.4 se muestran los ciclos de magnetización de la película de FNZ medidos en dos configuraciones: 1) con el campo magnético H<sub>dc</sub> paralelo al plano de la película (H<sub>||</sub>), y 2) con el campo magnético H<sub>dc</sub> perpendicular al plano de la

película (H<sub>⊥</sub>). La comparación de la curva de magnetización en estas dos configuraciones es requerida para evaluar la contribución de la anisotropía de forma en la respuesta magnética de la película. Con estas mediciones se determina que los cambios observados en los ciclos de magnetización entre las configuraciones H<sub>||</sub> y H<sub>⊥</sub> son pequeños, lo cual sugiere que la anisotropía de forma no representa una contribución determinante para la respuesta magnética de la muestra. En películas magnéticas el campo de anisotropía magnética (H<sub>K</sub>) es originado por las contribuciones de la anisotropía de forma y de la anisotropía inducida por la microestructura. En general, se espera que la anisotropía de forma sea la contribución más importante; sin embargo, nuestros resultados indican que es mayor la contribución de la anisotropía inducida por la microestructura.

También, se estimó el valor de campo coercitivo para las dos configuraciones; así, para la configuración H<sub>||</sub> se obtuvo H<sub>c1</sub> = 161 Oe, mientras que para la configuración H<sub>⊥</sub>, se obtuvo H<sub>c2</sub> = 130 Oe (Fig.4). En ambos casos, el campo coercitivo observado en la película de FNZ es mayor al valor de H<sub>c</sub> < 70 Oe observado en ferritas en bulto con la misma composición (Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

El incremento en el H<sub>c</sub> se explica en función de la anisotropía inducida por la microestructura de la película, la cual presenta una alta rugosidad que da origen a puntos de anclaje que limitan la libre propagación de las paredes magnéticas del material durante su ciclo de magnetización.

*Resonancia Ferromagnética:* Con el objeto de determinar la anisotropía magnética de la película, se efectuó un estudio de RFM empleando las mismas configuraciones de campo magnético (H<sub>||</sub> y H<sub>⊥</sub>) utilizadas en el estudio de magnetometría de muestra vibrante. El espectro de RFM obtenido en ambas configuraciones presenta dos señales altamente diferenciadas (Fig.5): la primera corresponde a la resonancia ferromagnética (RFM), con un ancho de línea de  $\Delta H_{pp} = 1398$  Oe para H<sub>||</sub> y  $\Delta H_{pp} = 2729$  Oe para H<sub>⊥</sub>; y con un campo de resonancia de H<sub>res</sub> = 2483 Oe para H<sub>||</sub> y H<sub>res</sub> = 3259 Oe para H<sub>⊥</sub>. Igualmente, en ambas configuraciones se observa una segunda señal centrada alrededor de H = 0 llamada Absorción a Campo Bajo (ACB).

Al comparar los espectros de RFM obtenidos en ambas configuraciones, se observa que para la configuración H<sub>⊥</sub> se presenta un desplazamiento del campo de resonancia hacia valores de campo magnético más altos en comparación con la configuración H<sub>||</sub>. Este corrimiento en la señal de RFM se debe a la respuesta de la anisotropía magnética de la película de FNZ. Como la anisotropía de forma no representa una contribución importante en la respuesta magnética del material, se consideran solo dos contribuciones en el campo de anisotropía magnética que originan el corrimiento del H<sub>res</sub>, estas son: la rugosidad del depósito y la presencia de esfuerzos en la interfaz película/sustrato, siendo que esta última contribución solo puede estimarse con técnicas tan sensivas como la RFM.

El valor del ancho de línea pico a pico ( $\Delta H_{pp} = 1398$  Oe) del espectro de RFM obtenido en la configuración  $H_{\parallel}$ , y que corresponde a la dirección de fácil magnetización, sugiere la presencia de una distribución en los campos internos del material. Esto se explica en función de la distribución de los campos de anisotropía del sistema ( $H_K$ ), debido a que en las películas procesadas por técnicas de sol-gel aparecen esfuerzos mecánicos inducidos por la contracción volumétrica que un gel experimenta al densificarse y cristalizarse. En este caso, la contribución de los esfuerzos mecánicos en la interfaz película/substrato induce una distribución de campos de anisotropía ( $H_K$ ) en la película, lo cual se manifiesta en una señal de RFM con un ancho de línea grande, y que corresponde a la envolvente de una distribución de señales de resonancia centradas alrededor de  $H_{res} = 2483$  Oe. Este efecto se hace más evidente para la configuración  $H_{\perp}$ , en donde es posible observar una mayor contribución de la interfaz película/substrato sobre el ancho de línea, que alcanza un valor de  $\Delta H_{pp} = 2729$  Oe.

El estudio de RFM corrobora los resultados obtenidos con magnetometría de muestra vibrante, pues con ambas técnicas se concluye que la anisotropía de forma no es la componente principal que determina el comportamiento magnético de la película de FNZ. Adicionalmente, con RFM se estableció que existen dos contribuciones a la anisotropía magnética inducida que están asociadas a la microestructura de la película. La primera corresponde a la rugosidad, la cual se detecta por el corrimiento en el  $H_{res}$ . La segunda, se refiere a los esfuerzos originados en la interfaz película/sustrato y que se ven reflejados en el ancho de línea de la señal RFM. En ambos casos, estas contribuciones a la anisotropía magnética inducida son originadas por el método de depósito.

Por otra parte, la señal de Absorción a Campo Bajo (ACB en la Fig.5) está centrada alrededor de  $H_{dc} = 0$  y se extiende a valores de campo magnético bajos. En esta región de campo  $H_{dc}$  el material aún no ha alcanzado la saturación magnética y se encuentra fuera de las condiciones de la resonancia ferromagnética. De tal forma, la ACB corresponde a una absorción de microondas de naturaleza no resonante en materiales magnéticos no saturados. De acuerdo a estudios anteriores, la ACB es un rasgo distintivo del estado magnéticamente ordenado en los materiales [9]. Asimismo, el perfil de esta absorción está asociado a la anisotropía magnética del sistema [10]. La ACB de la película FNZ (Fig.6) es notablemente ancha en comparación con otras observaciones efectuadas en ferritas policristalinas [9]. Este perfil de absorción se atribuye al incremento en la anisotropía magnética del sistema debido a la presencia de rugosidad en la superficie del depósito, y de esfuerzos mecánicos en la interfaz película/sustrato.

#### 4. Conclusiones

Se demostró la factibilidad de combinar la técnica de depósito electroforético (DEF) con la química de sol-gel para obtener películas de ferrita de níquel zinc (FNZ) con

buenas propiedades magnéticas. El difractograma de la muestra corresponde a la fase  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  e indica la obtención de una película policristalina de FNZ. El espectro Raman de la película es compatible con la estructura cristalina tipo espinela de la FNZ, en donde se observa el desdoblamiento de los modos vibracionales  $A_{1g}$  y la presencia de picos Raman muy anchos. La dinámica vibracional de la película de FNZ indica una ocupación mixta en los sitios tetraédricos de la red, donde la presencia simultánea de  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en sitios cristalográficos equivalentes, produce una distribución amplia de frecuencias vibracionales en la estructura cristalina.

Los estudios magnéticos muestran un fuerte acoplamiento de las propiedades magnéticas de la película con su microestructura, en donde la magnetometría de muestra vibrante descartó una aportación significativa de la anisotropía de forma de la muestra. Los estudios de la superficie por MFA y MFM revelaron que la topografía de la muestra es significativamente rugosa y que crea puntos de anclaje para las paredes magnéticas. Por medio de magnetometría de muestra vibrante se determinó que la anisotropía magnética tiene dos contribuciones principales: 1) la anisotropía magnetocrystalina promedio del depósito de FNZ, y 2) el efecto de la rugosidad en la coercitividad de la muestra.

Por su parte, a través del estudio de RFM se encontró que la interfaz película/substrato induce una contribución magnetoelástica a la anisotropía del material, que a su vez introduce una distribución en los campos de anisotropía ( $H_K$ ) del depósito. Esta distribución en  $H_K$ , determina la dinámica de la magnetización a régimen de microondas, la cual se encuentra distribuida en modos de absorción muy cercanos entre sí, los cuales generan una envolvente ancha en las señales de RFM y de ACB en la película FNZ.

#### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la UNAM, quien a través de su Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) ha financiado este trabajo mediante el proyecto PAPIIT No. IN111111. J. F. Barrón agradece a CONACyT-Méjico por su apoyo mediante la Beca Nacional de Posgrado No. 59119. Los autores agradecen al Téc. Carlos Flores del IIM-UNAM por su valiosa asistencia en los estudios de MFA y MFM.

#### Referencias

- [1]. A. Goldman, "Modern Ferrite Technology", 2nd ed. Springer, USA, (2006).
- [2]. L. Besra, M. Liu, Prog. Mater. Scie. **52**, 1 (2007).
- [3]. A. R. Boccaccini, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, M. S. P. Shaffer, E. Chavez, E. Stoll, E. J. Minay, J. Ceram. Soc. Jap. **114**, 1 (2006).
- [4]. M.E. Mata-Zamora, H. Montiel, G. Alvarez, J. F. Barrón, H. Arriola, J. M. Saniger, R. Valenzuela, J. Magn. Magn. Mater. **320**, e139 (2008).
- [5]. J. L. Verble, Phys. Rev. B **9**, 5236 (1974).

- [6]. O. N. Shebanova, P. Lazor, J. Solid State Chem. **174**, 424 (2003).
- [7]. I. Chamritsky, G. Burns, J. Phys. Chem B **109**, 4965 (2005).
- [8]. R. A. D. Patrick, G. Van der Laan, C. M. B. Henderson, P. Kuiper, E. Dudzik, D. J. Vaughan, Eur. J. Mineral. **14**, 95 (2002).
- [9]. H. Montiel, G. Alvarez, M. P. Gutiérrez, R. Zamorano, R. Valenzuela, J. Alloy. Compd. **369**, 141 (2004).
- [10]. R. Valenzuela, G. Alvarez, H. Montiel, M.P. Gutiérrez, M.E. Mata-Zamora, F. Barrón, A.Y. Sánchez, I. Betancourt, R. Zamorano, J. Magn. Mater. **320**, 1961 (2008).