



Nanocompositos de ferritas mixtas sustituidas por tierras raras sintetizadas mediante el método sol-gel asistido por autocombustión.

Clarissé Hernández Santana^a, Tomás Constantino Hernández García^{*a}, Boris Ildusovich Kharissov^a, Daniel López Serna^b

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66455, San Nicolás de los Garza, N. L., México.

^b Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66455, San Nicolás de los Garza, N. L., México.

*E-mail de autor responsable: tomas.hernandezgr@uanl.edu.mx.

Recibido: 05 de Enero de 2024, Aceptado: 01 de Marzo de 2024

Resumen

Desde su descubrimiento, la incorporación de iones de tierras raras en ferritas tipo espinela ha demostrado ser significativa debido a su capacidad para ajustar y mejorar diversas propiedades como ópticas, eléctricas y magnéticas, lo que les permite ser aplicadas en tecnología, electrónica y biomedicina. Específicamente, el método de síntesis sol-gel asistido por autocombustión ha facilitado la preparación eficaz de nanocompositos de ferritas con una composición precisa y homogénea, asegurando una alta pureza de fase. Este estudio se enfoca en sintetizar y caracterizar nanocompositos de ferritas $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ utilizando dicho método, con variaciones de composición dentro del rango $(0 < x < 1.0)$. La caracterización incluyó análisis por difracción de rayos X (DRX), que confirmó la cristalinidad y estructura de espinela de las muestras. La morfología se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), revelando una estructura esférica con un tamaño promedio de partículas de 18 nm, aunque se observaron conglomerados en ciertas áreas. El análisis elemental a través de EDXS confirmó la presencia de todos los elementos, mientras que el espectro FT-IR mostró bandas características de vibraciones metal-oxígeno. Por último, el análisis de absorción UV-Vis indicó un rango de energía de banda prohibida de 1.31 a 1.48 eV para diferentes valores de $(0 < x < 1.0)$, sugiriendo propiedades semiconductoras en las muestras.

Palabras clave: ferritas, nanocompositos, tierras raras, sol-gel, autocombustión.

Abstract

Since their discovery, the incorporation of rare earth ions in spinel-type ferrites has proven to be significant due to their ability to adjust and enhance various properties such as optical, electrical, and magnetic, allowing them to be applied in technology, electronics, and biomedicine. Specifically, the sol-gel synthesis method assisted by autocombustion has facilitated the effective preparation of ferrite nanocomposites with precise and homogeneous composition, ensuring high phase purity. This study focuses on synthesizing and characterizing ferrite nanocomposites $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ using this method, with composition variations within the range $(0 < x < 1.0)$. Characterization included X-ray diffraction (XRD) analysis, which confirmed the crystallinity and spinel structure of the samples. Morphology was evaluated using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), revealing a spherical structure with an average particle size of 18 nm, although agglomerates were observed in certain areas. Elemental analysis through EDXS confirmed the presence of all elements, while the FT-IR spectrum showed characteristic metal-oxygen vibration bands. Finally, UV-Vis absorption analysis indicated a band gap energy range of 1.31 to 1.48 eV for different values of $(0 < x < 1.0)$, suggesting semiconductor properties in the samples.

Keywords: ferrites, nanocomposites, rare earths, sol-gel, autocombustion.



1. Introducción.

Desde su descubrimiento, las ferritas, particularmente aquellas sustituidas por tierras raras, han representado un área de interés y estudio continuo en el campo de la ciencia de los materiales. El término "ferrita" surge de la combinación de la palabra latina "ferrum", que significa hierro, y el sufijo "-ita", comúnmente utilizado para referirse a minerales [1]. Las ferritas son óxidos ferromagnéticos que han encontrado numerosas aplicaciones en una variedad de campos, desde la tecnología de almacenamiento de datos hasta la fabricación de imanes permanentes, la electrónica de consumo y la medicina [2]. La estructura de la ferrita cúbica es análoga a la espinela y se representa por la fórmula molecular AB_2O_4 , donde A denota el catión divalente de un metal de transición y B representa el catión trivalente de hierro. Estos cationes ocupan tanto cavidades de coordinación tetraédrica como octaédrica. El comportamiento ferromagnético de las ferritas se origina de las interacciones de intercambio entre los cationes divalentes y trivalentes (Fe^{3+}), que utilizan los oxianiones (O^{2-}) como intermediarios. Estas interacciones de intercambio conducen a un acoplamiento entre las dos subredes magnéticas compuestas por los cationes ubicados en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela [3]. A lo largo del tiempo, la investigación en este campo ha revelado las fascinantes propiedades y potenciales aplicaciones de las ferritas, especialmente cuando se combinan con elementos de tierras raras. Su capacidad para ajustar y controlar las propiedades magnéticas a través de la sustitución de diferentes iones de tierras raras les confiere una versatilidad única que las hace relevantes en una amplia gama de aplicaciones [4]. Además, la incorporación de tierras raras en las ferritas ha demostrado mejorar significativamente sus propiedades magnéticas y estructurales, lo que las hace especialmente adecuadas para aplicaciones biomédicas. La sustitución de iones de tierras raras en las estructuras de ferritas permite aumentar el momento magnético y mejorar la eficacia de estos materiales en aplicaciones como por ejemplo en el tratamiento del cáncer por hipertermia. La continua investigación en este campo busca desarrollar nanocompositos de ferritas sustituidas por tierras raras con propiedades magnéticas óptimas para su aplicación clínica, lo que representa un avance significativo en la lucha contra el cáncer y otras enfermedades [5]. En resumen, las ferritas sustituidas por tierras raras han emergido como materiales prometedores con un potencial revolucionario en diversos campos, desde la medicina hasta la tecnología, y continúan siendo objeto de estudio e innovación en la búsqueda de soluciones avanzadas para desafíos contemporáneos [6].

El presente estudio se centra en sintetizar y caracterizar los nanocompositos de ferritas mediante el método sol-gel asistido por autocombustión con el objetivo de examinar a detalle las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, así como explorar sus posibles aplicaciones en el campo biomédico.

2. Parte experimental

2.1. Materiales

Nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 98.0%, nitrato de europio (III) pentahidratado ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) 99.9%, nitrato de zinc (II) hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 98.0%, nitrato de manganeso (II) tetrahidratado ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) 98.0%, nitrato de hierro (III) nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 98.0%, nitrato de samario (III) hexahidratado ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 99.9%, además de glicina ($C_6H_9NO_6$) 98.5% como combustible y bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{19}H_{42}BrN$) 98.0% como surfactante; todos fueron adquiridos por Sigma Aldrich.

2.2. Síntesis de los nanocompositos.

Los nanocompositos de ferrita ($CoEuFeO_x / (ZnMnSmFeO_4)_{1-x}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)) se sintetizaron en el laboratorio por el método combinado sol-gel asistido por autocombustión, un método que se caracteriza por ser de bajo costo, utilizar bajas temperaturas de síntesis y tener un mejor control sobre la estequiometría y morfología del sólido. Primero se preparó una solución acuosa de las sales metálicas $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en agua bidestilada, pesadas previamente en cantidades estequiométricas; a continuación se añadieron el combustible (Glicina) y el surfactante (CTAB) en esta solución acuosa. Luego se preparó otra solución acuosa en agua bidestilada con las sales metálicas $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y a ésta solución también se le añadieron el combustible y el surfactante respectivamente. La relación molar de nitratos metálicos con respecto a el combustible y el surfactante fue de 1:0.8:0.1 respectivamente durante todo el experimento. Posteriormente se mezclaron ambas soluciones acuosas en un solo recipiente el cual se somete a agitación continua de 6 Hz y calentamiento convencional de 315 °C para obtener una reducción de volumen. Luego que se formó el gel, este recipiente se introduce en un horno tipo mufla precalentada previamente a 600 °C, donde se desencadena la autocombustión debido a utilizar la glicina como combustible, este proceso ocurre muy rápido debido a la temperatura con la que se trabaja. Se formó un producto en polvo con tonalidades que oscilan entre el negro y el gris oscuro, debido a la evaluación de un gran volumen de gases durante la reacción de los nitratos metálicos con el agente quelante o combustible. Luego los polvos obtenidos de cada muestra correspondiente a cada valor de x se molieron en un mortero de Ágata durante 10 minutos, esto para garantizar un tamaño homogéneo de nanopartículas. Posteriormente cada muestra se envasó en un vial de tapa rosca para luego llevar a caracterizar por las técnicas propuestas.

2.3. Caracterización.

En la identificación de las fases se realizaron mediciones de difracción de rayos x (DRX) utilizando un difractómetro Empyrean Panalytical operando a 40 kV y 30 mA con radiación de $Cu K\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Las vibraciones de enlace presentes en las muestras se confirmaron mediante espectroscopia FTIR utilizando el espectrómetro Shimadzu IR-Tracer-100. Las muestras

también se caracterizaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) utilizando Sigma 300 VP Zeiss Gemini, equipado con análisis de rayos x de energía dispersiva para comprobar la composición elemental. Los datos de absorción óptica y reflectancia a temperatura ambiente se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Jasco V-770 entre los rangos de 190 y 2000 nm.

3. Resultados y discusión.

3.1. Análisis DRX

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción de los nanocompositos de ferritas. Los planos indexados (220), (311), (400), (422), (511) y (440) revelaron que la estructura del material sintetizado corresponde a la estructura de espinela cúbica monofásica, centrada en las caras, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y se puede confirmar que no hay fases de impurezas presentes en las muestras debido a que coincide con la ficha ICOD (00-003-0864). Además, la técnica de DRX puede emplearse para examinar como los picos se amplían en función del tamaño del cristal. El tamaño de los cristales de las fases únicas y de los nanocompositos se determinó utilizando la ecuación de Debye-Sherrer.

$$T_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

Donde T_c es el tamaño promedio de los cristallitos, λ es la longitud de onda de la radiación (1.5406 Å Cu $K\alpha$), k es una constante igual a 0.9 y β es el ancho medio del pico con intensidad máxima, en este caso el pico con más intensidad fue el correspondiente al plano (311). Utilizando la Ley de Bragg Ec.2 donde (d es la distancia interplanar y θ el ángulo de difracción) y la Ec.1, podemos enumerar en la Tabla 1, los valores de: las distancias interplanares, el tamaño de los cristales y el parámetro de red correspondientes a cada valor de composición estequiométrica.

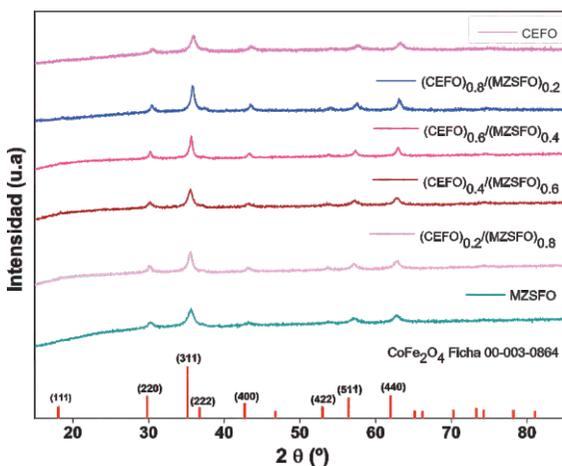


Figura 1. Patrones de difracción de nanocompositos de ferrita $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)

3.2. Análisis FT-IR

En la Fig.2 se observan los espectros infrarrojos por transformada de Fourier de las nanopartículas de $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ ($0 < x < 1.0$) en el rango de 4000–400 cm^{-1} .

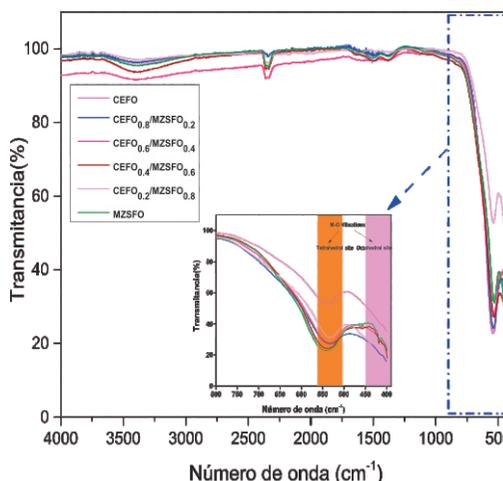


Figura 1. Espectro FT-IR de nanocompositos de ferritas $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ con ($0 \leq x \leq 1.0$)

Tabla 1. Valores estimados de d (distancia interplanar), T_c (tamaño promedio de los cristales) y a (parámetro de red) de $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$).

Composición	$d(\text{Å})$ (311)	T_c (nm)	a_0 (Å) $a=b=c$
$\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$	2.509	23.9	8.323
$(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{0.8}/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{0.2}$	2.516	33.7	8.344
$(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{0.6}/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{0.4}$	2.528	37.6	8.385
$(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{0.4}/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{0.6}$	2.536	37.6	8.412
$(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{0.2}/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{0.8}$	2.532	27.9	8.399
$\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$	2.530	18.4	8.394

Se puede observar que todas las muestras contienen un pico alrededor de 525–550 cm^{-1} aproximadamente que está relacionado con la vibración del grupo funcional Fe-O. Las ferritas tipo espinela poseen dos enlaces principales de Metal-Oxígeno en particular. En los espectros obtenidos de las muestras sintetizadas, la vibración observada en el rango de 550–500 cm^{-1} corresponde a las vibraciones intrínsecas del metal en el sitio tetraédrico, mientras que las vibraciones observadas en el rango de 440–400 cm^{-1} corresponden a las vibraciones intrínsecas del metal en el sitio octaédrico. La razón de por qué ocurre esto es debido a que los complejos tetraédricos poseen un mayor rango vibratorio que los octaédricos. En términos generales, la frecuencia de la vibración del enlace está influenciada por la masa del catión, la intensidad del enlace y la distancia entre el catión y el oxígeno. Además, se pueden observar bandas en 2400–2300 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de CO_2 debido a la combustión en la síntesis.

3.4. Análisis morfológico SEM Y EDXS

La Fig. 3 refleja las micrografías de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) de los nanocompositos de composición ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$). Las imágenes revelaron que la morfología de las muestras sintetizadas consistía en granos aglomerados con formas esféricas. La aglomeración en las micrografías puede deberse a las interacciones magnéticas dipolo-dipolo entre las nanopartículas debido a las propiedades magnéticas de las ferritas. La distribución del tamaño de partícula a partir de las micrografías FE-SEM se determinó utilizando el software Image J que proporciona tamaños promedio de partículas de 20.9, 15.9, 24.0, 23.1, 25.4 y 19.7 nm para ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) respectivamente como se detalla en la Fig. 4. El tamaño promedio del cristal estimado a partir de los datos de DRX resulta ser mayor que los derivados de FE-SEM esto es debido a que cada nanopartícula de ferrita de espinela está formada por la agregación de un gran número de cristalitas o granos. Además, se realizaron análisis de EDXS y mapeo elemental de los nanocompositos y se presentan en la Fig. 5. Estos análisis evidenciaron la presencia de todos los elementos de los nanocompositos, confirmando la formación exitosa de las composiciones deseadas y que los porcentajes más bajos son los de las tierras raras que es lo que se espera, todo esto respalda la eficacia del procedimiento de preparación empleado.

3.5. UV-Vis de reflectancia difusa (DRS).

El espectro de absorción óptica de los nanocompositos ($0 \leq x \leq 1.0$) registrado a temperatura ambiente se muestran en la Fig.6.

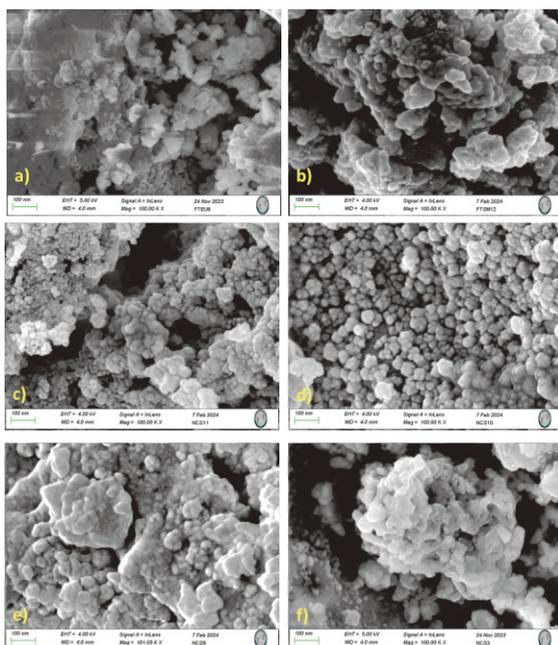


Figura 2. Imágenes FE-SEM (a) $\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$, (b) $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ y $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.4$, (e) $x = 0.6$, (f) $x = 0.8$.

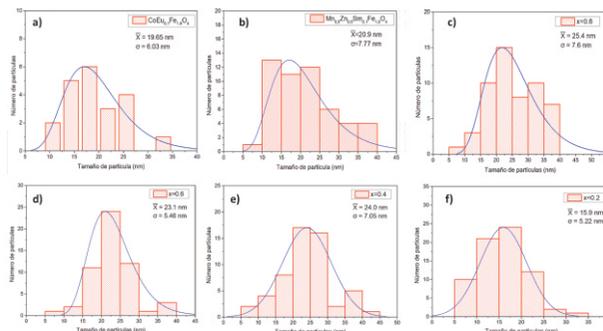
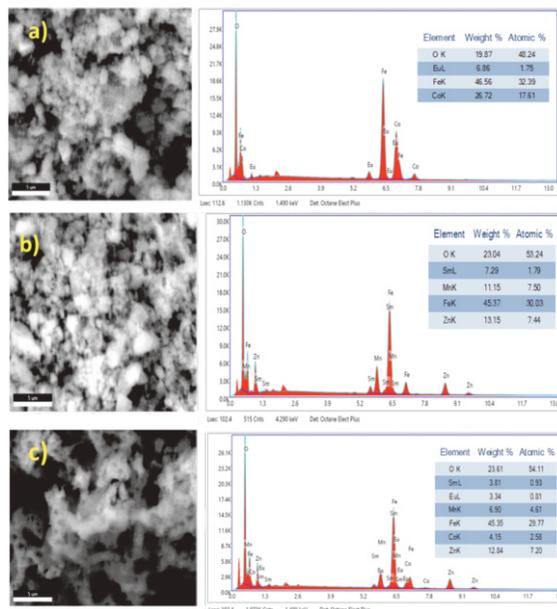


Figura 3. Histogramas de distribución de tamaños de partículas (a) $\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$, (b) $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ y $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ (c) $x = 0.8$, (d) $x = 0.6$, (e) $x = 0.4$, (f) $x = 0.2$.

En esta figura se puede observar que los espectros de absorción de las muestras mostraron una absorción UV-visible significativa. La mayor elevación de absorbancia se puede ver en los espectros entre longitudes de onda de 900 nm y 1200 nm. La espectroscopia de reflectancia difusa es el método posible para determinar la energía de banda prohibida (E_g) de una muestra en polvo. A partir de estos datos se puede estimar la E_g del material, utilizando la función de Kubelka-Munk que viene dada por:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{hv} = \frac{K}{S} \quad (3)$$

Donde K es el coeficiente de absorción, S es el factor de dispersión de Kubelka-Munk, hv es la energía del fotón incidente y $F(R_\infty)$ es la función de Kubelka-Munk [7]. Mediante un diagrama de Tauc y graficando $[F(R_\infty) hv]^2$ en función de hv se puede extrapolar la parte lineal del gráfico al eje de la energía (valor de eje de las 'x' que intercepta) y donde lo intercepte se obtiene el valor de E_g de la muestra. En la Fig. 7 muestra las curvas $[F(R_\infty) hv]^{1/2}$ en el eje 'y' contra hv en el eje 'x' de todas las muestras [8].



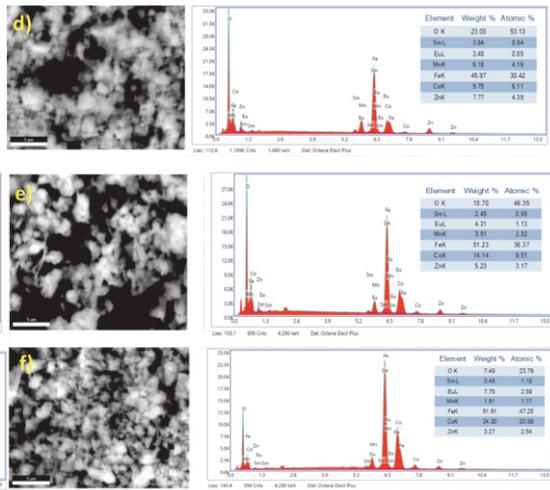


Figura 4. Análisis EDX de (a) $\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$, (b) $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ y $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.4$, (e) $x = 0.6$, (f) $x = 0.8$.

Como se mencionó anteriormente la E_g se determinó superponiendo la sección lineal del gráfico en el eje x utilizando una línea recta. La E_g obtenida a partir del gráfico fue de 0.82, 0.92, 1.07, 0.96, 1.06 y 0.94 eV para las muestras de composición de $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$, respectivamente. Al conocer la energía de banda prohibida de un material se puede predecir el rango de absorción y, por lo tanto, inferir en su color. En el caso de este estudio la E_g varía en un rango de 0.92- 1.07 eV lo cual indica que el rango de longitudes de onda varía entre 1159-1512 nm, lo que corresponde a que los polvos obtenidos absorben principalmente en el infrarrojo cercano y reflejan la mayor parte de la luz visible y además, se confirma que el color de los polvos es negro o gris oscuro como se mencionaba en la sección de síntesis. Todo este análisis realizado para estimar la E_g de los nanocompositos nos ratifican que tienen propiedades de semiconductores directos [9].

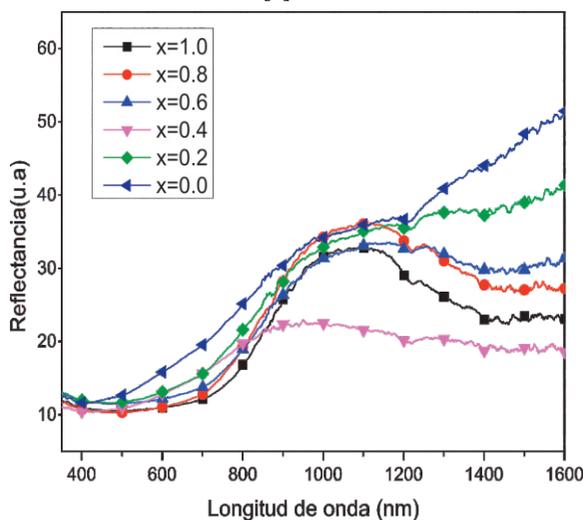


Figura 5. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de los nanocompositos $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)

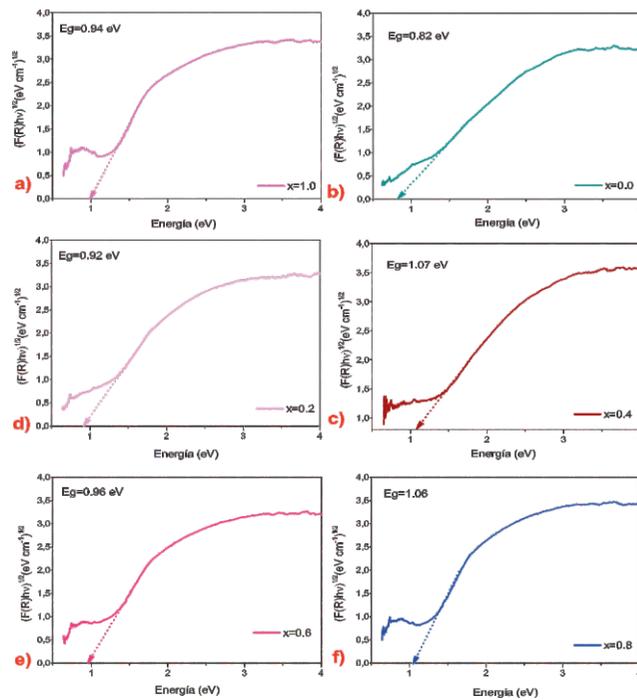


Figura 6. Diagrama de Tauc de los nanocompositos de ferritas (a) $\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$, (b) $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ y $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.4$, (e) $x = 0.6$, (f) $x = 0.8$.

4. Conclusiones.

Los nanocompositos de ferrita de $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$ ($0 < x < 1.0$) se sintetizaron por el método combinado de autocombustión sol-gel sin presentar impurezas. La estructura cristalina de ferrita tipo espinela se confirmó mediante DRX, mostrando señales características que corresponden a esta fase; además mediante la ecuación de Debye-Sherrer se determinó el tamaño promedio del cristal para cada valor de composición los cuales fueron de 18.4, 27.9, 37.6, 33.7 y 23.9 nm respectivamente. Los espectros FT-IR revelaron dos bandas de vibración esperadas en 545 cm^{-1} y 400 cm^{-1} correspondientes a los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente, que confirman la presencia de enlaces M-O en las muestras. Las imágenes FE-SEM mostraron que las nanopartículas sintetizadas eran de morfología esférica con un tamaño en el rango de los 14-26 nm aproximadamente. Además, se confirmó la presencia de todos los elementos mediante EDXS. A partir de la espectroscopia UV-Vis se determinó el valor estimado de la energía de banda prohibida que se encuentra en el rango de 1.31 y 1.48 eV para valores de ($0 < x < 1.0$) respectivamente lo que ratifica que las muestras son de carácter semiconductor.

5. Agradecimientos

Clarissé Hernández Santana agradece al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca de posgrado otorgada 1268047. Este estudio se realizó con el apoyo parcial del PROGRAMA DE APOYO A LA CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (ProACTI) bajo el proyecto 51-BQ- 2023. Los autores agradecen a la Dra. María del R. Lara Banda, responsable del Laboratorio de Análisis de Falla y encargada del Microscopio Electrónico de Barrido, CHIA FIME/UANL; por su asistencia y orientación durante el proceso de caracterización.

6. Referencias

1. Porto, J. P. Fis. y Química **2022**.
2. Néel, M. L. Ann. Phys. (Paris). **1948**, 12, 137–198.
3. Jaimes, C.; Santiago, E.; Sagredo, V.; Márquez, G. Cienc. e Ing. **2019**, 40.
4. Néel, L. Proc. Phys. Soc. Sect. A **1952**, 65, 869.
5. Baran, E. J. *La Fascinante Historia Del Descubrimiento de Las Tierras Raras.*; 2016; Vol. 68.
6. Prego Reboledo, R. **2019**, 1–141.
7. Christopher, I. F. F.; Karuppiah, A. Chem. Phys. Impact **2024**, 8, 100460.
8. Peter YU, M. C. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Four.; New York, **2010**.
9. Marvin L. Cohen, J. R. C. *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer S.; **2012**.