

NANOPARTÍCULAS DESDE ADENTRO: EFECTO DE LA SÍNTESIS Y LA ESTEQUIOMETRÍA EN LA EXSOLUCIÓN

NANOPARTICLES FROM WITHIN: EFFECTS OF SYNTHESIS AND STOICHIOMETRY ON EXSOLUTION

M. Santaya^{*1}, H. E. Troiani^{1,2} y L. V. Mogni^{1,2}

¹Departamento de Caracterización de Materiales (DCM), Gerencia de Investigación Aplicada (GIA-GAIDI) / Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN-CNEA-CONICET), Centro Atómico Bariloche – Rio Negro – Argentina.

²Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, S.C. de Bariloche Bariloche – Rio Negro – Argentina.

Recibido: 30/04/2025 ; Aceptado: 02/07/2025

En este trabajo se busca funcionalizar la superficie de una perovskita (estructura ABO_3) con nanopartículas de Ni-Fe mediante la técnica de exsolución, con el objetivo de mejorar sus propiedades electrocatalíticas como electrodo de celdas de óxido sólido (SOC). La exsolución es una técnica de decoración superficial a partir de la segregación controlada de elementos que originalmente están contenidos en el óxido de partida (en nuestro caso el $Sr(Ti_{0.3}Fe_{0.7})O_{3-\delta}$, llamado STF). Veremos cómo la exsolución de cationes metálicos del sitio B genera un exceso de Sr en el sitio A de la perovskita, el cual degrada sus propiedades electroquímicas. Como estrategia para contrarrestar este efecto, se explora la introducción de una deficiencia de Sr en el sitio A de la perovskita original. Finalmente, se compara la fabricación de electrodos STF dopados con Ni y con deficiencia de Sr (composición $Sr_{0.93}Ti_{0.3}Fe_{0.63}Ni_{0.07}O_{3-\delta}$) mediante dos rutas de síntesis diferentes: el método de reacción de estado sólido y un método sol-gel.

Palabras Clave: Celdas de óxido sólido, exsolución, electrodos, perovskitas.

In this work, we aim to functionalize the surface of a perovskite oxide (ABO_3 structure) with Ni-Fe nanoparticles via the exsolution technique, with the goal of enhancing its electrocatalytic properties as an electrode for solid oxide cells (SOC). Exsolution is a surface-decoration technique based on the controlled segregation of elements originally contained within the host oxide (in our case, $Sr(Ti_{0.3}Fe_{0.7})O_{3-\delta}$, referred to as STF). We show how the exsolution of B-site metal cations leads to an excess of Sr at the A-site of the perovskite, which impacts negatively on its electrochemical performance. As a strategy to counteract this effect, we explore the introduction of a Sr deficiency at the A-site of the starting perovskite. Finally, we compare the fabrication of Ni-doped, Sr-deficient STF electrodes (composition $Sr_{0.93}Ti_{0.3}Fe_{0.63}Ni_{0.07}O_{3-\delta}$) using two different synthesis routes: the solid-state reaction method and a sol-gel route.

Keywords: Solid oxide cells, exsolution, electrodes, perovskites.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2025.36.4.85-89>

 ISSN - 1850-1168 (online)

I. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés) son dispositivos electroquímicos que permiten transformar la energía liberada en una reacción química en energía eléctrica (por ejemplo $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + \text{energía}$), con alta eficiencia y sin necesidad de metales preciosos como catalizadores, gracias a su operación a altas temperaturas. A su vez, estos dispositivos pueden funcionar como electrolizadores (SOEC) impulsando la reacción inversa para producir hidrógeno si se les suministra H_2O y energía [1], por lo que pueden trabajar aprovechando la energía excedente de parques eólicos (hidrógeno verde) [2], de reactores nucleares (hidrógeno rosa) [3] u otras fuentes, para producir combustibles de alta calidad. En el contexto de la transición energética, las celdas de óxido sólido (SOC) destacan por su versatilidad, eficiencia térmica (hasta 90 % en aplicaciones de cogeneración [4]) y por su capacidad para operar con una amplia gama de combustibles, incluidos hidrocarburos livianos y gas natural, recurso

especialmente abundante en Argentina [5]. Sin embargo, su inserción en el mercado requiere superar desafíos relacionados con los costos de fabricación y la durabilidad de los dispositivos. Una estrategia prometedora para optimizar estos dispositivos consiste en el desarrollo de celdas simétricas (S-SOFC), donde el mismo material cerámico pueda operar como ánodo y como cátodo. Esto simplifica el proceso de fabricación, reduce el número de interfaces y favorece la estabilidad estructural ante ciclos redox. En este sentido, los óxidos tipo perovskita con estructura ABO_3 , que presentan conducción mixta iónica y electrónica (MIEC), han ganado atención. En particular, la perovskita $SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ (STF) es un candidato promisorio por su buen rendimiento y estabilidad tanto en atmósferas oxidantes como reductoras [6]. Partiendo de la perovskita STF, en este trabajo buscamos decorar su superficie con nanopartículas (NPs) metálicas para funcionalizar su superficie y mejorar sus propiedades electrocatalíticas, mediante la técnica conocida como exsolución. Resumidamente, esta técnica consiste en la segregación controlada hacia la superficie de elementos originalmente contenidos en la perovskita de partida, cuando se

* marianosantaya@cnea.gob.ar.

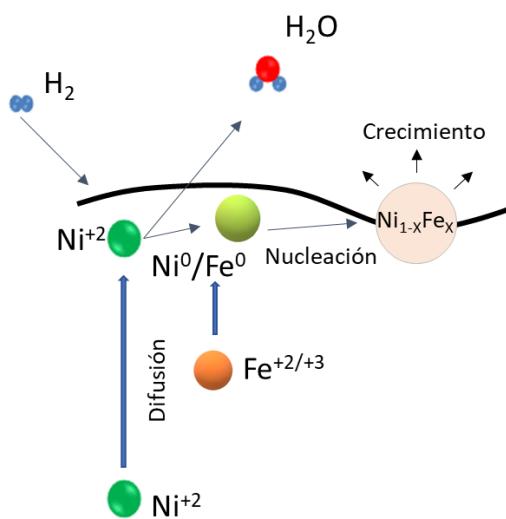


FIG. 1: Esquema del proceso de exsolución.

la somete a atmósferas reductoras (por ej. atmósfera de H_2 a alta temperatura). Iniciamos introduciendo Ni como dopante en la perovskita STF. Al someter al material a un tratamiento en atmósfera reductora a alta temperatura, el catión con menor potencial de reducción, en este caso el Ni (seguido del Fe), difundirá hacia la superficie y se reducirá a Ni/Fe metálico, formando NPs que quedan ‘ancladas’ a la superficie del óxido [7]. En la Fig. 1 se presenta un esquema de este proceso.

Un aspecto clave para controlar el proceso es la estequiometría inicial del óxido. Los primeros trabajos que abordaron la problemática mostraron que una deficiencia en el sitio A de la perovskita puede actuar como fuerza impulsora (“driving force”) para promover la exsolución de cationes del sitio B [8, 9]. A su vez, es importante notar que la estequiometría inicial del óxido no sólo afectará su capacidad para exsolver, sino también a la composición y estructura del óxido resultante tras la exsolución. Todo esto impactará en las propiedades electroquímicas del material. En este trabajo, estudiamos el proceso de exsolución en el electrodo $Sr(Ti_{0.3}Fe_{0.63}Ni_{0.07})O_{3-\delta}$ (STFN1-ssr) sintetizado por reacción de estado sólido. Observamos que la exsolución de Ni-Fe conduce a un enriquecimiento en Sr en el óxido remanente, que deterioraría su rendimiento electroquímico [10]. Para mitigar este efecto, se introdujo una deficiencia en el sitio A produciendo materiales de composición $Sr_{0.93}Ti_{0.3}Fe_{0.63}Ni_{0.07}O_{3-\delta}$ (STFN93), sintetizados tanto por reacción de estado sólido (STFN93-ssr) como por método sol-gel (STFN93-sg), con el objetivo de comparar sus propiedades estructurales.

II. MÉTODOS

Síntesis por reacción de estado sólido

Para sintetizar los compuestos STF-ssr, STFN1-ssr y STFN93-ssr pesamos cantidades estequiométricas de polvos de Fe_2O_3 (99.945 % Alfa Aesar), $SrCO_3$ (99 % Alfa Aesar), TiO_2 (SPEX Industries Inc.), y NiO cuando corresponda (SPEX Industries Inc.), añadimos alcohol isopropílico y mezclamos en un molino de bolas (Retsch S100) a velocidad de 500 rpm durante 1.5 h. Las mezclas se trajeron

térmicamente a 1200°C durante 10 h en un horno eléctrico XD-1700.

Síntesis por método sol-gel

Para sintetizar el compuesto STFN93-sg utilizamos el método de combustión sol-gel desarrollado en la referencia [11]. Para comenzar, se pesaron cantidades estequiométricas de los precursores butóxido de Ti ($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$, 97 % Sigma Aldrich), $SrCO_3$ y nitratos de Fe ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98 % AppliChem) y Ni ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98 % AlfaAesar). Disolvimos (i) el butóxido de Ti con etilenglicol; disolvimos la (ii) glicina en una solución de H_2O deionizada; finalmente disolvimos (iii) el carbonato de Sr y los nitratos de metales en agua deionizada. Luego, mezclamos las tres soluciones y la llevamos a ~ 150°C dando inicio al proceso de gelificación, polimerización y combustión. Por último, realizamos un tratamiento térmico del polvo resultante a 850 °C en aire durante 6 h.

Caracterización estructural

Se realizaron estudios de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) antes y después de someter los electrodos a tratamientos térmicos de reducción en temperatura y atmósfera controlada. Los estudios de DRX se realizaron en un Panalytical Empyrean con radiación Cu K α y detector PIXcel. Los estudios de microscopía se realizaron en un SEM FEI Nova NanoSEM 230, en un SEM Zeiss Crossbeam 340 y en un TEM FEI TECNAI F20, los dos últimos equipados con módulo detector de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización estructural de STFN1-ssr

En la Fig. 2(a) se observa el difractograma del electrodo STFN1-ssr en condición prística, y luego de ser reducido a 850 °C en atmósfera de 30% H_2 /3% H_2O /67% Ar. La muestra prística presenta una fase perovskita cúbica del grupo espacial Pm3m (#221). Al reducirla aparece una fase metálica indexada con Ni-Fe de estructura cúbica con parámetro de red $a=3.588 \text{ \AA}$. Este parámetro nos permite estimar el contenido de Ni y Fe, haciendo una regresión lineal entre el parámetro de red del Ni metálico FCC ($a=3.517 \text{ \AA}$) y el de distintas aleaciones de Ni-Fe [12], en lo que se conoce como la ley de Vegard [13]. En nuestro caso, la composición estimada de la aleación es ~ $Ni_{0.42}Fe_{0.58}$. En la microscopía SEM del panel (b) podemos ver que la superficie del STFN1-ssr reducido está decorada con NPs exsolvidas, identificadas como partículas de Ni-Fe mediante TEM-EDS en el panel (c). Notar que la composición estimada por TEM-EDS sobre una partícula puntual es consistente con el valor promedio obtenido por DRX.

Estos resultados confirman que el material STFN1-ssr es capaz de exsolver NPs de Ni-Fe incluso sin la necesidad de introducir una deficiencia en el sitio A, en contraste con lo reportado en otros trabajos donde la exsolución es promovida mediante una deficiencia de La/Sr [8, 9]. Este comportamiento puede atribuirse a que, en nuestro caso: (i) el sitio A está ocupado exclusivamente por Sr, lo cual puede facilitar una mayor movilidad catiónica; (ii) el sitio B contiene

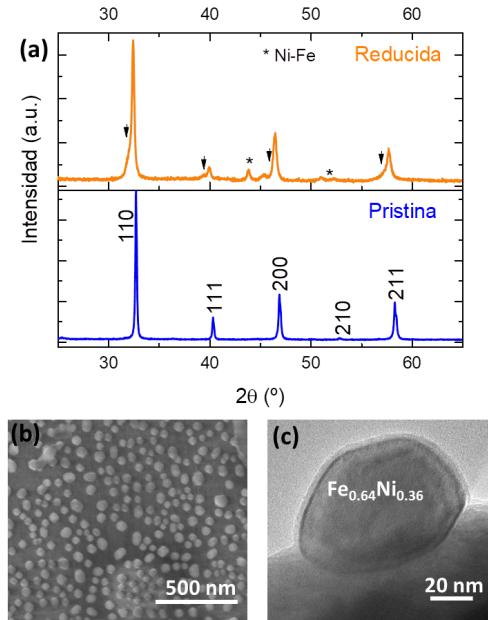
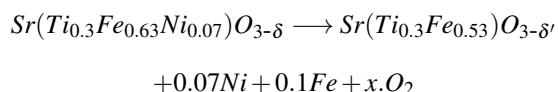


FIG. 2: (a) Diffractograma de la muestra STFNI-ssr en condición prística y reducida a 850 °C en atmósfera de 30%H₂ húmedo. Se indican con * los picos de la fase Ni-Fe. (b) Imagen SEM de la superficie de STFNI-ssr luego de la reducción. (c) Imagen TEM de una NP; se indica la composición estimada por TEM-EDS.

una fracción importante de Fe, un catión más redox-activo que el Ti o Cr presentes en los artículos citados. Esto último también conlleva un mayor contenido de vacancias de oxígeno ($\delta > 0$) que puede favorecer la movilidad catiónica. No obstante, además de la aparición de la fase metálica, los picos principales de la fase perovskita en el electrodo reducido muestran asimetrías u ‘hombros’ (ver flechas en Fig. 2(a), que sugieren algún tipo de distorsión o modificación estructural tras la exsolución. Como se discutió brevemente en la introducción, la migración de cationes desde el sitio B hacia la superficie genera un exceso relativo de Sr en el óxido remanente. Este desequilibrio puede inducir la segregación de fases secundarias (ej. SrO), o bien integrarse en la red perovskita alterando la simetría o generando una mezcla de fases. El fenómeno de exsolución en este electrodo puede representarse mediante la siguiente reacción:



donde se considera una migración total del Ni (corroborada por TEM-EDS sobre la matriz perovskita resultante tras la exsolución), mientras que el ‘0.1’ asignado al Fe está basado en la composición estimada de las NPs. Esto deja un material con fórmula $AB_{0.83}O_{3-\delta'}$, es decir, con exceso de Sr en la estructura perovskita. Con el objetivo de reproducir cómo se vería este exceso de Sr por DRX en una perovskita tipo STF, preparamos la muestra $Sr_{1.05}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ (STF1.05-ssr) y la comparamos con el difractograma de la muestra STF-ssr. En la Fig. 3 se presenta esta comparación y se puede corroborar que el STF1.05-ssr presenta una asimetría en los picos de la perovskita mostrando un ‘hombro’ hacia la izquierda de los picos principales. Esta asimetría es

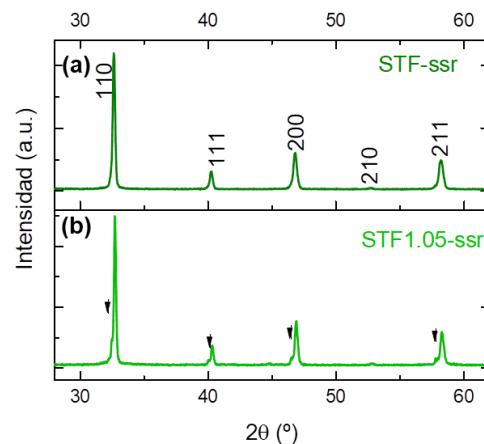


FIG. 3: DRX de la muestra (a) STF-ssr comparada con (b) el electrodo con exceso de Sr de composición $Sr_{1.05}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_3$.

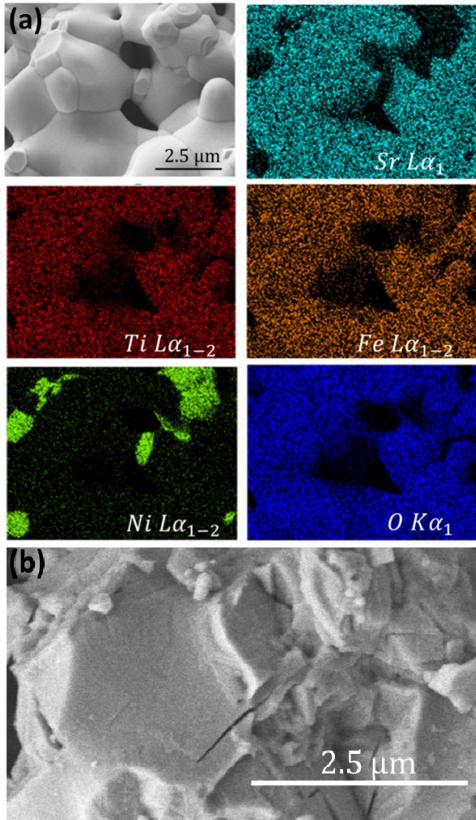
señalada con flechas en la Fig. 3. Esta misma asimetría que observamos en la muestra STF1.05-ssr, con exceso de Sr, se presenta también en la muestra STFN1-ssr reducida. Por este motivo, podemos suponer que los ‘hombros’ señalados con flechas en la Fig. 2(a) para la STFN1-ssr reducida se deben justamente al exceso de Sr que queda tras la exsolución en dicho electrodo. Por otro lado, en la referencia [10] corroboramos que este exceso de Sr tiene un efecto negativo en el rendimiento electroquímico.

Caracterización estructural de STFN93-ssr

Como se discutió previamente, la exsolución de Ni-Fe en la muestra STFN1-ssr genera un exceso de Sr que puede alterar la estructura perovskita. Una estrategia para mitigar este efecto es introducir una deficiencia de Sr en la composición inicial. Con este objetivo, se sintetizó el electrodo STFN93-ssr mediante reacción de estado sólido, y se lo sometió a una reducción a 850 °C en atmósfera de H₂ húmedo (idénticas condiciones que para STFN1-ssr), para evaluar si se lograba inducir la exsolución de NPs metálicas. En la Fig. 4(a) se muestra una imagen SEM con mapeo de composición EDS de la muestra prística, donde se ve que el Ni no se encuentra incorporado homogéneamente en la matriz perovskita, sino que forma aglomerados localizados de NiO. Como consecuencia, al aplicar el tratamiento reduedor, los aglomerados de NiO simplemente se reducen, pero no existe una migración de Ni desde el interior de la estructura perovskita hacia la superficie, y por lo tanto la muestra no presenta exsolución de NPs al ser reducida (Fig. 4(b)). Notar que en la Fig. 4(b), la muestra STFN93-ssr reducida no presenta NPs como las que se ven en la Fig. 2(b) para la muestra STFN1-ssr. Esto no sorprende dado que el Ni no está incorporado en la estructura, como se aprecia en la Fig. 4(a).

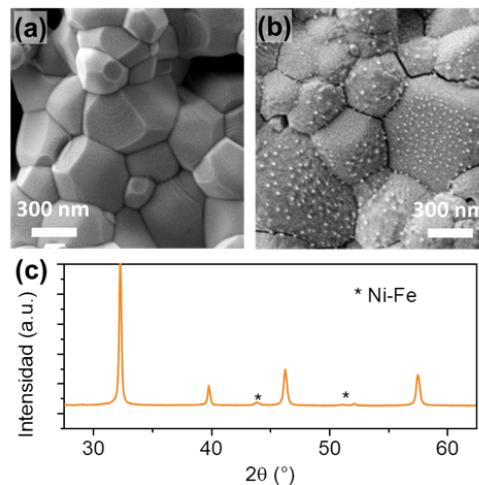
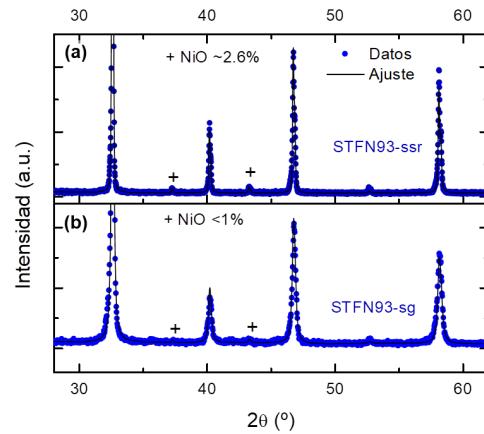
Caracterización estructural de STFN93-sg

Como vimos, por el método de reacción de estado sólido no fue posible introducir deficiencias de Sr sin que esto resulte en una pobre incorporación del Ni en la perovskita. En esta sección estudiamos el electrodo STFN93 preparado por el método sol-gel (STFN93-sg). En la Fig. 5 se muestra el difractograma del electrodo STFN93-sg comparado



con el del STFN93-ssr analizado en la subsección anterior, ambos en condición prística. Ambos patrones de difracción fueron ajustados mediante el método de Rietveld utilizando el programa Fulprof [14] para dos fases cristalinas: la fase perovskita cúbica Pm3m del STF y una fase secundaria de NiO, cúbica Fm3m. Una cuantificación sencilla nos indica que el difractograma de la muestra STFN93-ssr tiene aproximadamente un 2.6% de NiO por fuera de la estructura perovskita, mientras que en la muestra STFN93-sg ese porcentaje baja a 0.96%. Sin embargo, la diferencia más evidente se presenta al reducir los electrodos y observarlos en SEM: mientras que en la Fig. 4(b) no conseguimos exsolver NPs en el electrodo STFN93-ssr, la Fig. 6 nos muestra el electrodo STFN93-sg antes (Fig. 6(a)) y después de la exsolución (Fig. 6(b)) a 700 °C y 50%H₂ húmedo. En esta condición, el electrodo aparece decorado con NPs homogéneamente distribuidas en toda la superficie. En la Fig. 6(c) presentamos el difractograma de XRD del electrodo STFN93-sg reducido. Observamos que los picos asociados a la perovskita no presentan las asimetrías u ‘hombros’ que se observaba en la muestra STFN1-ssr (Fig. 2(a)) y que asociamos al exceso de Sr tras la exsolución [10]. Esto indica que en el electrodo STFN93-sg logramos una exsolución más controlada, donde la perovskita no sufre el exceso de Sr como en el electrodo STFN1-ssr.

El método sol-gel no solo nos permitió una mejor incorporación del Ni a pesar de la deficiencia de Sr, sino también que los electrodos tienen una mayor área activa. Con estas características, el STFN93-sg exsolvió NPs homogé-



neamente distribuidas de 20nm de tamaño, y a sólo 700 °C, es decir, temperaturas menores a las usadas en otros trabajos de la literatura [8, 9] y en nuestras muestras *-ssr.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el proceso de exsolución de NPs de Ni-Fe en perovskitas STF, enfocándose en el impacto de la estequiometría inicial y el método de síntesis. Se observó que el electrodo STFN1-ssr, sintetizado por reacción de estado sólido sin deficiencia en el sitio A, fue capaz de exsolver NPs tras ser sometido a condiciones reductoras. Sin embargo, este proceso generó un exceso de Sr en la perovskita residual, evidenciado por asimetrías en los picos de DRX, y asociado a un deterioro en el rendimiento electroquímico. Con el objetivo de evitar este desbalance estructural, se introdujo una deficiencia de Sr en la composición inicial (el material STFN93). No obstante, al sintetizarlo por el mismo método de reacción de estado sólido (STFN93-ssr), el Ni no se incorporó efectivamente en la estructura, lo cual impidió una exsolución efectiva. En cambio, la síntesis del mismo compuesto por vía sol-gel (STFN93-sg) permitió una mejor incorporación del Ni al sitio B de la perovskita, y permitió lograr una exsolución homogénea de NPs metá-

licas, sin provocar desbalances en la estructura del óxido. Además, por tratarse de una muestra con tamaños de grano pequeño, y que exsolve a temperaturas relativamente bajas en comparación con otras perovskitas, se presenta como una muestra ideal para trabajar como electrodo en celdas de temperatura intermedia.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al CONICET por el PIP-67595, a la ANPCyT por financiamiento a través del PICT 2019-03721 y a la CNEA por financiamiento mediante PAC 2022-2023. Agradecemos también a Marcelo Esquivel y Paula Troyón por su asistencia en el FEI Nova Nano SEM 230, a Alberto Baruj y Bernardo Pentke por su asistencia en el SEM Zeiss Crossbeam 340, a Federico Napolitano por su asistencia en DRX, a Alfredo Tolley y a la división Metales (CAB-CNEA) por garantizar el uso y buen funcionamiento del TEM FEI TECNAI F20.

REFERENCIAS

- [1] A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A. B. Hansen, J. B. Hansen, B. V. Mathiesen y M. B. Mogensen. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science* **370** (oct. de 2020). ISSN: 1095-9203. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aba6118>.
- [2] A. M. Oliveira, R. R. Beswick e Y. Yan. A green hydrogen economy for a renewable energy society. *Current Opinion in Chemical Engineering* **33**, 100701 (sep. de 2021). ISSN: 2211-3398. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2021.100701>.
- [3] Z. Ping, W. Laijun, C. Songzhe y X. Jingming. Progress of nuclear hydrogen production through the iodine–sulfur process in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81**, 1802-1812 (ene. de 2018). ISSN: 1364-0321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.275>.
- [4] F. Ramadhaní, M. A. Hussain y H. Mokhlis. A Comprehensive Review and Technical Guideline for Optimal Design and Operations of Fuel Cell-Based Cogeneration Systems. *Processes* **7**, 950 (dic. de 2019). ISSN: 2227-9717. <http://dx.doi.org/10.3390/pr7120950>.
- [5] DNEP. *Reporte Anual de Reservas - 2018. Consolidación Reservas de Gas y Petróleo de la República Argentina* (2019), 54.
- [6] M. Santaya, L. Toscani, L. Baqué, H. E. Troiani y L. Mogni. Study of phase stability of $SrTi_{0.3}Fe_{0.703-\delta}$ perovskite in reducing atmosphere: Effect of microstructure. *Solid State Ionics* **342**, 115064 (dic. de 2019). ISSN: 0167-2738. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115064>.
- [7] M. Santaya, C. E. Jiménez, M. D. Arce, E. A. Carbonio, L. M. Toscani, R. García-Diez, A. Knop-Gericke, L. V. Mogni, M. Bär y H. E. Troiani. Exsolution versus particle segregation on (Ni, Co)-doped and undoped $SrTi_{0.3}Fe_{0.703-\delta}$ perovskites: Differences and influence of the reduction path on the final system nanostructure. *International Journal of Hydrogen Energy* **48**, 38842-38853 (dic. de 2023). ISSN: 0360-3199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.203>.
- [8] Y. Sun, J. Li, Y. Zeng, B. S. Amirkhiz, M. Wang, Y. Behnamian y J. Luo. A-site deficient perovskite: the parent for in situ exsolution of highly active, regenerable nanoparticles as SOFC anodes. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 11048-11056 (2015). ISSN: 2050-7496. <http://dx.doi.org/10.1039/c5ta01733e>.
- [9] D. Neagu, G. Tsekouras, D. N. Miller, H. Ménard y J. T. S. Irvine. In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry. *Nature Chemistry* **5**, 916-923 (oct. de 2013). ISSN: 1755-4349. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1773>.
- [10] T. Zhu, H. Troiani, L. V. Mogni, M. Santaya, M. Han y S. A. Barnett. Exsolution and electrochemistry in perovskite solid oxide fuel cell anodes: Role of stoichiometry in $Sr(Ti, Fe, Ni)O_3$. *Journal of Power Sources* **439**, 227077 (nov. de 2019). ISSN: 0378-7753. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227077>.
- [11] M. Santaya, C. E. Jiménez, H. E. Troiani, E. A. Carbonio, M. D. Arce, L. M. Toscani, R. García-Diez, R. G. Wilks, A. Knop-Gericke, M. Bär y L. V. Mogni. Tracking the nanoparticle exsolution/reoxidation processes of Ni-doped $SrTi_{0.3}Fe_{0.703-\delta}$ electrodes for intermediate temperature symmetric solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **10**, 15554-15568 (2022). ISSN: 2050-7496. <http://dx.doi.org/10.1039/D2TA02959F>.
- [12] M. Hayase, M. Shiga e Y. Nakamura. Spontaneous Volume Magnetostriction and Lattice Constant of Face-Centered Cubic Fe-Ni and Ni-Cu Alloys. *Journal of the Physical Society of Japan* **34**, 925-933 (abr. de 1973). ISSN: 1347-4073. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.34.925>.
- [13] A. R. Denton y N. W. Ashcroft. Vegard's law. *Physical Review A* **43**, 3161-3164 (mar. de 1991). ISSN: 1094-1622. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>.
- [14] J. Rodríguez-Carvajal. Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data. Institut Laue-Langevin, 1-7 (2014).