



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Física

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS HEXAGONALES DE FASE Y CON SUSTITUCIONES DE Zn, Al, Co y Ni

Autor: Óscar Bernardo Rodríguez

Tutor: Pablo Hernández Gómez

2023

Resumen

Desde la década de 1950 hasta la actualidad ha surgido un creciente interés por las ferritas hexagonales, un tipo de materiales cerámicos ferrimagnéticos. Este tipo de ferritas son muy interesantes a nivel tecnológico y científico por tener un bajo coste de producción y un amplio rango de propiedades magnéticas.

La gran ventaja de las hexaferritas es que admiten un gran número de sustituciones catiónicas, lo que implica la existencia de una enorme variedad de compuestos con propiedades magnéticas diferentes. Es posible fabricar materiales magnéticos a medida para cada situación específica, cubriendo así los requisitos necesarios para una gran cantidad de aplicaciones diferentes. Gracias a sus propiedades, las hexaferritas se han convertido en materiales de gran importancia comercial y tecnológica, siendo actualmente el tipo de materiales magnéticos más fabricados en todo el mundo.

Además, recientemente ha resurgido un cierto interés por los materiales magnetoeléctricos debido a la búsqueda de nuevos materiales que presenten este efecto a temperatura ambiente, los cuales pueden servir para nuevas aplicaciones tecnológicas interesantes. Por ello, las ferritas hexagonales fabricadas y caracterizadas en este trabajo son las hexaferritas de fase Y, las cuales presentan estructuras magnéticas no colineales que pueden mostrar el efecto magnetoeléctrico a temperatura ambiente. En concreto, se van a fabricar y caracterizar ferritas hexagonales de fase Y con sustituciones de zinc por cobalto, níquel y aluminio; y con cierta sustitución de bario por estroncio.

Este Trabajo de Fin de Máster, cuyo objetivo es la iniciación al mundo de la investigación científica, incluye la fabricación, caracterización estructural y magnética, así como revisión bibliográfica de antecedentes y justificación de resultados experimentales en relación con hexaferritas de fase Y de potencial interés tecnológico. Dicho trabajo involucra aspectos relacionados con varias ramas de la Física, como pueden ser el Magnetismo, la Termodinámica o la Física de Materiales, y adicionalmente temas ajenos a este campo como es la química empleada en la síntesis por método sol-gel de los materiales analizados. Una vez fabricadas las muestras de hexaferritas, se procede a su caracterización mediante el estudio de sus diagramas de difracción de rayos X, y el estudio de sus ciclos de histéresis.

Abstract

From the 1950s to the present day there has been a growing interest in hexagonal ferrites, a type of ferrimagnetic ceramics. These ferrites are of great technological and scientific interest because of their low production cost and wide range of magnetic properties.

The major advantage of hexaferrites is that they allow a large number of cationic substitutions, which means that there is a wide variety of compounds with different magnetic properties. It is possible to manufacture customised magnetic materials for each specific situation, thus covering the requirements for a large number of different applications. Thanks to their properties, hexaferrites have become materials of great commercial and technological importance, and are currently the most widely manufactured type of magnetic materials worldwide.

In addition, there has been a recent revival of interest in magnetoelectric materials due to the search for new materials that show this effect at room temperature, which can be used for new interesting technological applications. Therefore, the hexagonal ferrites fabricated and characterised in this work are Y-phase hexaferrites, which present non-collinear magnetic structures that can show the magnetoelectric effect at room temperature. In particular, hexagonal Y-phase ferrites with cobalt, nickel and aluminium substitutions; and with some barium substitution by strontium are to be manufactured and measured.

This Master's Thesis, whose objective is the initiation to the scientific research activity, includes the fabrication, structural and magnetic characterisation, as well as a bibliographical review of the background and justification of experimental results in relation to Y-phase hexaferrites of potential technological interest. This work involves aspects related to several areas of Physics, such as Magnetism, Thermodynamics or Materials Physics, and additionally topics outside this field, such as the chemistry used in the sol-gel synthesis of the materials analysed. Once the hexaferrite samples have been manufactured, they are analysed by studying their X-ray diffraction diagrams and their hysteresis loops.

Índice

Capítulo 1: Introducción. Magnetismo en la materia.....	1
1.1 Los campos magnéticos en la materia	2
1.2 Tipos de comportamientos magnéticos de la materia	3
1.3 Ferritas.....	7
1.3.1 Ferritas hexagonales	8
1.3.2 Estructura de las ferritas hexagonales.....	9
1.3.3 Ferritas hexagonales de fase <i>Y</i>	10
1.3.4 Interés tecnológico y aplicaciones.....	11
Capítulo 2: Síntesis de ferritas	14
2.1 Compuestos a fabricar	14
2.2 Método de autocombustión sol-gel.....	14
2.2.1 Materiales.....	14
2.2.2 Procedimiento experimental	14
2.3 Troquelado	18
2.4 Sinterización de muestras	19
Capítulo 3: Técnicas de caracterización de ferritas	21
3.1 Difracción de Rayos X.....	21
3.2 Ciclos de histéresis.....	22
Capítulo 4: Resultados experimentales.....	25
4.1 Resultados de la difracción de rayos X	25
4.1.1 Difractogramas de rayos X	26
4.1.2 Cálculo de los parámetros de red	29
4.2 Ciclos de histéresis.....	30
4.2.1 Hexaferritas fase <i>Y</i> con sustitución de cobalto.....	31
4.2.2 Hexaferritas fase <i>Y</i> con sustitución de níquel.....	32
4.2.3 Hexaferritas fase <i>Y</i> con sustitución de aluminio.....	33
4.2.4 Imanaciones remanente y de saturación, y campo coercitivo.....	35
4.2.5 Ciclos con formas inusuales	38
Conclusiones	39
Bibliografía	40
Apéndice A. Unidades en magnetismo	42

Apéndice B. Diagramas de rayos X y patrones de difracción ..	43
B.1. Diagramas de difracción de las muestras fabricadas	43
B.2. Patrones de difracción estándar	48
Apéndice C. Ciclos de histéresis.....	50
C.1. Familia BSZCFO: $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_{2-x}Co_xFe_{12}O_{22}$	50
C.2. Familia BSZNFO: $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_{2-x}Ni_xFe_{12}O_{22}$	51
C.3. Familia BSZAFO: $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_{2-x}Al_xFe_{12}O_{22}$	53
C.4. Ciclos de histéresis por composición química.....	54
C.5. Parámetros característicos de los ciclos.....	59
Apéndice D. Cálculos estequiométricos.....	64
Apéndice E. Estimación del tamaño de partícula.....	75

Índice de tablas

Tabla 1.1. Diferentes familias de hexaferritas, con su fórmula química y su eje de imanación fácil. (Pullar, 2012).....	8
Tabla 1.2. Descripción de la celda unidad de las diferentes fases de hexaferritas. En la estructura por bloques descrita, el símbolo * denota una rotación de 180° del bloque alrededor del eje c de la estructura cristalina.....	9
Tabla 2.1. Ferritas hexagonales fabricadas y caracterizadas en este trabajo.....	14
Tabla 2.2. Masas molares de los compuestos empleados en el ejemplo.....	16
Tabla 2.3. Masas molares de los elementos implicados.....	16
Tabla 4.1. Muestras de hexaferritas analizadas mediante difracción de rayos X.....	25
Tabla 4.2. Parámetros de red calculados en todas las muestras analizadas mediante difracción de rayos X.....	30
Tabla 4.3. Masa en miligramos de todas las muestras fabricadas introducidas en el compartimento de una de las bobinas secundarias del dispositivo experimental de medida de ciclos de histéresis.....	30

Índice de figuras

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Imán en un material diamagnético. Su pequeño valor ha sido exagerado por claridad.....	4
Figura 1.2. (a) Imán como función del campo aplicado en un material paramagnético. También se muestra la influencia de la temperatura. (b) Susceptibilidad magnética como función de la temperatura: ley de Curie del paramagnetismo. (Krishnan, 2016).....	4
Figura 1.3. Representación del alineamiento de los momentos magnéticos en un material paramagnético (Spaldin, 2010): (a) muestra el desorden en ausencia de campo externo, y (b) muestra la respuesta del medio debida a la aplicación de un campo magnético.....	4
Figura 1.4. Dominios magnéticos en un material ferromagnético. En ausencia de campo externo, el material presenta imanación espontánea.....	5
Figura 1.5. Imán en un ferromagnético en función de la temperatura. Por encima de la temperatura de Curie, el material se comporta como un paramagnético. (Krishnan, 2016).....	5
Figura 1.6. (a) Una serie de ciclos menores obtenidos al aumentar el campo máximo aplicado. (b) Un ciclo de histéresis típico de un material ferromagnético que muestra los principales puntos de interés. Se observa en detalle el ruido en la curva de imanación (efecto Barkhausen)..	6
Figura 1.7. Resumen de los diferentes comportamientos magnéticos. Se distingue entre un comportamiento magnético no ordenado (paramagnetismo) y un comportamiento magnético ordenado (ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo). Sólo los ferromagnéticos y ferrimagnéticos presentan imanación espontánea y ciclos de histéresis.....	7
Figura 1.8. Estructura cristalina hexagonal.....	8
Figura 1.9. Diferentes vistas de los bloques S, R y T empleados para la descripción de las ferritas hexagonales.....	10

Figura 1.10. Orientación de los momentos magnéticos en los bloques R, S y T. El bloque R es el único con un sitio bipiramidal trigonal.....	10
Figura 1.11. Estructura completa de la celda unidad de las hexaferritas de fase Y. Se muestran tanto una vista transversal como otra en perspectiva de la estructura cristalina. Las flechas indican las orientaciones de los momentos magnéticos de los átomos constituyentes, todos ellos perpendiculares al eje c. La celda unidad está formada por la repetición de la estructura ST tres veces. (Pullar, 2012; Wohlfarth, 1982).....	11
Figura 1.12. Estructuras magnéticas no colineales en hexaferritas de fase Y. (a) Esquema de la fase Y. (b,c,d) Posibles estructuras magnéticas de las hexaferritas magnetoeléctricas de fase Y. En las hexaferritas de fase Y, (b) la estructura magnética con forma de tornillo se puede transformar en (c) la transversal-cónica mediante la aplicación de un campo magnético. Aplicando campos magnéticos superiores, (d) aparece la estructura colineal. Las flechas largas y cortas indican el momento efectivo de los bloques S y T, respectivamente. (Kimura, 2012).....	13

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Método de autocombustión sol-gel. (a) Calentado y agitación de la disolución, mientras se controlan la temperatura y el pH. (b) Columna de material tras la combustión. (c) Polvo sin sinterizar.....	15
Figura 2.2. Esquema completo del método de autocombustión, con todos los pasos a realizar...16	16
Figura 2.3. (Izquierda) Piezas compactas con forma de cilindro. (Derecha) Prensa y moldes empleados.....	18
Figura 2.4. Rangos de temperaturas de formación y estabilidad de las diferentes fases de ferritas hexagonales utilizando el método cerámico.....	19
Figura 2.5. (a) Cilindro tras la sinterización. (b) Conjunto de muestras sinterizadas a 1050°C, etiquetadas y almacenadas.....	20

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Difracción de rayos X en dos planos cristalográficos consecutivos.....	21
Figura 3.2. Esquema de un difractor de rayos X.....	22
Figura 3.3. Equipo para la medida de los ciclos de histéresis.....	22
Figura 3.4. Circuito de un filtro pasa-baja.....	23
Figura 3.5. Montaje experimental en el laboratorio. (a) Bobinas primarias y núcleo ferromagnético. (b) Sistema de adquisición de datos, generador de ondas, y amplificador. (c) Bobinas secundarias con sus respectivos compartimentos. Una de ellas permanece vacía, mientras que en la otra se coloca la hexaferrita en polvo.....	24

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Patrón estándar de la fase Y.....	25
Figura 4.2. Difractogramas del compuesto BSZCFO con una sustitución de Co $x = 0.25$, a las temperaturas de 1050, 1150 y 1200°C. Debajo se muestran los patrones de las fases Y, M y Z para comparar (Apéndice B).....	26

Figura 4.3. Difractogramas de la familia BSZCFO con sustituciones de (a) Co $x = 0.5$ y (b) Co $x = 1$, a una temperatura de sinterización de 1150°C . Comparación con la fase Y.....	27
Figura 4.4 Difractogramas (a) del compuesto BSZNFO con sustitución de Ni $x = 0.25$ y (b) del compuesto BSZAFO con sustitución de Al $x = 0.5$, ambas a una temperatura de sinterización de 1150°C . Comparación con la fase Y.....	27
Figura 4.5 Difractograma del compuesto BSZAFO con sustitución de Al $x = 1$ a una temperatura de sinterización de 1050°C . Comparación con las fases (a) Y y (b) M.....	28
Figura 4.6. Difractograma del compuesto BSZAFO con sustitución de Al $x = 1$ a una temperatura de sinterización de 1150°C . Comparación con la fase Y.....	28
Figura 4.7 Ciclos de los compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución, a las tres temperaturas.	31
Figura 4.8. Ciclos de histéresis de los compuestos con Ni según el grado de sustitución, a las tres temperaturas.....	32
Figura 4.9. Ciclos de histéresis de los compuestos con Al según el grado de sustitución, a las tres temperaturas.....	34
Figura 4.10. Ciclos de histéresis de los dos compuestos con sustitución de Al.....	35
Figura 4.11. Imanación de saturación en compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.....	35
Figura 4.12. Imanación remanente en compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.....	36
Figura 4.13. Campo coercitivo en compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.....	36
Figura 4.14. Imanación de saturación en compuestos con sustituciones de Ni según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.....	37
Figura 4.15. Imanación remanente en compuestos con sustituciones de Ni según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.....	37
Figura 4.16. Imanación remanente en compuestos con sustituciones de Ni según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.....	38
Figura 4.17. Ciclo con una forma inusual.....	38

Capítulo 1: Introducción. Magnetismo en la materia

El magnetismo es una propiedad inherente a los materiales, cuyo origen se encuentra en la naturaleza atómica de la materia (Ervens & Wilmesmeier, 2000). Las propiedades magnéticas de la materia tienen su origen en los diferentes momentos angulares atómicos:

- El momento angular orbital de los electrones (L).
- El momento angular de espín de los electrones (S).
- El momento angular total del núcleo, conocido como espín nuclear (I).

Cada uno de estos momentos angulares tiene un **momento dipolar magnético** (también llamado momento magnético) asociado, de forma que el momento magnético total de un átomo aislado (y en ausencia de campo magnético externo) es la combinación de estas tres contribuciones. La contribución nuclear al momento magnético atómico es tres órdenes de magnitud inferior a la contribución electrónica, y se puede despreciar (Ervens & Wilmesmeier, 2000; Spaldin, 2010; Coey, 2010). Por tanto, **el comportamiento magnético macroscópico de la materia se debe esencialmente a los electrones** de sus átomos, es decir, a la combinación de los siguientes momentos magnéticos:

- El momento magnético asociado al momento angular orbital de los electrones (m_l).
- El momento magnético asociado al momento angular de espín de los electrones (m_s).

El **momento dipolar magnético** \vec{m} es una magnitud vectorial que caracteriza a un dipolo magnético y al campo magnético que éste genera. El valor del momento magnético sólo depende de la geometría de la distribución y resulta ser independiente del origen de coordenadas elegido para su cálculo (Coey, 2010). **Es la magnitud elemental del magnetismo en la materia.**

Un momento magnético está directamente relacionado con una densidad de corriente \vec{J} , y se define de forma generalizada según la siguiente expresión (Coey, 2010):

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \int \vec{r} \times \vec{J}(\vec{r}) d^3r \quad (1.1)$$

Se pueden entender así los momentos magnéticos atómicos como la consecuencia de unas ciertas “densidades de corriente atómicas” o “corrientes elementales” debidas a los diferentes momentos angulares atómicos. Según la simetría de estas corrientes elementales, existirán dos tipos de átomos en ausencia de campo magnético externo:

- Átomos magnéticos: poseen momento magnético permanente.
- Átomos no magnéticos: no poseen momento magnético permanente.

Es importante destacar que los momentos magnéticos permanentes de los átomos no pueden ser explicados por medio de la Mecánica Clásica y el Electromagnetismo. Los momentos angulares orbitales y de espín de los electrones se suman de formas regidas por las leyes de la **Mecánica Cuántica**. Es suficiente con destacar que la mayoría de ellos consiguen anularse entre sí, de forma que **sólo unos pocos átomos o iones poseen un momento magnético resultante** (Coey, 2010). Un estudio de los orbitales atómicos más detallados proporciona la siguiente conclusión:

- El momento magnético de un orbital totalmente ocupado es nulo, es decir, **el momento magnético de un átomo se debe a sus orbitales parcialmente ocupados.**

Los pocos átomos o iones con momento magnético permanente pertenecen a los siguientes grupos de la tabla periódica (se indican entre paréntesis los orbitales parcialmente ocupados en cada uno de ellos):

- Metales de transición (orbitales 3d, 4d, etc).
- Lantánidos o tierras raras (orbital 4f).
- Actínidos (orbital 5f).

Pero, además de los momentos angulares de los electrones, existe otra contribución adicional al momento magnético del átomo libre, que aparece cuando se aplica un campo magnético externo H (Spaldin, 2010). Dicho campo externo produce un cambio en el momento angular orbital de los electrones de manera que los átomos que no tenían momento dipolar magnético pasan a tenerlo, y los que lo tenían seguirán presentando carácter dipolar.

Es lógico esperar que los átomos o moléculas, especialmente cuando se encuentran distorsionados por un campo magnético, posean momentos multipolares de orden superior además de su momento dipolar magnético. Sin embargo, el término dominante cuando aplicamos un campo externo es siempre el dipolar, lo que nos lleva a enunciar la siguiente hipótesis:

Hipótesis dipolar: En lo que concierne a sus propiedades magnéticas la materia puede considerarse como un conjunto de dipolos magnéticos.

Es importante destacar que los átomos no se encuentran aislados en la naturaleza, sino que forman parte de la materia. El magnetismo en la materia es un fenómeno mucho más complejo, y no puede tratarse estudiando únicamente los átomos aislados. **Los fenómenos magnéticos de la materia no dependen únicamente de la configuración electrónica de los átomos, sino también de su estructura cristalina, y del acoplamiento resultante entre los electrones del material** (Ervens & Wilmesmeier, 2000).

1.1 Los campos magnéticos en la materia

Para describir los fenómenos magnéticos macroscópicos de la materia se definen los siguientes campos vectoriales:

■ Intensidad de campo magnético

La **intensidad de campo magnético** \vec{H} es un campo vectorial auxiliar que da cuenta únicamente del **campo magnético generado por una densidad de corriente real**. Considerando las ecuaciones de Maxwell en magnetostática, el rotacional de H depende exclusivamente de la densidad de corriente real:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} \quad (1.2)$$

Esta magnitud auxiliar es indispensable en la descripción del comportamiento de los materiales magnéticos. La aplicación de un cierto **campo externo** H a un material tendrá diferentes consecuencias según el comportamiento magnético que tenga dicho material.

■ Imanación o magnetización

A nivel macroscópico, se define la **imanación** \vec{M} de un material como la **densidad de momento magnético por unidad de volumen**:

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} \equiv \left[\frac{\text{A}}{\text{m}} \right] = \left[\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} \right] \quad (1.3)$$

En ocasiones resulta más conveniente trabajar con la **imanación por unidad de masa**, σ , que se define como la imanación del material dividida entre su densidad:

$$\sigma = \frac{M}{\rho} \equiv \left[\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}} \right] = \left[\frac{\text{emu}}{\text{g}} \right] \quad (1.4)$$

La imanación caracteriza la respuesta de un medio ante la aplicación de un campo externo H , de forma que se tiene una dependencia del tipo $M = M(H)$. Se pueden distinguir dos tipos de medios según su imanación en ausencia de campo externo aplicado ($H = 0$):

- Medios con imanación permanente. Son sustancias que ya están imanadas sin campo magnético aplicado. Este tipo de medios se conocen comúnmente como imanes. Se presenta en aquellas situaciones en las que los momentos magnéticos permanentes de los átomos tienden espontáneamente a alinearse entre sí (magnetismo ordenado). En general, su respuesta a la aplicación de un campo externo es muy compleja.
- Medios sin imanación permanente. Sólo presentan imanación cuando están inmersos en un campo magnético externo.

Se define la **susceptibilidad magnética** χ como la relación entre la imanación y el campo magnético externo. Si el material tiene una respuesta lineal ante un campo externo:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.5)$$

La susceptibilidad magnética es en general un tensor de segundo orden (matriz), pues la imanación provocada no tiene que ser necesariamente paralela al campo externo aplicado, que es lo que sucede en los medios anisótropos. En medios isotrópicos, χ es un escalar. La susceptibilidad magnética permite realizar una clasificación sencilla de los materiales según su valor.

■ Campo de inducción magnética

También conocido como densidad de flujo magnético, el **campo de inducción magnética** \vec{B} es una magnitud vectorial que da cuenta del campo magnético “real” o “efectivo” en un material, pues **tiene en cuenta tanto las densidades de corriente reales como la contribución del material magnético**. Viene dado por la siguiente expresión:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.6)$$

donde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{T} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-1}$ es la permeabilidad magnética del vacío. En el vacío, la imanación es nula, pues no hay material que afecte al campo magnético, y los campos \vec{B} y \vec{H} son indistinguibles salvo una constante. El campo \vec{B} en el vacío se denota como \vec{B}_0 :

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$$

1.2 Tipos de comportamientos magnéticos de la materia

El comportamiento magnético de la materia es en general muy variado. Los materiales magnéticos se clasifican según la respuesta que presentan ante la aplicación de un campo externo, y según el orden de sus momentos magnéticos. Existen los siguientes tipos (Krishnan, 2016; Spaldin, 2010; Coey, 2010; Ervens & Wilmesmeier, 2000; Cullity & Graham, 2009):

■ Diamagnetismo.

El diamagnetismo es un fenómeno magnético que ocurre en todos los átomos, incluso en aquellos cuyas capas electrónicas están completamente llenas, es decir, afecta tanto a átomos magnéticos como a no magnéticos. **Toda la materia muestra un cierto grado de diamagnetismo.**

Es un fenómeno tan débil, que tan sólo se consideran materiales diamagnéticos a aquellos cuyos electrones no tienen momento magnético permanente por tener todos los orbitales atómicos completos. En otros materiales, el diamagnetismo se ve eclipsado por interacciones mucho más fuertes, como el ferromagnetismo o el paramagnetismo.

Únicamente es relevante en átomos con capas llenas.

En un material diamagnético, un campo magnético externo induce una **imanación muy débil y en sentido opuesto** al mismo, por lo que **la susceptibilidad magnética es muy pequeña, y negativa** (Figura 1.1), **además de ser independiente de la temperatura.**

Los gases nobles y algunos compuestos orgánicos como el etanol y el benceno (Ervens, 2000) son ejemplos de materiales diamagnéticos.

■ Paramagnetismo.

En el caso de tener un material cuyos átomos **tienen momento magnético permanente** (también llamados medios polares), y que además **apenas interaccionan entre sí**, es cuando aparece el paramagnetismo.

Los momentos magnéticos atómicos son libres de tener cualquier dirección y sentido debido a su desorden térmico. Mediante la aplicación de un campo magnético externo H , estos momentos magnéticos, que inicialmente están desordenados aleatoriamente, se alinean de forma paralela al campo aplicado (Figura 1.2). Este proceso de orientación de los momentos atómicos compite con el desorden térmico (debido a la energía térmica) de los átomos del material. Se induce así una **imanación débil y en el mismo sentido al campo aplicado.**

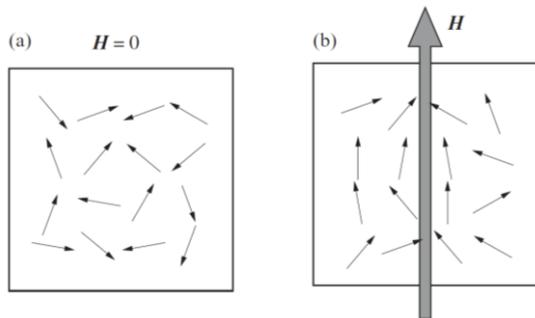


Figura 1.2. Representación del alineamiento de los momentos magnéticos en un material paramagnético (Spaldin, 2010): (a) muestra el desorden en ausencia de campo externo, y (b) muestra la respuesta del medio debida a la aplicación de un campo magnético.

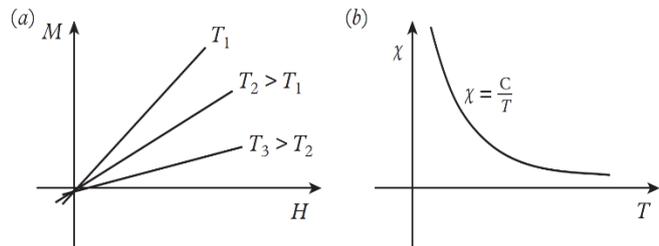


Figura 1.3. (a) Imanación como función del campo aplicado en un material paramagnético. También se muestra la influencia de la temperatura. (b) Susceptibilidad magnética como función de la temperatura: ley de Curie del paramagnetismo. (Krishnan, 2016)

En los materiales paramagnéticos, **la susceptibilidad magnética es positiva** (Figura 1.3), **y depende fuertemente de la temperatura.** Su valor es del orden de $10^{-3} - 10^{-6}$ a temperatura ambiente.

La susceptibilidad magnética en un material paramagnético viene dada por la ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.7)$$

donde C es una constante característica de cada material. Esta ley indica que la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura (Figura 1.3). Así, para un mismo campo externo aplicado, cuanto mayor es la temperatura, menor es la imanación producida en

el medio material. Como ejemplos de sustancias paramagnéticas destacan elementos como el aluminio, potasio, magnesio, sodio, algunos gases como el oxígeno, y todas las sustancias ferromagnéticas y ferrimagnéticas por encima de la temperatura de Curie. En los siguientes apartados se describen las sustancias ferromagnéticas y ferrimagnéticas.

■ Ferromagnetismo.

El ferromagnetismo es un tipo de comportamiento magnético ordenado que se da en materiales cuyos átomos tienen momento magnético permanente. En los materiales ferromagnéticos existe una fuerte interacción de corto alcance entre átomos vecinos que tiende a alinear de forma **paralela** sus momentos magnéticos. Esta fuerza se denomina **interacción de canje** (o de intercambio) magnético, y es de naturaleza cuántica.

Debido a su estructura (red) de momentos magnéticos paralelos, los materiales ferromagnéticos **poseen una imanación espontánea en ausencia de campo magnético aplicado.**

Estos materiales se dividen en regiones más pequeñas, denominadas **dominios magnéticos**, los cuales tienen una imanación uniforme e igual al valor de la imanación de saturación, pero cuya dirección y sentido varía en cada uno de ellos (Figura 1.4). La suma de la imanación de todos los dominios se corresponde con la imanación total del material.

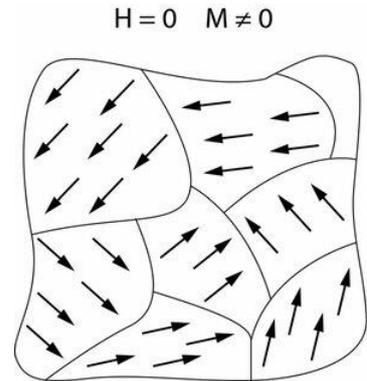


Figura 1.4 Dominios magnéticos en un material ferromagnético. En ausencia de campo externo, el material presenta imanación espontánea.

Los materiales ferromagnéticos no se comportan de la misma forma en todo el rango de temperaturas. A partir de una temperatura crítica, llamada **temperatura de Curie** (T_C), la energía térmica es lo suficientemente grande como para superar a la interacción de canje magnético entre los momentos atómicos. Por encima de T_C se rompe el acoplamiento paralelo entre los momentos magnéticos, y el material pasa a tener un comportamiento paramagnético que sigue una ley del tipo Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad T > T_C \quad (1.8)$$

En la Figura 1.5 se observan las fases ferromagnética y paramagnética de estos materiales:

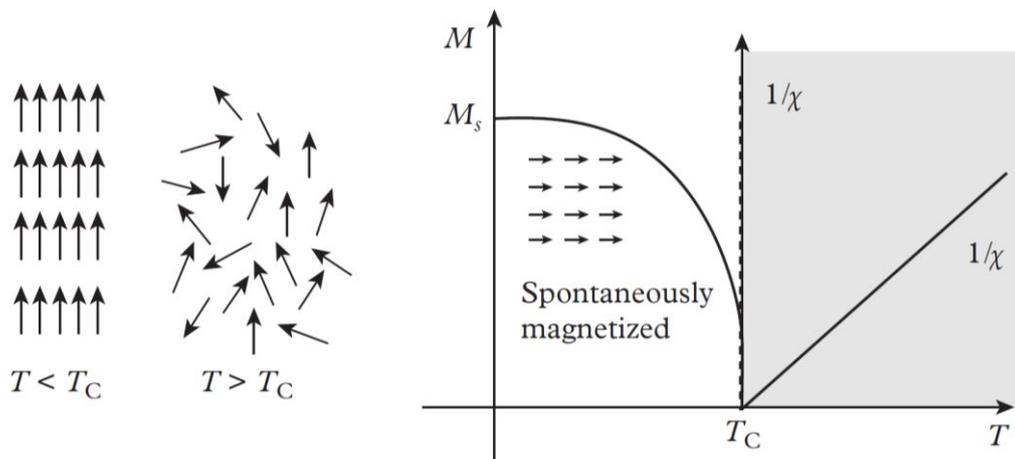


Figura 1.5. Imanación en un ferromagnético en función de la temperatura. Por encima de la temperatura de Curie, el material se comporta como un paramagnético. (Krishnan, 2016)

La respuesta de estos materiales a un campo externo **no es lineal**. La imanación en el material no depende únicamente del campo aplicado, sino también de su historia previa, es decir,

presentan **histéresis**. Si se representa el campo externo aplicado H y la imanación M en estos materiales, se obtienen los denominados **ciclos de histéresis**, representados en la Figura 1.6.

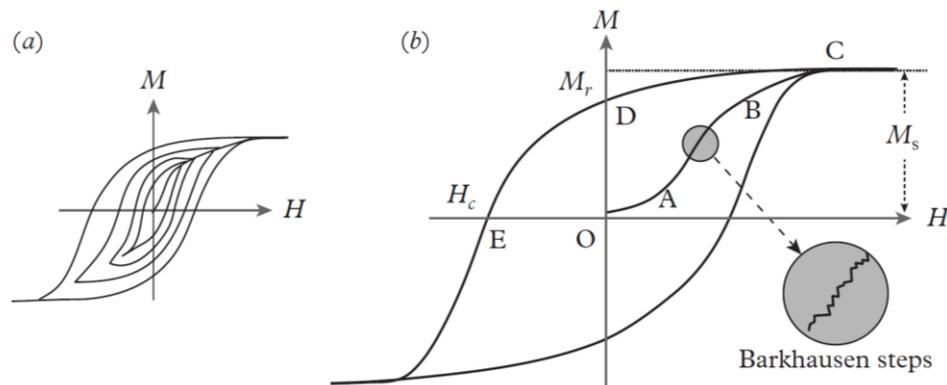


Figura 1.6. (a) Una serie de ciclos menores obtenidos al aumentar el campo máximo aplicado. (b) Un ciclo de histéresis típico de un material ferromagnético que muestra los principales puntos de interés. Se observa en detalle el ruido en la curva de imanación (efecto Barkhausen)

En la Figura 1.6., se parte de un estado desmagnetizado (punto O , $H = M = 0$). En el tramo OA , se empieza a aplicar un campo magnético externo H , el cual modifica de forma reversible la estructura de dominios magnéticos. Si se sigue aumentando el campo aplicado (tramo AB), dicha modificación de la estructura de dominios pasa a ser irreversible. Cuando se aplica un campo magnético lo suficientemente intenso (tramo BC), los momentos magnéticos en todos los dominios rotan y se alinean de forma que el material es totalmente imanado en la dirección del campo externo aplicado. Este valor límite (máximo) de la imanación se denomina **imanación de saturación** (M_s). Después, en el tramo CD se deja de aplicar campo externo progresivamente. La imanación del material no vuelve a ser nula como lo era en el punto O , sino que ahora el material se encuentra imanado en ausencia de campo magnético aplicado. A este valor de la imanación se le denomina **imanación remanente** (M_r).

Aplicando ahora un campo H en sentido contrario (tramo DE), se llega a un punto donde la imanación del material se anula. El campo magnético en este punto se denomina campo coercitivo (H_c). Si se sigue aumentando el campo H en sentido contrario, se vuelve a obtener la imanación de saturación, pero en el otro sentido. Finalmente, es posible cerrar el ciclo de histéresis completo repitiendo el mismo procedimiento.

Los ciclos de histéresis serán determinantes en este trabajo para caracterizar las propiedades magnéticas de los compuestos fabricados. Los materiales magnéticos se pueden clasificar según sus ciclos de histéresis en materiales magnéticos duros y blandos:

- **Materiales magnéticos duros:** son aquellos cuyos ciclos de histéresis son anchos, es decir, su campo coercitivo es grande y cuesta más energía desmagnetizarlos.
- **Materiales magnéticos blandos:** sus ciclos de histéresis son estrechos, es decir, tienen un campo coercitivo pequeño y por lo tanto es más fácil desmagnetizarlos.

■ Antiferromagnetismo.

El antiferromagnetismo es un tipo de comportamiento magnético ordenado que se da en materiales con átomos magnéticos. En ellos existe una fuerte interacción de corto alcance entre átomos vecinos que tiende a alinear de forma **antiparalela** sus momentos magnéticos. Dentro de la red del material existen dos subredes: en una de ellas los momentos magnéticos están alineados en una dirección, mientras que en la otra subred lo hacen en sentido contrario, produciéndose así una **cancelación mutua** (Figura 1.7). Así, los materiales antiferromagnéticos

no presentan imanación espontánea. La aplicación de un campo magnético induce una **imanación débil y positiva en todo el rango de temperaturas.**

Este tipo de materiales poseen una temperatura característica, la temperatura de Néel (T_N), por encima de la cual se rompe el acoplamiento antiparalelo entre los momentos magnéticos, y el material pasa a tener un comportamiento paramagnético. La susceptibilidad magnética de un material antiferromagnético por encima de la temperatura de Néel viene dada por la siguiente expresión:

$$\chi = \frac{C}{T + T_N}, \quad T > T_N \quad (1.9)$$

La susceptibilidad magnética de las sustancias antiferromagnéticas presenta un máximo en T_N .

■ **Ferrimagnetismo.**

Este comportamiento magnético ordenado se observa en materiales (normalmente óxidos) con dos o más especies magnéticas que ocupan posiciones en diferentes subredes y poseen momentos magnéticos diferentes.

Existe una fuerte interacción negativa entre las dos subredes, lo que da lugar a un **acoplamiento antiparalelo.** Sin embargo, a diferencia de los materiales antiferromagnéticos, **los ferrimagnéticos sí presentan una imanación espontánea,** pues el valor de la imanación en cada subred no es igual (Figura 1.7) y **no hay cancelación mutua.**

Al igual que en el ferromagnetismo, al alcanzar la temperatura de Curie el acoplamiento se rompe y el material ferrimagnético pasa a la fase paramagnética. Además, los ferrimagnéticos también presentan **ciclos de histéresis.**

Este trabajo se centra en un tipo concreto de materiales ferrimagnéticos: **las ferritas hexagonales, o hexaferritas,** que se describirán en la siguiente sección.

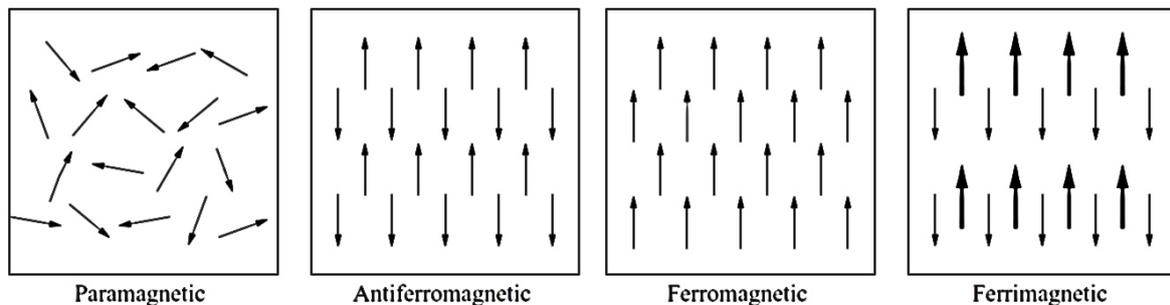


Figura 1.7. Resumen de los diferentes comportamientos magnéticos. Se distingue entre un comportamiento magnético no ordenado (paramagnetismo) y un comportamiento magnético ordenado (ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo). Sólo los ferromagnéticos y ferrimagnéticos presentan imanación espontánea y ciclos de histéresis.

1.3 Ferritas

Los materiales ferrimagnéticos se conocen también con el nombre de ferritas. Las ferritas son óxidos magnéticos cuyo componente magnético básico es el óxido de hierro(III) (Fe_2O_3).

Dentro de las ferritas se pueden destacar tres tipos con alto interés tecnológico: las ferritas espinela, los granates, y las **ferritas hexagonales.** Estas últimas serán el objeto de estudio de este trabajo.

1.3.1 Ferritas hexagonales

Desde su descubrimiento en la década de 1950 ha habido un creciente interés por las ferritas hexagonales, también llamadas **hexaferritas**, que sigue creciendo exponencialmente en la actualidad. Las hexaferritas se han convertido en materiales de gran importancia comercial y tecnológica, y además representan la mayor parte del total de los materiales magnéticos fabricados en todo el mundo. Tienen multitud de aplicaciones, pues además de su uso como imanes permanentes, también pueden emplearse en otras aplicaciones como la grabación magnética, el almacenamiento de datos y como componentes de dispositivos eléctricos, especialmente aquellos que funcionan en frecuencias del orden de los GHz (microondas).

Todas las ferritas hexagonales son materiales ferrimagnéticos, y sus propiedades magnéticas están intrínsecamente ligadas a su estructura cristalina. Todas tienen una anisotropía magnetocristalina, es decir, la imanación inducida tiene una orientación preferente (eje fácil) dentro de la estructura cristalina.

Se llaman precisamente ferritas hexagonales por tener una estructura cristalina hexagonal (Figura 1.8). En las ferritas, los tres ejes del plano hexagonal son iguales, por lo que sólo se necesita un único parámetro para describirlo. Así, sólo se requieren dos parámetros de red para dar las dimensiones del cristal: \mathbf{a} , la anchura del plano hexagonal, y \mathbf{c} , la altura del cristal.

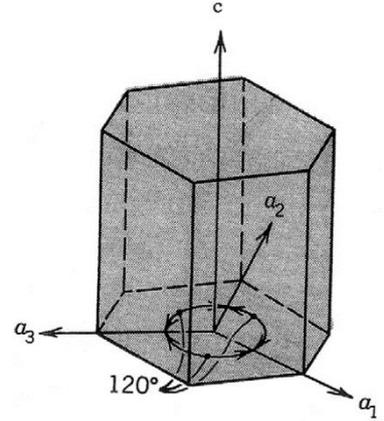


Figura 1.8. Estructura cristalina hexagonal

Su fórmula química nominal es $\text{Ba}_l^{\text{2+}}\text{Me}_m^{\text{2+}}\text{Fe}_{2n}^{\text{3+}}\text{O}_{l+2m+3n}$, donde l , m y n son números enteros (Wohlfarth, 1987). El catión de Ba puede ser sustituido por los elementos químicos Sr y Pb, o por una combinación de los mismos con valencia 2+. A su vez, el catión Me puede tratarse de un metal divalente (Mg, Mn, Fe, Al, Co, Ni, Cu, Zn, etc) o una combinación de iones cuya valencia sea 2+ (Pullar, 2012). Dentro de las hexaferritas, existen diferentes fases o familias, cuyos nombres y composiciones químicas se describen a continuación:

Fase	Fórmula química	Eje de imanación fácil a T ambiente
M	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	c
Z	$\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	c
Y	$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	a
W	$\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	c
X	$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$	c
U	$\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$	c

Tabla 1.1. Diferentes familias de hexaferritas, con su fórmula química y su eje de imanación fácil. (Pullar, 2012)

En la Tabla 1.1 se indican los ejes de imanación fácil de las diferentes fases a temperatura ambiente. Las ferritas hexagonales pueden dividirse en dos grupos principales: las que tienen el eje fácil de magnetización paralelo al eje c (**hexaferritas uniaxiales**), y las que tienen un plano fácil de magnetización en el plano hexagonal (eje a) de la estructura cristalina (**hexaferritas ferroplanas**). También se consideran ferroplanas aquellas ferritas que presentan un cono de magnetización en un ángulo de $0^\circ < \theta < 90^\circ$ respecto del eje c . Es importante notar que hay ciertas excepciones, pues por ejemplo, todas las ferritas cuyo catión metálico sea $\text{Me}_2 = \text{Co}_2$, independientemente de su fase, tienen el eje fácil de imanación en el plano basal hexagonal, o en un cono de magnetización (Pullar, 2012). Además, la anisotropía magnética también cambia con la temperatura (Pullar, 2012).

Las ferritas hexagonales más conocidas son las que contienen bario y cobalto como cationes divalentes, pero también existen muchas variaciones de éstas. La gran ventaja de las hexaferritas es que **admiten un gran número de sustituciones catiónicas**, lo que implica la existencia de una **enorme variedad de compuestos** con propiedades magnéticas diferentes. Gracias a esta gran variedad, es posible fabricar materiales magnéticos a medida para cada situación específica, cubriendo así los requisitos necesarios para una infinidad de aplicaciones. **Las hexaferritas tienen una amplia gama de propiedades magnéticas.**

1.3.2 Estructura de las ferritas hexagonales

La estructura cristalina de las ferritas hexagonales es muy compleja. Para poder describirlas se utiliza un sistema compuesto por tres tipos de bloque (R, S y T), los cuales sirven para representar más fácilmente este tipo de ferritas. La descripción en base a estos bloques tiene la ventaja de que cada uno de ellos tiene características magnéticas discretas que se pueden sumar para obtener la imanación de saturación de la hexaferrita completa (Pullar, 2012).

■ Bloque S

El bloque S consiste en dos unidades con estructura de espinela, y por lo tanto, tiene la fórmula unidad $Me_2Fe_4O_8$. En dicha fórmula, Me denota el catión metálico divalente de la ferrita. Cada bloque S consiste en dos capas de cuatro átomos de oxígeno con tres átomos metálicos entre cada capa, en cuatro posiciones octaédricas (en el centro de un octaedro) donde el catión está rodeado por seis aniones de oxígeno y dos posiciones tetraédricas (en el centro de un tetraedro) donde cuatro aniones de oxígeno rodean al catión (Figura 1.9).

■ Bloque R

El bloque R consiste en tres capas hexagonales compactas de cuatro átomos de oxígeno cada una, pero uno de los átomos de oxígeno en la capa central es reemplazado por un átomo de bario, dando así la fórmula unidad $BaFe_6O_{11}$. El único átomo de bario en el bloque R crea una asimetría en algunos de los sitios del catión, dando como resultado cinco sitios octaédricos, ningún sitio tetraédrico (ya que son empujados a sitios octaédricos por el átomo de bario), y un sitio bipiramidal trigonal en el que el catión está rodeado por cinco aniones de oxígeno, una posición única que sólo se encuentra en el bloque R (Figura 1.9).

■ Bloque T

El bloque T está formado por cuatro capas de oxígeno, con un átomo de bario reemplazando un átomo de oxígeno en cada una de las dos capas centrales. Así, la fórmula unidad del bloque T es $Ba_2Fe_8O_{14}$. Como hay dos átomos de bario en capas adyacentes, tanto el bario como los cationes metálicos son empujados en direcciones opuestas. Esto hace que cada posición bipiramidal trigonal se reduzca a una posición tetraédrica, de forma que en este bloque se tienen dos posiciones tetraédricas y seis octaédricas (Figura 1.9).

Fase	Estructura por bloques
M	SRS*R*
W	SSRS*S*R*
X	3(SRS*S*R*)
Y	3(ST)
Z	STSRS*T*S*R*
U	SRS*R*S*T

Tabla 1.2. Descripción de la celda unidad de las diferentes fases de hexaferritas. En la estructura por bloques descrita, el símbolo * denota una rotación de 180° del bloque alrededor del eje c de la estructura cristalina.

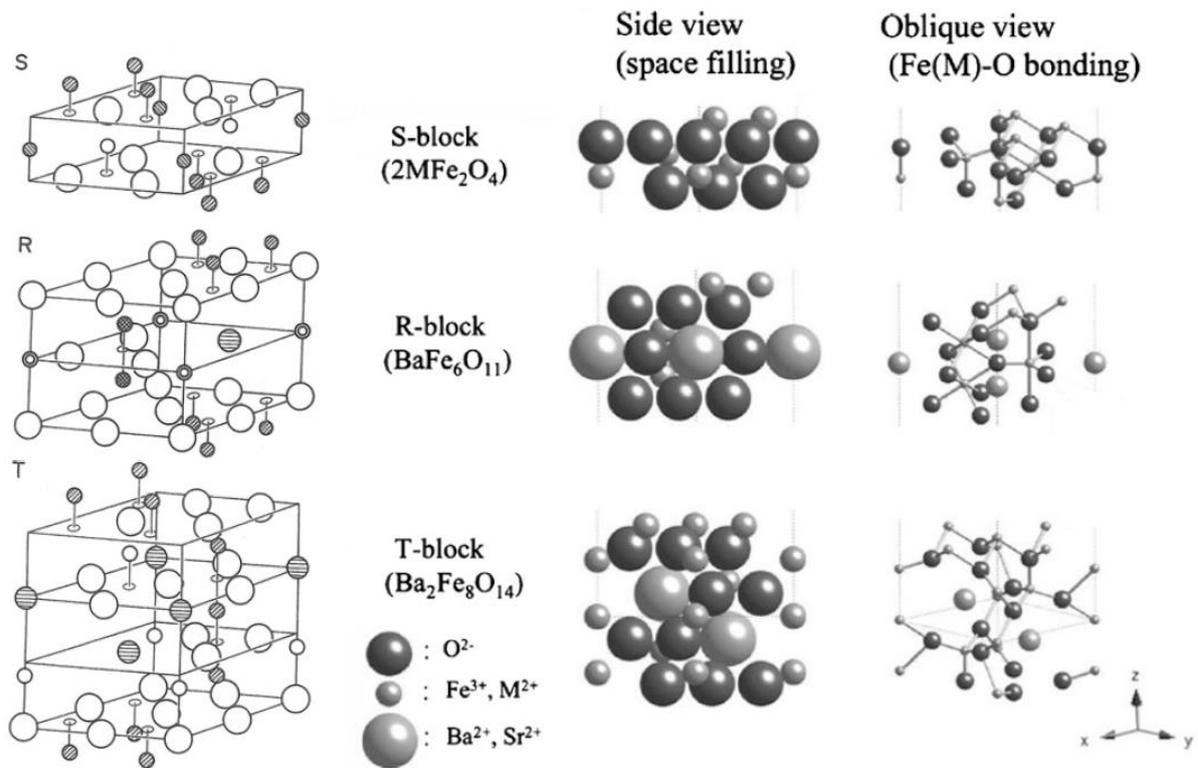


Figura 1.9. Diferentes vistas de los bloques S, R y T empleados para la descripción de las ferritas hexagonales

En la Tabla 1.2 se han detallado las estructuras por bloques de todas las fases de hexaferritas que se han descrito, entre ellas, la estructura de la fase Y, que es en la que se centra este trabajo.

Por último, en la Figura 1.10 se muestra la orientación de los momentos magnéticos de las especies magnéticas situadas en los lugares tetraédricos, octaédricos, y bipiramidal trigonal (en este mismo orden) en los tres tipos de bloque:

Block	Tetrahedral ions (surrounded by 4 oxygen ions)	Octahedral ions (surrounded by 6 oxygen ions)	Ions with fivefold coordination
R	—	3 \uparrow \oplus 2 \downarrow \oplus	1 \uparrow \oplus
S	2 \downarrow \oplus	4 \uparrow \oplus	—
T	2 \downarrow \oplus	4 \uparrow \oplus 2 \downarrow \oplus	—

Figura 1.10. Orientación de los momentos magnéticos en los bloques R, S y T. El bloque R es el único con un sitio bipiramidal trigonal

1.3.3 Ferritas hexagonales de fase Y

Esta familia de ferritas tiene una celda unidad formada únicamente por bloques S y T, dando lugar a una estructura de tres unidades ST. Su fórmula química es $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, que se corresponde con la composición de una unidad ST. Su estructura completa se puede observar en la Figura 1.11.

Este tipo de ferritas son **ferroxplanas a temperatura ambiente**, es decir, **su eje de imación fácil es perpendicular al eje c** (salvo en el caso de hexaferritas de fase Y con $Me = Cu$, cuyo eje fácil es paralelo al eje c , siendo esta otra de las excepciones a la Tabla 1.1). **Son materiales magnéticos blandos, y por lo tanto, sus ciclos de histéresis son estrechos.**

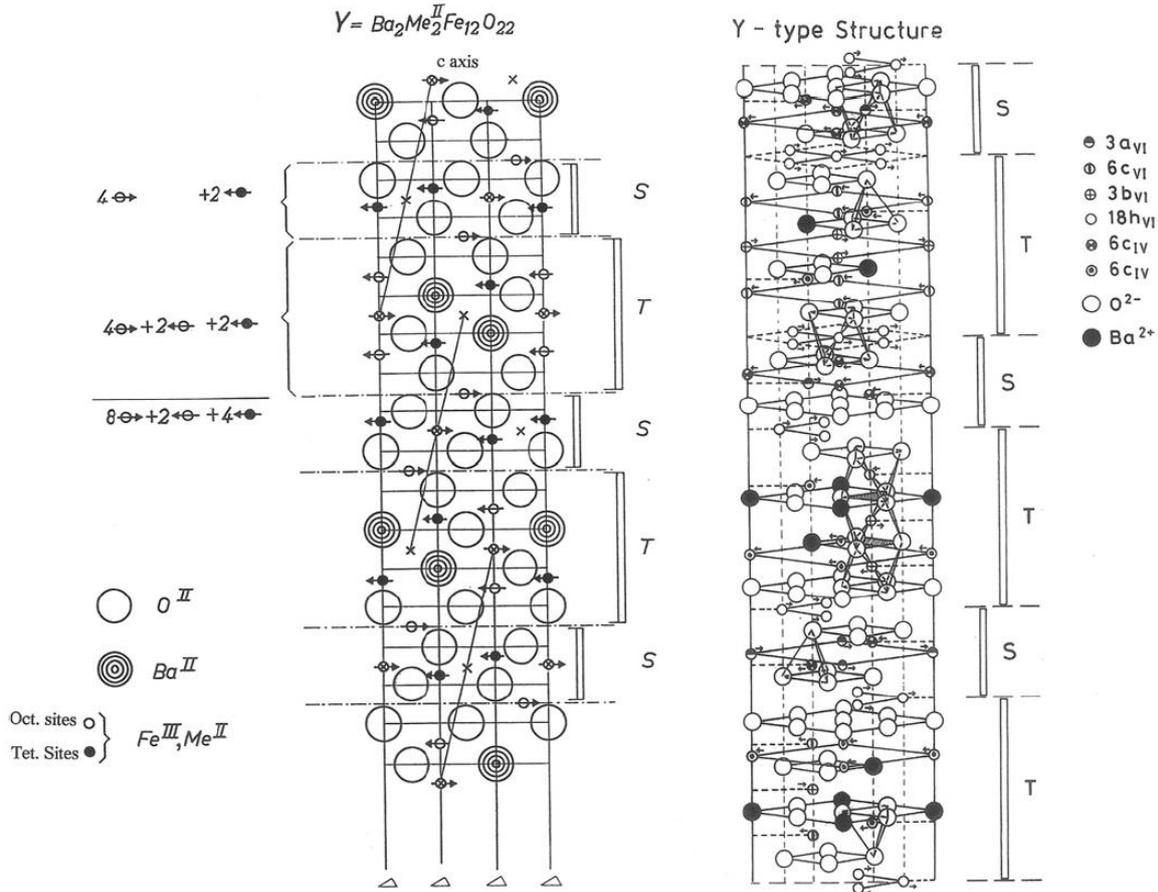


Figura 1.11. Estructura completa de la celda unidad de las hexaferritas de fase Y. Se muestran tanto una vista transversal como otra en perspectiva de la estructura cristalina. Las flechas indican las orientaciones de los momentos magnéticos de los átomos constituyentes, todos ellos perpendiculares al eje c . La celda unidad está formada por la repetición de la estructura ST tres veces. (Pullar, 2012; Wohlfarth, 1982)

1.3.4 Interés tecnológico y aplicaciones

Los imanes permanentes se emplean en multitud de aplicaciones, como por ejemplo en motores, generadores, transformadores, sensores, almacenamiento de datos, comunicaciones, transporte, y muchas otras. Los materiales magnéticos más utilizados son los metales ferromagnéticos y las cerámicas ferrimagnéticas. Dentro de las cerámicas ferrimagnéticas, las más utilizadas con gran diferencia son las ferritas hexagonales. Este tipo de ferritas son extremadamente interesantes a nivel tecnológico y científico por tener un bajo coste de producción y un amplio rango de propiedades magnéticas. Las ferritas hexagonales tienen las siguientes aplicaciones:

- **Imanes permanentes.** Los mejores imanes permanentes del mercado se fabrican utilizando aleaciones de metales de las tierras raras, especialmente neodimio (Nd), pero debido a su creciente escasez y al monopolio desarrollado por China en su mercado (producen aproximadamente el 80% de las tierras raras), el coste de estos imanes ha aumentado hasta un 500% recientemente, y seguirá subiendo en los próximos años (Pullar, 2012). Los imanes permanentes de ferritas duras no tienen tan buenas prestaciones como los de neodimio, pero son **mucho más baratos y fáciles de fabricar**. Los materiales magnéticos de los imanes

permanentes deben ser duros (es decir, con ciclos de histéresis anchos) y resistentes a la desmagnetización. Por lo tanto, deben tener dominios estables, una gran remanencia y una alta coercitividad. Son preferibles los materiales con un ciclo de histéresis ancho y con forma cuadrada, por lo que se necesita más energía para desmagnetizarlos. **Las hexaferritas de fase M son ideales para este tipo de aplicaciones.**

- **Dispositivos eléctricos y de microondas.** En la actualidad existe una constante demanda de **dispositivos de procesamiento de señales** en comunicaciones móviles, radares, satélites, GPS, comunicaciones inalámbricas, etc. Esta demanda hace que se produzca un aumento de la producción de ferritas hexagonales. Algunas de las aplicaciones más importantes son su uso como **antenas, circuladores, aisladores y desfases**. Las frecuencias de especial interés son las utilizadas en el rango de 1 a 100 GHz (microondas). Dependiendo de las aplicaciones, pueden ser necesarias ferritas duras o blandas. Algunas de las propiedades que se les exigen a estas ferritas es que sean buenos aislantes eléctricos y que tengan una permitividad moderada (Pullar, 2012). Las **hexaferritas de fase M** de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) se ha utilizado ampliamente en diversas aplicaciones de dispositivos de microondas durante varias décadas.
- **Aplicaciones magnetoeléctricas y multiferroicas.**

El gran interés de los materiales magnetoeléctricos y multiferroicos radica en la explotación del **acoplamiento entre las propiedades eléctricas y magnéticas**:

- El **efecto magnetoeléctrico** consiste en el acoplamiento entre los campos eléctrico y magnético en determinados tipos de materiales (Fiebig, 2005). Un campo magnético externo induce una polarización eléctrica; del mismo modo que un campo eléctrico externo induce una magnetización en el material (Pullar, 2012).
- Los **materiales multiferroicos** son ferroeléctricos y ferromagnéticos/ferrimagnéticos al mismo tiempo, es decir, tienen orden eléctrico y magnético (Wang, 2013).

Estas interesantes propiedades podrían dar lugar a una amplia gama de dispositivos novedosos para diversas aplicaciones, pero existe un inconveniente, pues el efecto magnetoeléctrico se da en temperaturas muy bajas. Uno de los mayores desafíos actuales es encontrar materiales magnetoeléctricos por encima de la temperatura ambiente y con un acoplamiento muy intenso entre los fenómenos de polarización y de magnetización (Kimura, 2012).

La mayor parte de los estudios de las propiedades magnetoeléctricas están basadas en materiales compuestos (Pullar, 2012), aunque también se han realizado estudios de materiales de fase única con propiedades intrínsecas magnetoeléctricas (Kimura, 2012, Kimura, 2007). En algunas **hexaferritas** y otros nuevos materiales se han observado cambios en la polarización eléctrica debido a la aplicación de un campo magnético externo (efecto magnetoeléctrico) debido a que sus estructuras magnéticas son **no colineales** (Pullar, 2012). Esto es debido a las denominadas estructuras **helimagnéticas** (Blundell, 2001), en las que los momentos magnéticos de los átomos no son colineales con sus vecinos, sino que forman un cierto ángulo dando lugar a **estructuras magnéticas en espiral** (cono de magnetización) (Kimura, 2007).

El estudio de ferritas hexagonales ha dado resultados muy prometedores de polarización inducida por un campo magnético externo. Aunque la mayoría de las ferritas hexagonales tienen un orden ferrimagnético colineal, existen algunas que poseen estructuras magnéticas no colineales (Kimura, 2012). **Las ferritas hexagonales de fase Y con bario y estroncio, $(\text{Ba};\text{Sr})_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, son una de ellas** (Pullar, 2012; Kimura, 2007; Kimura, 2012).

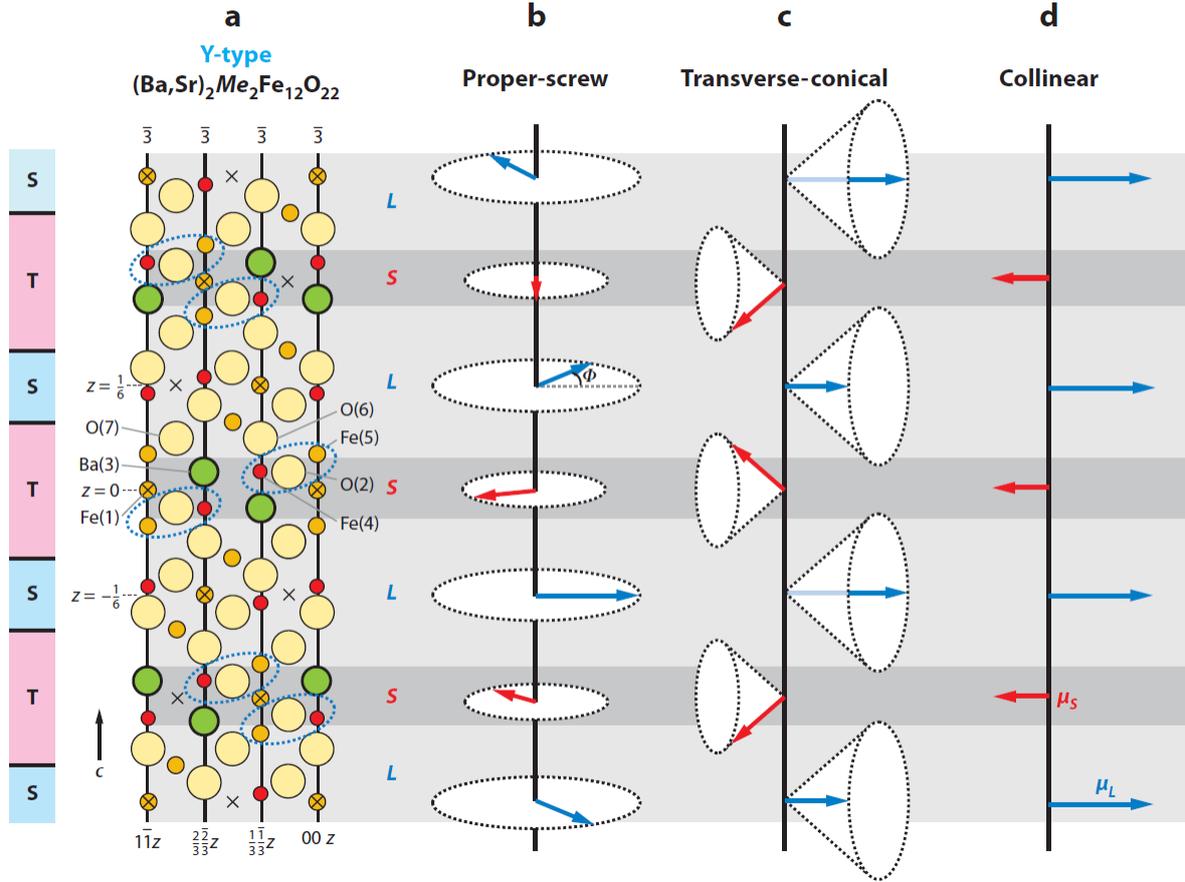


Figura 1.12. Estructuras magnéticas no colineales en hexaferritas de fase Y. (a) Esquema de la fase Y. (b,c,d) Posibles estructuras magnéticas de las hexaferritas magnetoeléctricas de fase Y. En las hexaferritas de fase Y, (b) la estructura magnética con forma de tornillo se puede transformar en (c) la transversal-cónica mediante la aplicación de un campo magnético. Aplicando campos magnéticos superiores, (d) aparece la estructura colineal. Las flechas largas y cortas indican el momento efectivo de los bloques S y T, respectivamente. (Kimura, 2012)

Aplicando un campo magnético externo se producen varias transiciones de estructuras magnéticas en la fase Y (Figura 1.12) a temperatura ambiente, teniendo dos posibles estructuras no colineales (helimagnetismo) y una colineal. Estas transiciones se denominan **transiciones de espín**. Es importante notar que, tal y como se indicó anteriormente, el eje fácil de imanación en la fase Y es perpendicular al eje c del cristal hexagonal. Los bloques S poseen un momento magnético grande (flechas L, “long”), mientras que los bloques T presentan un momento magnético pequeño (flechas S, “short”) (Figura 1.12).

El objetivo de las investigaciones en este tipo de materiales es encontrar un compuesto monofásico que presente transiciones de espín a temperatura ambiente, y que además dichas transiciones se observen en muestras policristalinas.

Capítulo 2: Síntesis de ferritas

La fabricación de diferentes tipos de ferritas hexagonales se lleva investigando desde la década de los años 50 (Pullar, 2012). Consiste en un proceso complejo con varios pasos a realizar. En este capítulo se detalla el proceso completo de la síntesis de las hexaferritas de fase Y.

2.1 Compuestos a fabricar

Las ferritas a fabricar en este trabajo tienen la fórmula química $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Me}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. Se tratan de ferritas hexagonales de fase Y en las que se ha sustituido parte del bario por estroncio, y parte del zinc por otro metal divalente. Esta composición con dicha sustitución de bario por estroncio ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}$) es ideal para encontrar compuestos que presenten transiciones de espín (Pullar, 2012; Mini et al., 2023). **El objetivo de este trabajo es mejorar y ampliar los resultados de trabajos anteriores**, empleando además un proceso de síntesis más fino y complejo (síntesis por autocombustión sol-gel) que en investigaciones previas (Pullar, 2012; Martín, 2016; Suazo, 2021; Carrascal, 2022, Hernández-Gómez et al., 2020; Mini et al., 2023), al mismo tiempo que se estudian diferentes sustituciones del Zn por Co, Ni y Al.

En total se van a fabricar tres familias de hexaferritas según la especie química que corresponda a Me. Además, para cada familia se realizarán diferentes sustituciones según el valor del parámetro x :

Familia	Fórmula química	Valores de x
BSZCFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	0.25, 0.50, 0.75, 1.00
BSZNFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	0.25, 0.50, 0.75, 1.00
BSZAFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Al}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	0.50, 1.00

Tabla 2.1. Ferritas hexagonales fabricadas y caracterizadas en este trabajo.

En total se tienen **10 compuestos químicos diferentes**.

2.2 Método de autocombustión sol-gel

En trabajos anteriores realizados por alumnos (Martín, 2016; Suazo, 2021; Carrascal, 2022) se había empleado el método cerámico para la síntesis de las ferritas, que consiste en partir de diferentes óxidos metálicos que se mezclan y se muelen en morteros hasta obtener mezclas compactas, después se calcinan, se troquelan y se introducen en un horno para su sinterizado.

En este Trabajo de Fin de Máster se emplea una nueva técnica de síntesis: el **método de autocombustión sol-gel** (Pullar, 2012; Soufi et al., 2021). En este caso se parte de diferentes nitratos en lugar de óxidos para fabricar las hexaferritas.

2.2.1 Materiales

- Compuestos: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Vasos de precipitados, varillas agitadoras, medidor de pH digital con termómetro incorporado, agitador magnético con calentador, disolución de amoníaco y balanza de precisión.

2.2.2 Procedimiento experimental

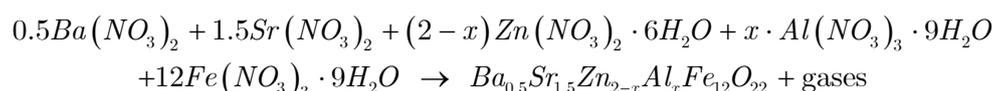
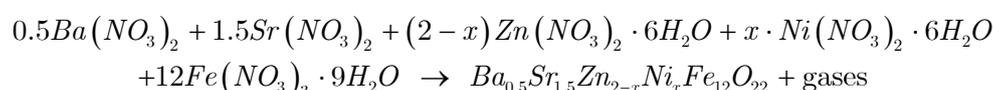
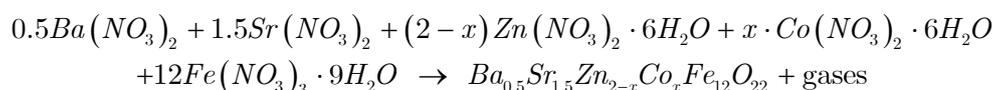
Se desean obtener aproximadamente unos 5 gramos de cada uno de los 10 compuestos a fabricar. Para ello, se deben medir las cantidades necesarias de los nitratos en una balanza. Dichas

cantidades se han obtenido en cada caso realizando cálculos estequiométricos sencillos, detallados en el Apéndice D de este trabajo.

Una vez medidas las cantidades de nitratos en una balanza de precisión, se introducen en un vaso de precipitados grande para posteriormente ser disueltos con agua bidestilada. Cuando todos los compuestos se han disuelto por completo, se añade una disolución de ácido cítrico, compuesto que tendrá el papel de combustible cuando se realice la autocombustión (Bhagwat et al., 2019). La proporción molar empleada entre el ácido cítrico y los moles de especies metálicas en el compuesto es de 1:1. En todos los compuestos se ha disuelto en agua bidestilada una cantidad de aproximadamente 12 g de ácido cítrico (cantidades también calculadas en el Apéndice D). La disolución homogénea se calienta en el agitador magnético a una temperatura constante de unos 90-95°C durante aproximadamente tres horas con una agitación constante para ir evaporando el agua sobrante. Cada 10-15 minutos se utiliza el medidor de pH digital para controlar que el pH de la disolución esté rondando un valor de 7, introduciendo unas gotas de amoníaco en la disolución para corregirlo cuando sea necesario.

Una vez transcurrido el tiempo, el agua de la disolución se habrá evaporado casi por completo, quedando un gel viscoso y espeso en el vaso de precipitados. Si se sigue calentando hasta unos 200 °C, comenzará a producirse una **reacción de autocombustión en el gel**, lo que producirá la formación progresiva de una columna de ceniza que contiene el compuesto deseado. Cuando la autocombustión ha finalizado por completo, se retira el vaso de precipitados del calentador, y posteriormente se pasan las cenizas a un recipiente etiquetado adecuadamente. Así, se obtiene un polvo con el compuesto deseado (unos 5 gramos).

Las reacciones de autocombustión son las siguientes (una para cada familia de ferritas fase Y):



(a)

(b)

(c)



Figura 2.1. Método de autocombustión sol-gel. (a) Calentado y agitación de la disolución, mientras se controlan la temperatura y el pH. (b) Columna de material tras la combustión. (c) Polvo sin sinterizar.

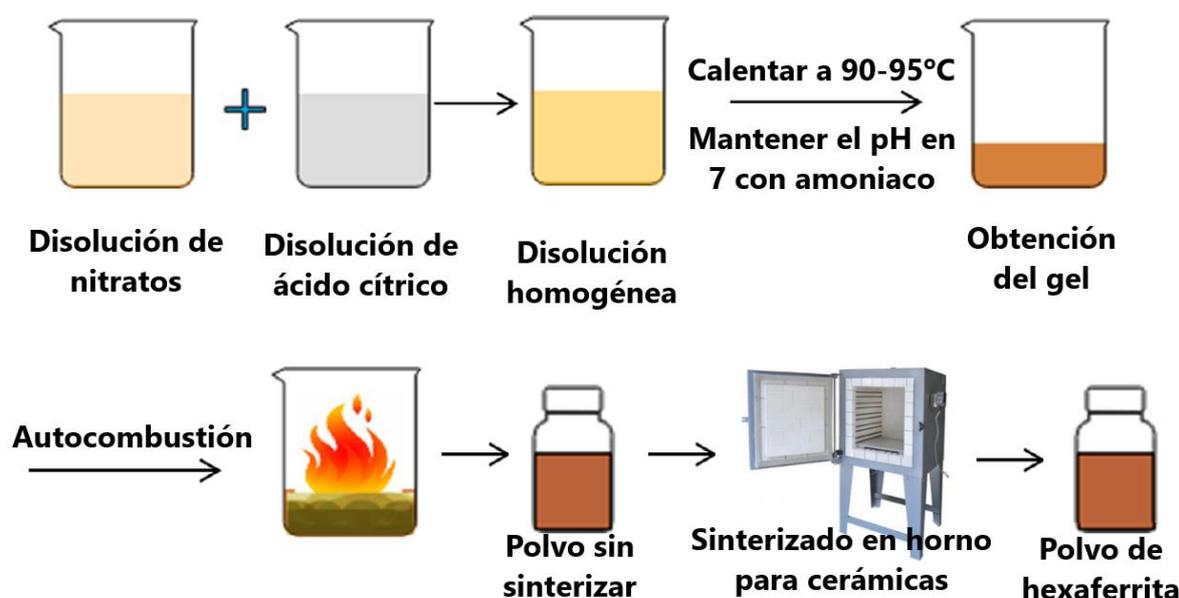


Figura 2.2. Esquema completo del método de autocombustión, con todos los pasos a realizar.

En la Figura 2.1. se han incluido imágenes del proceso de fabricación de los compuestos. En la Figura 2.2 se ha representado el proceso completo mediante un sencillo esquema.

A continuación se realiza un cálculo estequiométrico de ejemplo con uno de los 10 compuestos para obtener las masas a medir de cada uno de los reactivos:

■ **BSZCFO [Co $x = 0.25$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$**

En este caso se desean fabricar 5 g del compuesto $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ a partir de los siguientes compuestos precursores (se incluye también el combustible para la reacción):

Compuesto	Fórmula química	Masa molar (g/mol)
Nitrato de bario	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261.34
Nitrato de estroncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211.63
Nitrato de cinc hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.49
Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.04
Nitrato de hierro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	403.95
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$	210.16

Tabla 2.2. Masas molares de los compuestos empleados en el ejemplo.

Las masas molares de los elementos químicos implicados son las siguientes:

Elemento	Símbolo	Masa molar (g/mol)
Bario	Ba	137.327
Estroncio	Sr	87.621
Cinc	Zn	65.382
Cobalto	Co	58.933
Hierro	Fe	55.845
Oxígeno	O	15.999

Tabla 2.3. Masas molares de los elementos implicados.

En las reacciones de autocombustión se utiliza ácido cítrico como combustible. La proporción molar empleada entre el ácido cítrico y los moles de especies metálicas en el compuesto es de 1:1, es decir, por cada mol de sustancia fabricada se necesitan 16 moles (2+2+12) de ácido cítrico como combustible.

En primer lugar se calcula la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1.75 \cdot M(\text{Zn}) + 0.25 \cdot M(\text{Co}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1.75 \cdot 65.382 + 0.25 \cdot 58.9332 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1351.36125 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Una vez calculada, se procede a la obtención de las masas de los reactivos y de ácido cítrico mediante el empleo de diferentes factores de conversión:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4835 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.1745 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.75 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.9262 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.25 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{291.04 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{0.2692 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{17.9352 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.4402 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

De esta forma se han calculado finalmente todas las cantidades necesarias.

Los cálculos para el resto de los compuestos se encuentran en el Apéndice D de este trabajo.

2.3 Troquelado

Tras obtener el polvo de los compuestos deseados, se procede a su posterior troquelado y compactación. En este proceso se utiliza una prensa y un troquel (Figura 2.3) para compactar el polvo, reducir el tamaño de grano de este, y darle la forma deseada con diferentes moldes.

A partir de los 5 gramos de cada uno de los 10 compuestos obtenidos mediante la autocombustión se han de obtener tres subproductos:

- Una muestra de **ferrita en polvo** (0.4 g de polvo) para su posterior análisis mediante difracción de rayos X, y la medida de sus ciclos de histéresis.
- Una **pieza compacta con forma cilíndrica** (0.8 g de polvo), con la que se realizarán medidas de susceptibilidad magnética transversal en futuros trabajos del grupo de investigación.
- Una **pieza compacta con forma de pastilla** (0.4 g de polvo), fabricada para realizar medidas eléctricas en las hexaferritas fabricadas en trabajos futuros del grupo de investigación.

Las piezas compactas (cilindro y pastilla) necesitan una prensa hidráulica y un molde para su compactación y moldeado. En primer lugar se coloca el polvo precursor en una placa de Petri, y sobre el mismo, se añaden unas 8-10 gotas de agua bidestilada, que servirá como aglutinante para poder prensar posteriormente el polvo. Una vez humedecido ligeramente el material, se introduce cuidadosamente en el troquel con la forma deseada, utilizando unos pequeños tapones de papel en la parte superior e inferior del troquel para facilitar la posterior extracción de la pieza e intentar evitar su rotura.

Con una prensa hidráulica (de aceite) se aplica una presión de 10000 kg/cm^2 durante unos 5 minutos sobre la muestra, y posteriormente se retira del molde con cuidado, pues son piezas muy frágiles.

Para cada compuesto se han de obtener tres piezas cilíndricas, y tres piezas con forma de pastilla, pues el último paso de la fabricación de las hexaferritas consistirá en una sinterización a tres temperaturas diferentes, como se verá en la siguiente sección. Así, en este trabajo se han fabricado en total 30 piezas cilíndricas (Figura 2.3) y 30 pastillas de ferritas hexagonales.



Figura 2.3. (Izquierda) Piezas compactas con forma de cilindro. (Derecha) Prensa y moldes empleados

2.4 Sinterización de muestras

La sinterización consiste en un tratamiento térmico controlado utilizado para la fabricación de la mayoría de los componentes cerámicos. Este es el último proceso dentro de la fabricación de las hexaferritas, en el que se obtienen finalmente estos materiales cerámicos ferrimagnéticos.

En un proceso típico de sinterización, se calienta el material (polvos, cilindros y pastillas) a una temperatura entre un 50 y un 80 % de su temperatura de fusión. Esta temperatura se mantiene constante durante 4 horas, y posteriormente se dejan enfriar los productos finales en el mismo horno hasta que vuelvan a encontrarse a temperatura ambiente. La resistencia mecánica de las piezas sin sinterizar es baja debido al bajo nivel de interconexión entre sus partículas y una elevada porosidad. Una vez finalizada la sinterización, el material experimenta una contracción debido a una reducción en su porosidad, lo que hace incrementar mucho su resistencia mecánica. Además, es común observar un cambio de color en los materiales tras su sinterizado, pasando de un color negro a un gris brillante (Figura 2.5.a).

Como se ha comentado anteriormente en el trabajo, las hexaferritas se han investigado desde los años 50 hasta la actualidad, y su fabricación es un proceso complejo. En la Figura 2.4 se observan las temperaturas necesarias para obtener las diferentes fases de las hexaferritas (Pullar, 2012) si se emplea el método cerámico. Además, las diferentes fases se superponen entre sí, lo que da lugar en ocasiones a la obtención de hexaferritas de fases mixtas.

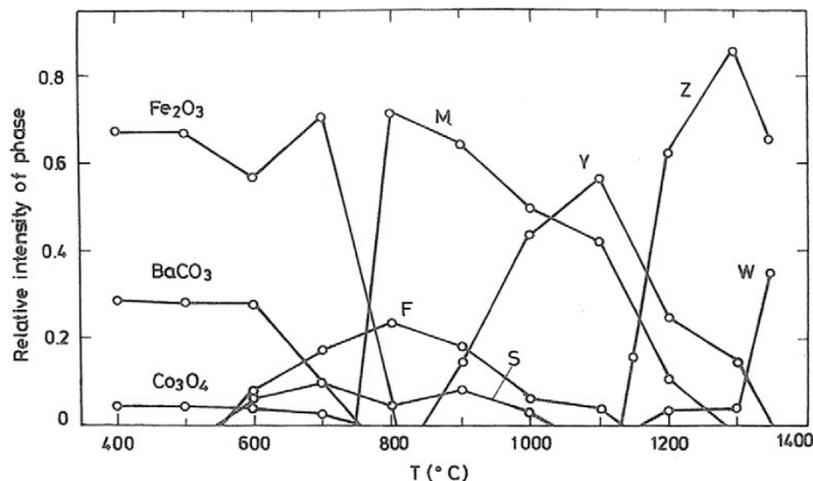


Figura 2.4. Rangos de temperaturas de formación y estabilidad de las diferentes fases de ferritas hexagonales utilizando el método cerámico.

La Figura 2.4 no es válida para una síntesis con el método de autocombustión sol-gel, pero puede servir como una primera aproximación a las fases de hexaferrita que se desean obtener. En base a esta figura y a trabajos anteriores, se tiene un buen punto de partida sobre las temperaturas de sinterización que deberán utilizarse.

En nuestro caso deseamos obtener hexaferritas de fase *Y*, y para ello se van a sinterizar los materiales a tres temperaturas diferentes:

- 1050°C: A esta temperatura podemos esperar una cierta coexistencia de fases *M* e *Y*.
- 1150°C: A esta temperatura esperamos una fase *Y* pura.
- 1200°C: A esta temperatura podemos esperar una cierta coexistencia de fases *Y* y *Z*.

En todas estas temperaturas se espera obtener una fase *Y* predominante frente a las fases *M* y *Z*. Esto se comprobará estudiando posteriormente los diagramas de difracción de rayos X de

las muestras y la forma de sus ciclos de histéresis. **Lo interesante es obtener compuestos monofásicos de la fase Y.**

Este proceso de sinterización se lleva a cabo en atmósfera de aire. Tras calentar las muestras a las temperaturas indicadas durante 4 horas, dejamos enfriar las muestras lentamente. Los polvos obtenidos para su posterior análisis se vuelven a moler con el mortero.

Una vez obtenidos todos los productos finales, se procede a su posterior etiquetado, indicando en cada caso el compuesto y la temperatura de sinterización (Figura 2.5.b).

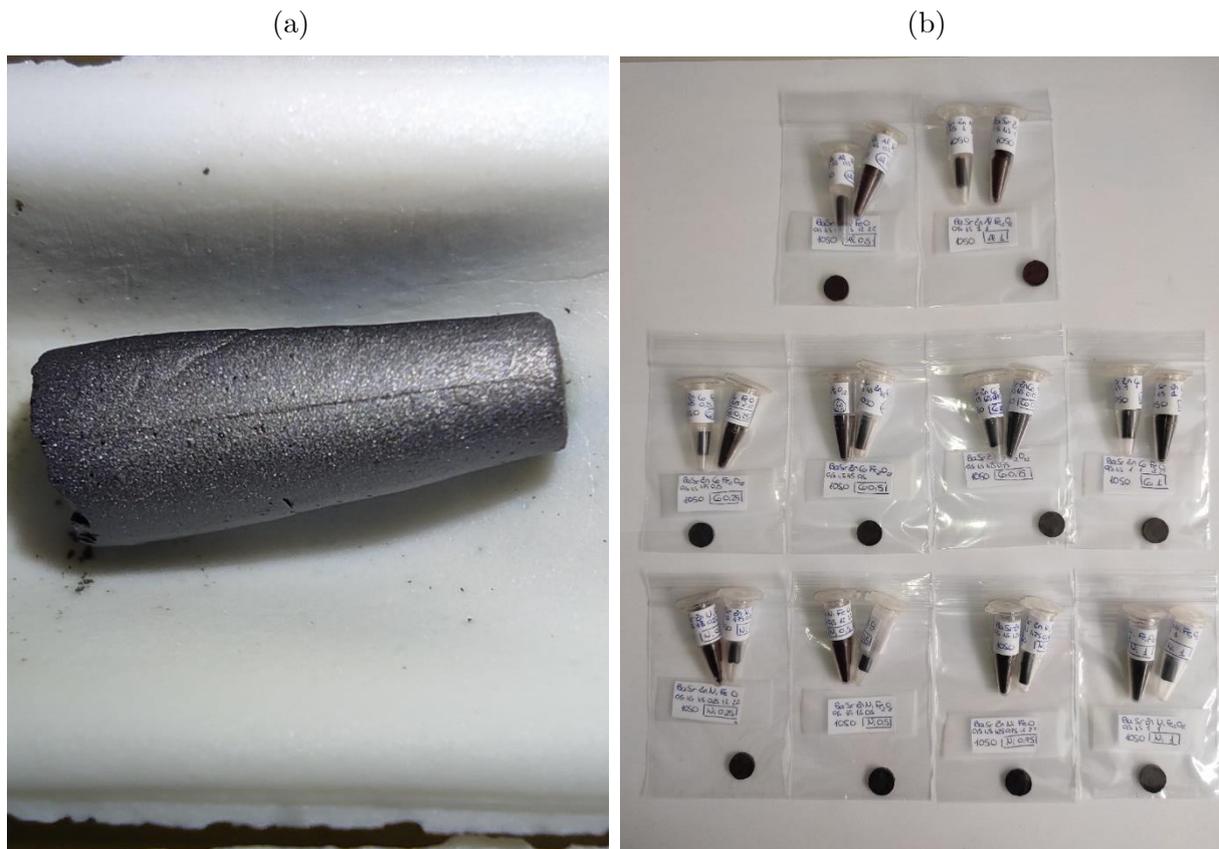


Figura 2.5. (a) Cilindro tras la sinterización. (b) Conjunto de muestras sinterizadas a 1050°C, etiquetadas y almacenadas.

Capítulo 3: Técnicas de caracterización de ferritas

Una vez fabricadas las hexaferritas, se procederá a su caracterización mediante el empleo de dos técnicas diferentes: la difracción de rayos X y la medida de los ciclos de histéresis de las muestras. Con la difracción de rayos X se comprobará la fase a la que pertenecen las ferritas, y mediante el estudio de sus ciclos de histéresis, se obtendrán sus propiedades magnéticas.

3.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica experimental que permite estudiar la estructura cristalina de un material. La técnica emplea radiación electromagnética de alta energía (rayos X), con una longitud de onda del orden del radio atómico, es decir, de $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$. Cuando la longitud de onda de la radiación empleada es comparable a los parámetros de red de un cristal, los haces de radiación incidente son difractados. **La difracción depende de la estructura cristalina del sólido y de la longitud de onda empleada** (Kittel, 2004).

Tras su difracción, el haz emergente de rayos X contiene información acerca de la posición y el tipo de átomos con los que se ha encontrado en su camino. Las estructuras cristalinas, gracias a su periodicidad, dispersan elásticamente los haces de rayos X en determinadas direcciones y los amplifican por **interferencia constructiva**, dando lugar así a un **patrón de difracción**.

Este tipo de difracción tiene su origen en la dispersión elástica del haz de rayos X debido a la presencia de los átomos del cristal. En este tipo de interacción, los electrones de los átomos del material desvían la radiación incidente, que toman exactamente la misma trayectoria que un rayo de luz visible reflejado en un espejo. El electrón y los rayos X conservan su energía durante todo el proceso.

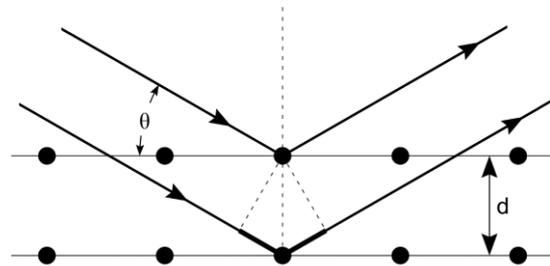


Figura 3.1. Difracción de rayos X en dos planos cristalográficos consecutivos

La **ley de Bragg** permite estudiar las diferentes direcciones en las que la difracción de rayos X produce interferencias constructivas en materiales con una estructura atómica periódica. La diferencia de camino óptico para los rayos reflejados desde dos planos cristalográficos consecutivos es de $2d \sin \theta$, donde θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano cristalográfico (Figura 3.1). La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de camino óptico es un número entero de veces la longitud de onda del material. La ley de Bragg expresa esta condición de interferencia constructiva:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda empleada y d_{hkl} es la distancia entre dos planos paralelos consecutivos pertenecientes a la misma familia de planos cristalográficos. En un cristal periódico existen distintas familias de planos cristalográficos que son paralelos entre sí y están equiespaciados. Una familia de planos se define unívocamente mediante un conjunto de tres números, $\{hkl\}$, llamados índices de Miller.

Para una **red hexagonal**, como en las hexaferritas, la distancia interplanar d_{hkl} se relaciona con los índices de Miller según la siguiente expresión (Suryanarayana & Norton, 2013):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

donde a y c son los parámetros de red.

En la Figura 3.2 se muestra un difractor, instrumento para determinar los patrones de difracción. Las diferentes partes del dispositivo mostradas en dicha figura son las siguientes:

1. Fuente de rayos X y colimador
2. Muestra a analizar.
3. Contador. Mide la intensidad de la radiación resultante.

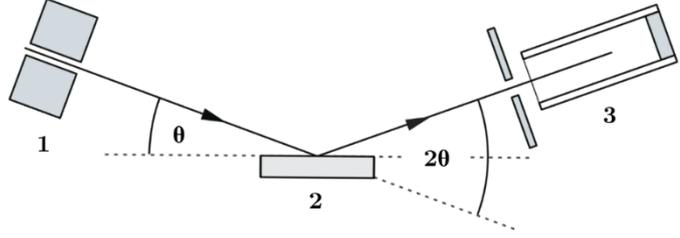


Figura 3.2. Esquema de un difractor de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con el difractor “Bruker Discover D8” del Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, y empleando radiación Cu-K α_1 ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) y Cu-K α_2 ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$), que en conjunto se considera monocromática con una longitud de onda media $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Los datos de intensidad se recogieron mediante un conteo por pasos (el ángulo de la muestra varía a un ritmo de $0,02^\circ/\text{s}$) en el intervalo $15^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Esta misma técnica se ha empleado en investigaciones previas realizadas por el Grupo de Materiales Magnéticos de la Universidad de Valladolid (Hernández-Gómez et al., 2020).

3.2 Ciclos de histéresis

Los ciclos de histéresis magnética se han obtenido con un montaje experimental desarrollado en el laboratorio del GIR de Materiales Magnéticos de la Universidad de Valladolid. Dicho montaje se ha empleado en trabajos anteriores de caracterización de ferritas hexagonales por alumnos del Grado en Física (Martín, 2016; Suazo, 2021; Carrascal, 2022), así como en medidas realizadas por el propio grupo de investigación (Hernández-Gómez et al., 2013).

Se trata de un sistema basado en la inducción de voltajes (f.e.m.) en dos bobinas idénticas (las bobinas secundarias): una de ellas contiene en su interior la muestra en polvo, y la otra está vacía. Mediante otro par de bobinas idénticas más grandes (las bobinas primarias), se genera un campo magnético alterno de 10 Hz con una amplitud de hasta 5.3 kOe. El flujo magnético se conduce hacia las bobinas secundarias con la ayuda de un circuito ferromagnético cerrado.

Los voltajes inducidos en las bobinas secundarias se envían a un ordenador con la ayuda del sistema de adquisición de datos “Agilent U2542A”. Los ciclos de histéresis magnética $M - H$ se calculan en el programa de control creado por los miembros del Grupo de Materiales Magnéticos con el software “Agilent VEE”, que funciona como un instrumento virtual que procesa los datos recogidos.

Con este equipo de medida podemos realizar una **medición rápida y precisa de los ciclos de histéresis de las ferritas hexagonales a temperatura ambiente.**

El equipo experimental (Figura 3.3) empleado consta de los siguientes elementos:

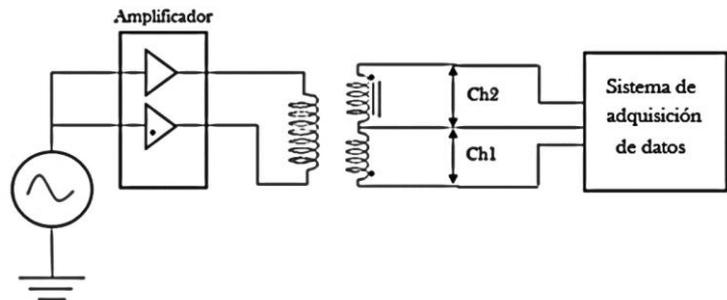


Figura 3.3. Equipo para la medida de los ciclos de histéresis

- Generador de ondas “Agilent 33220A”.
- Amplificador de señal “Crest Audio CA6”.
- Sistema de adquisición de datos “Agilent U2542A”.
- Cuatro bobinas, iguales dos a dos. Las dos bobinas de menor tamaño se caracterizan por tener un compartimento en su interior, de volumen $V = 0.16384 \text{ cm}^3$, en el que se introducirán las hexaferritas fabricadas (en polvo). Distinguimos entre el bobinado primario (las dos de mayor tamaño) y el secundario (las dos de menor tamaño).
- Ordenador para el tratamiento de los datos con el software “Agilent VEE”.

En primer lugar se genera una señal sinusoidal **con una frecuencia de 10 Hz y una amplitud de 400 mV** con el generador de ondas. Dicha señal se lleva a los dos canales del amplificador, de forma que se obtienen dos nuevas señales que alimentarán las dos bobinas primarias, generando así un campo magnético alterno. Las líneas de campo magnético entre las dos bobinas se conectan mediante un núcleo ferromagnético, en cuyo interior se encuentran las dos bobinas secundarias, una de ellas con la muestra en su interior.

El campo magnético alterno induce una fuerza electromotriz (f.e.m.) en cada una de las bobinas secundarias, que son recogidas por el sistema de adquisición de datos “Agilent U2542A”, el cual envía esa información a un ordenador a través de dos canales para el posterior cálculo de los ciclos de histéresis. El canal 1 recoge la f.e.m. de la bobina vacía, mientras que el canal 2 hace lo propio con la bobina que contiene la muestra a analizar.

En un ordenador se procesa dicha información mediante la simulación de **filtros pasa-baja** representados en la Figura 3.4, en el cual se seleccionan los valores adecuados de los parámetros R y C . Los filtros pasa-baja funcionan de tal forma que, a frecuencias inferiores a la frecuencia de corte f_c propia del circuito, la señal pasa sin pérdida de amplitud.

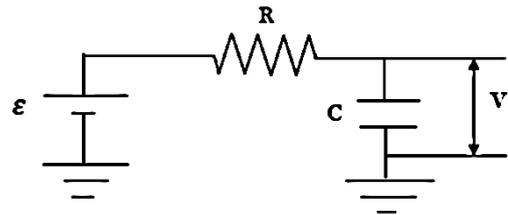


Figura 3.4. Circuito de un filtro pasa-baja

Sin embargo, a frecuencias muy superiores a la frecuencia de corte, $f \gg f_c$, un filtro pasa-baja funciona como un **circuito integrador**, de forma que la tensión V que cae en el condensador es proporcional a la integral de la señal de entrada, que en este caso es la f.e.m. inducida ε en cada bobina secundaria.

A altas frecuencias ($f \gg f_c$), el voltaje en el condensador es muy pequeño. Aplicando teoría de circuitos en la Figura 3.4, se tiene lo siguiente:

$$\varepsilon = iR + V = iR + \frac{1}{C} \int idt \approx iR \quad \rightarrow \quad i \approx \frac{\varepsilon}{R} \quad (3.3)$$

donde i es la intensidad de corriente. Si calculamos ahora el voltaje que cae en el condensador:

$$V = \frac{1}{C} \int idt = \frac{1}{RC} \int \varepsilon dt \quad (3.4)$$

Para cada una de las dos bobinas secundarias, la fuerza electromotriz inducida ε (f.e.m.) viene dada por la ley de Faraday según la siguiente expresión:

$$|\varepsilon| = N \frac{d\phi_m}{dt} \quad (3.5)$$

donde N es el número de espiras de la bobina secundaria, y $\phi_m = BS$ es el flujo magnético que atraviesa la bobina.

Ahora, la tensión que cae en el condensador del circuito es calculada por el ordenador según la expresión correspondiente al circuito integrador obtenida en (3.4):

$$V = \frac{1}{RC} \int \varepsilon dt = \frac{N\phi_m}{RC} = \frac{NS}{RC} B = kB \quad (3.6)$$

En (3.6), S es la sección de la bobina, y k es una constante que engloba los parámetros N , R , C y S para ambas tensiones inducidas, pues su procesamiento es idéntico. Distinguiamos ahora dos casos diferentes: la bobina vacía y la bobina contenedora del material:

■ Bobina secundaria vacía (canal 1)

En este caso no hay ningún material en el interior de la bobina. Se considera un campo magnético en el vacío, de forma que $B = B_0 = \mu_0 H$, y como consecuencia se tiene lo siguiente:

$$V_1 = kB_0 = k\mu_0 H \quad \rightarrow \quad \boxed{\mu_0 H = \frac{V_1}{k}} \quad (3.7)$$

Así, la bobina vacía (canal 1) proporciona el valor del campo magnético H generado por las bobinas primarias.

■ Bobina secundaria con el material (canal 2)

Ahora hay un material en el interior de la bobina, que tendrá su correspondiente imanación que afectará al campo magnético en su interior. En este caso el campo magnético viene dado por la expresión (1.6), es decir, $B = \mu_0 (H + M)$. Repitiendo los mismos cálculos:

$$V_2 = kB = k\mu_0 (H + M) = V_1 + k_0\mu_0 M \quad \rightarrow \quad \boxed{\mu_0 M = \frac{V_2 - V_1}{k}} \quad (3.8)$$

De esta forma, la información de ambos canales proporciona el valor de la imanación M del material, y se puede proceder a la representación de los ciclos de histéresis.

El mismo programa diseñado por el Grupo de Materiales Magnéticos proporciona directamente tras la medida un archivo de texto plano cuya primera columna son los valores de $\mu_0 H$, y la segunda los de $\mu_0 M$, ambos dados en teslas.

Es importante además tener en cuenta que la señal del generador no debe sobrepasar en ningún momento una amplitud de 600 mV en el caso de señales de 10 Hz, pues se perdería la linealidad del amplificador y las medidas no serían correctas. Como en nuestro caso la amplitud de la señal es de 400 mV, no tendremos dicho problema.

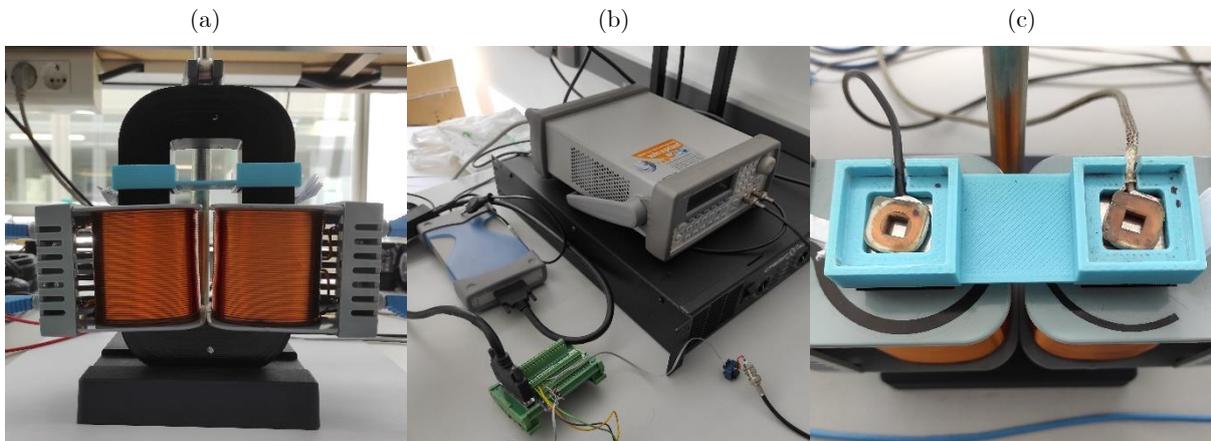


Figura 3.5. Montaje experimental en el laboratorio. (a) Bobinas primarias y núcleo ferromagnético. (b) Sistema de adquisición de datos, generador de ondas, y amplificador. (c) Bobinas secundarias con sus respectivos compartimentos. Una de ellas permanece vacía, mientras que en la otra se coloca la hexaferrita en polvo.

Capítulo 4: Resultados experimentales

En este último capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de las diferentes hexaferritas preparadas. En primer lugar se presentan los resultados de la difracción de rayos X, y posteriormente se analizan los ciclos de histéresis obtenidos.

4.1 Resultados de la difracción de rayos X

Debido al gran número de muestras de hexferritas fabricadas (30), se han obtenido los diagramas de difracción de rayos X únicamente de nueve de ellas:

Familia	Compuesto	Grado de sustitución x	Temperatura de sinterización
BSZCFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Co: $x = 0.25$	1050°C
BSZCFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Co: $x = 0.25$	1150°C
BSZCFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Co: $x = 0.25$	1200°C
BSZCFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Co: $x = 0.50$	1150°C
BSZCFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Co: $x = 1.00$	1150°C
BSZNFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Ni: $x = 0.25$	1150°C
BSZAFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Al: $x = 0.50$	1150°C
BSZAFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Al: $x = 1.00$	1050°C
BSZAFO	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Al: $x = 1.00$	1150°C

Tabla 4.1. Muestras de hexaferritas analizadas mediante difracción de rayos X

Al tratarse de muestras policristalinas, es de esperar que existan otras fases o compuestos en ellas. Por ello, se presentan en el Apéndice B los patrones de difracción estándares del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) con los que pueden compararse las muestras.

A pesar de que pueden encontrarse otros compuestos en las muestras, el estudio de los diagramas de difracción se va a centrar únicamente en el estudio de las fases de ferritas hexagonales presentes, comparándolos principalmente con la fase Y. El patrón de difracción de la fase Y del ICDD está representado en la Figura 4.1.

A la hora de comparar las muestras fabricadas con el patrón de la fase Y, se analizan los picos más representativos y sus intensidades. Los picos más característicos de la fase Y son los siguientes: 30.552°, 31.987°, 35.848°, **41.222°**, **49.113°**, **50.658°**, **63.599°**

Los picos de la fase Y marcados en negrita indican aquellos que facilitan notablemente la identificación de las muestras como una fase Y, pues se encuentran en intervalos de ángulos en los que las fases M y Z no presentan picos representativos, y si lo hacen, son de mucha menor intensidad y por lo tanto fácilmente identificables.

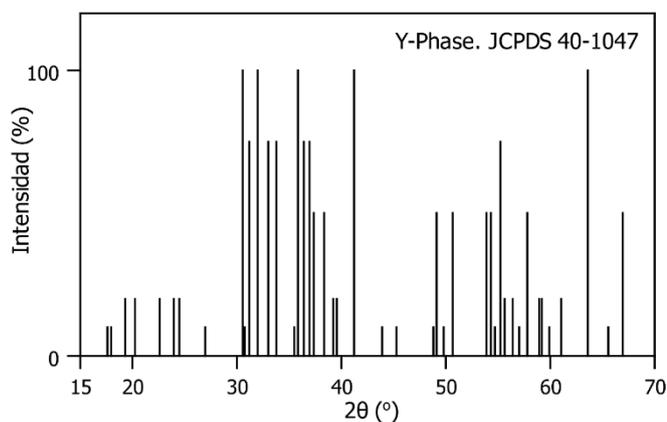


Figura 4.1. Patrón estándar de la fase Y.

4.1.1 Difractogramas de rayos X

En la Figura 4.2 se representan los difractogramas obtenidos para el compuesto con una sustitución de Co 0.25 ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) a las tres temperaturas de sinterización. En la parte inferior de la figura se muestran los patrones de difracción de las fases Y, M y Z.

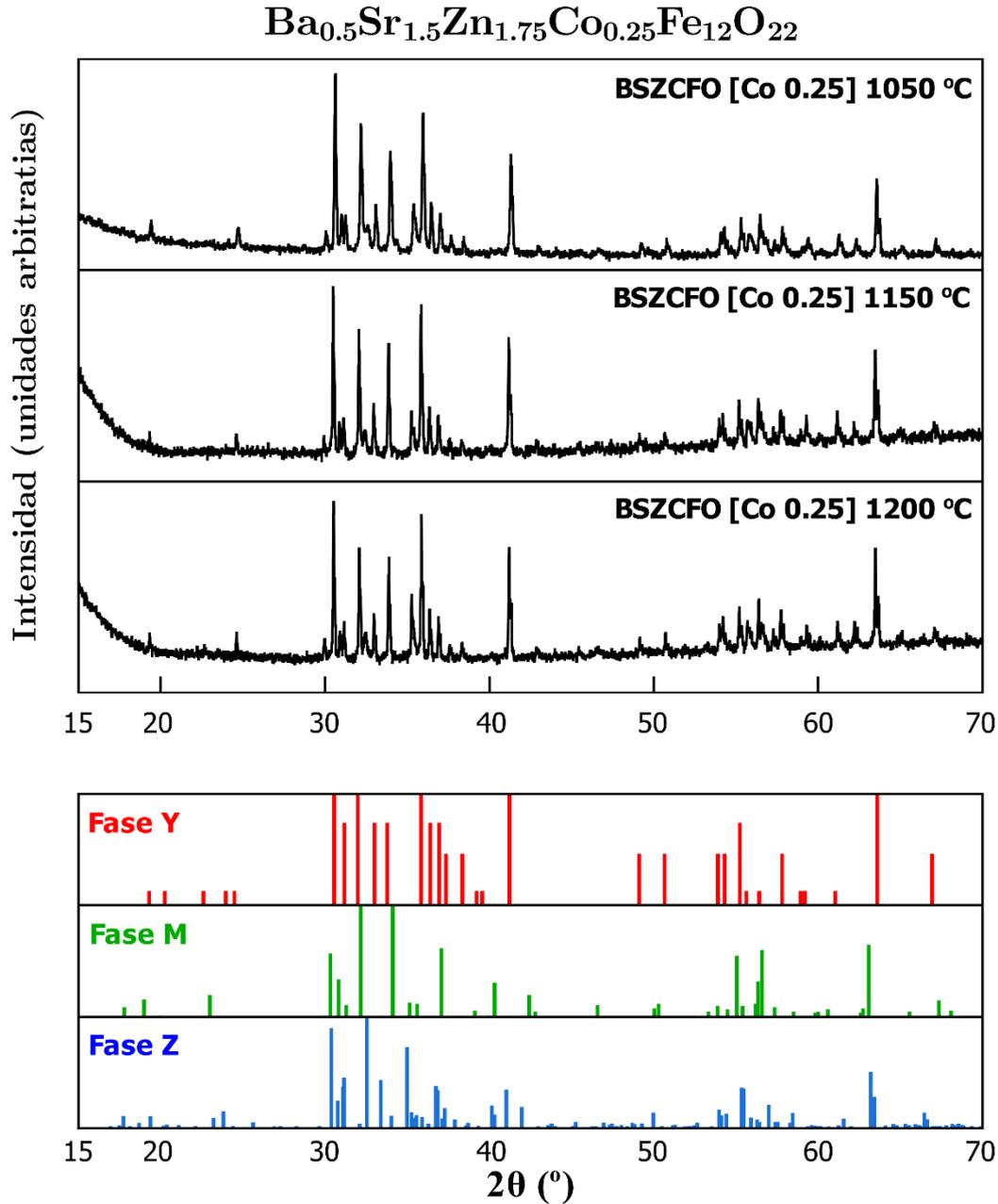


Figura 4.2. Difractogramas del compuesto BSZCFO con una sustitución de Co $x = 0.25$, a las temperaturas de 1050, 1150 y 1200 °C. Debajo se muestran los patrones de las fases Y, M y Z para comparar (Apéndice B).

Se comprueba que la **fase Y** está presente en las tres muestras analizadas de la Figura 4.2, y que además es una fase Y con un grado de pureza muy elevado, pues no se observan picos característicos de las fases M y Z.

En los tres difractogramas de la Figura 4.2 aparecen los siguientes picos representativos de la fase Y, que además son muy claros gracias a su elevada intensidad: 30.552°, 31.987°, 35.848°, 41.222° y 63.599°. Además, en las tres muestras se pueden observar también otros dos picos de

menor intensidad en los ángulos de 49.113° y 50.658° , los cuales reafirman el resultado obtenido, pues son característicos únicamente de la fase Y, y no están presentes ni en la fase M ni en la fase Z, ni pueden confundirse con alguno de sus picos.

La Figura 4.2 sirve como ejemplo de comparación de los diagramas de las muestras con los patrones del ICDD. A simple vista es sencillo observar que la fase Y está presente en todas las muestras, pero no es sencillo determinar la composición exacta de las muestras fabricadas, pues los patrones del ICDD se parecen mucho y las diferentes fases de hexaferritas tienen algunos de sus picos representativos muy próximos unos de otros. Es posible afinar más los resultados utilizando programas de tratamiento de datos que comparen las muestras con los patrones, teniendo además en cuenta la intensidad relativa de los picos entre muchos otros factores.

En las siguientes figuras se muestran los diagramas de difracción restantes, en los que se han normalizado los datos de intensidad relativa para incluir los picos característicos de la fase Y en la parte inferior de cada uno de ellos. Todas las gráficas de difracción de rayos X de las muestras fabricadas se encuentran en el Apéndice B, donde se muestra con mejor detalle la comparación con el patrón de la fase Y.

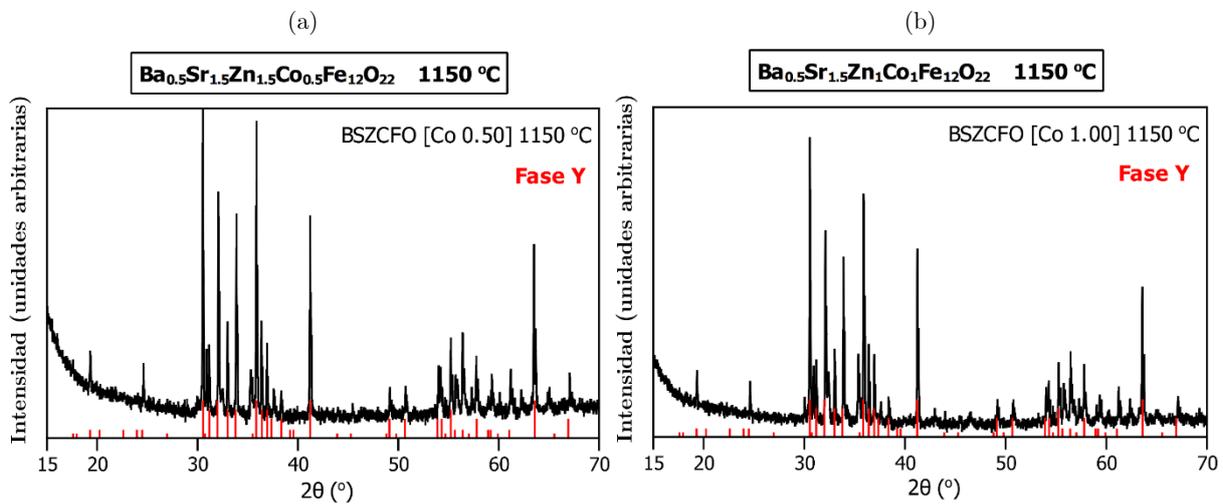


Figura 4.3. Difractogramas de la familia BSZCFO con sustituciones de (a) $Co\ x = 0.5$ y (b) $Co\ x = 1$, a una temperatura de sinterización de $1150^\circ C$. Comparación con la fase Y.

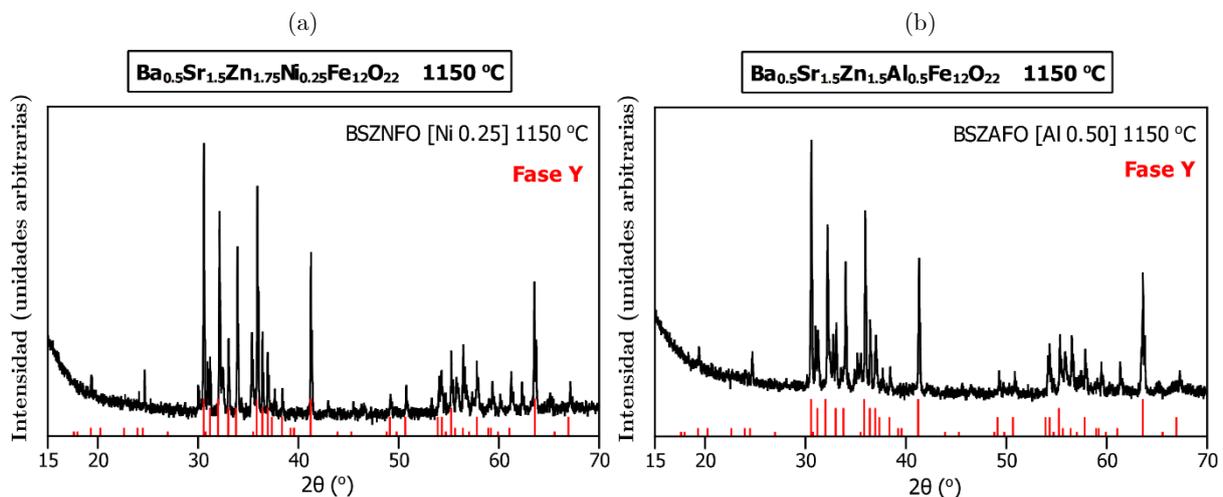


Figura 4.4 Difractogramas (a) del compuesto BSZNF0 con sustitución de $Ni\ x = 0.25$ y (b) del compuesto BSZAFO con sustitución de $Al\ x = 0.5$, ambas a una temperatura de sinterización de $1150^\circ C$. Comparación con la fase Y.

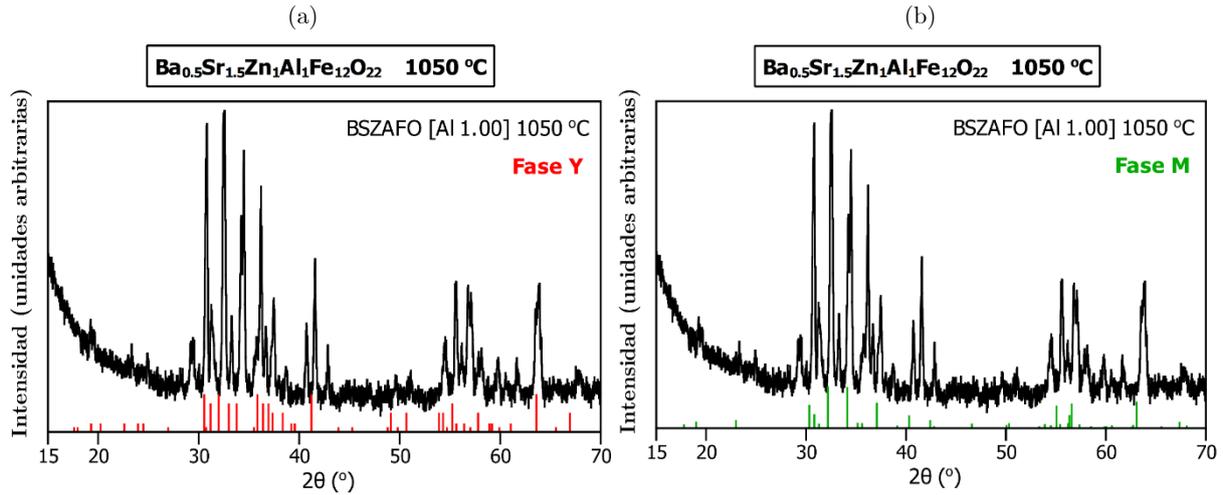


Figura 4.5 Difractograma del compuesto BSZAFO con sustitución de Al $x = 1$ a una temperatura de sinterización de 1050°C. Comparación con las fases (a) Y y (b) M.

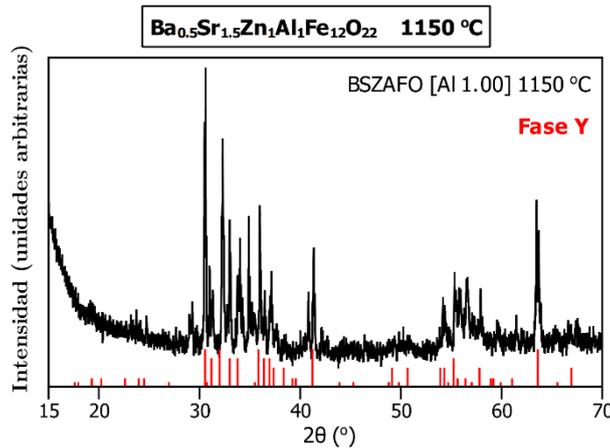


Figura 4.6. Difractograma del compuesto BSZAFO con sustitución de Al $x = 1$ a una temperatura de sinterización de 1150°C. Comparación con la fase Y.

En todas las muestras expuestas en las Figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6, se puede comprobar la **presencia de la fase Y** debido a la aparición en todos los diagramas de los picos característicos más intensos de dicha fase: 30.552°, 31.987°, 35.848°, **41.222°** y **63.599°**. Además, aparecen también los otros dos picos de menor intensidad característicos de dicha fase en los ángulos de 49.113° y 50.658°.

En todas ellas la fase Y tiene un elevado nivel de pureza por ser la fase mayoritaria, salvo en el compuesto BSZAFO con sustitución de Al $x = 1$ a una temperatura de sinterización de 1050°C (Figura 4.5). En esta muestra se pueden apreciar picos característicos de la **fase M**, como son aquellos en los ángulos de 40.313° y 42.425°, que aparecen junto al pico de 41.222° (uno de los más característicos de la fase Y). Por lo tanto, **el compuesto de fórmula química $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (BSZAFO con sustitución de Al $x = 1$) a la temperatura de sinterización de 1050°C presenta una coexistencia de las fases M e Y**, resultado esperado debido a estudios previos sobre ferritas hexagonales sinterizadas a esa temperatura (Pullar, 2012).

Todas las muestras fabricadas se han sinterizado a tres temperaturas diferentes: 1050°C, 1050°C y 1200°C. Teniendo en cuenta resultados obtenidos en trabajos y publicaciones previas (Pullar,

2012; Martín, 2016; Suazo, 2021; Carrascal, 2022, Hernández-Gómez et al., 2020; Mini et al., 2023), lo esperado sería obtener una fase *Y* predominante en las tres temperaturas, algo de fase *M* a la temperatura de 1050°C, y algo de fase *Z* a 1200°C (Pullar, 2012). **En todos los diagramas estudiados se ha encontrado una fase *Y* predominante, y en el caso del Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn₁Al₁Fe₁₂O₂₂ sinterizado a 1050°C, una coexistencia de las fases *M* e *Y*.**

Es posible estudiar el efecto de otros parámetros en los diagramas además de la temperatura de sinterización. Un efecto interesante se da en el tipo de sustitución realizada. Se observa que los diagramas de difracción de las muestras con sustituciones de cobalto y de níquel son prácticamente idénticos y muestran además picos muy estrechos. El hecho de que sean diagramas de difracción tan parecidos puede ser debido a que son especies químicas muy similares: son dos metales de transición que aparecen seguidos en la tabla periódica, y por lo tanto tienen propiedades físicas y químicas muy similares. En las Figuras 4.5 y 4.6 se puede observar el efecto que tienen las sustituciones realizadas con aluminio, metal con propiedades físicas diferentes a las del Co y Ni. En las muestras con aluminio, los picos se encuentran ligeramente desplazados hacia la derecha, y además, estos picos son más anchos que en resto de las muestras.

La anchura de los picos de un diagrama de rayos X está directamente relacionada con el tamaño de las partículas (cristalitos) de las muestras en polvo. Esta relación viene dada por la ecuación de Debye-Scherrer (Sivagami & Asharani, 2022):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

donde D es el diámetro de las partículas de la muestra en polvo, $k = 0.98$ es la constante de Scherrer (adimensional), λ es la longitud de onda empleada, y β (en radianes) es la anchura a media altura (FWHM) del pico a analizar. Cuanto más anchos son los picos, menor es el diámetro de partícula. Estimamos los tamaños de los cristalitos de dos muestras (Apéndice E):

- **BSZAFO, Al 1, 1050°C:** se obtiene un tamaño de $D = 16.7123$ nm
- **BSZCFO, Co 0.25, 1050°C:** se obtiene un tamaño de $D = 92.5819$ nm

Así, las muestras con sustituciones de Al tendrán un menor diámetro de partícula por tener picos más anchos que aquellas con sustituciones de Co y Ni.

Los cálculos estequiométricos (Capítulo 2; Apéndice D) se realizaron para obtener una fase *Y* pura, por lo que es de esperar que si se obtienen otras fases diferentes, estas no sean puras, como en la muestra con las fases *M* e *Y* de la Figura 4.5 (BSZAFO, Al 1.00, 1050°C).

Los resultados obtenidos casi con total seguridad coincidan para el resto de las muestras que no han sido analizadas teniendo en cuenta que son muy parecidas entre sí y atendiendo a resultados anteriores (Pullar, 2012; Martín, 2016; Suazo, 2021; Carrascal, 2022, Hernández-Gómez et al., 2020; Mini et al., 2023), de forma que podemos afirmar por los motivos expuestos en esta sección que **en todas ellas existirá la fase *Y***, que además será la fase predominante.

4.1.2 Cálculo de los parámetros de red

Con los diagramas de difracción obtenidos es posible calcular los parámetros de red característicos de una red hexagonal: a y c . Para ello, se van a emplear las expresiones (3.1) y (3.2) del tercer capítulo. El cálculo consiste en una resolución de dos ecuaciones con dos incógnitas, por lo que es necesario elegir dos picos de los diagramas de difracción para el cálculo. En este trabajo se utilizan los siguientes dos picos de la fase *Y*:

- **41.222°**, correspondiente al plano cristalográfico $(hkl) = (0\ 2\ 10)$
- **63.599°**, correspondiente al plano cristalográfico $(hkl) = (2\ 2\ 0)$

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos:

Ferrita	Pico 1 (°)	Pico 2 (°)	a (Å)	c (Å)
Co 0.25 1050°C	41.2962	63.5642	5.8548	43.1778
Co 0.25 1150°C	41.1735	63.4415	5.8650	43.4418
Co 0.25 1200°C	41.1940	63.4824	5.8616	43.4340
Co 0.50 1150°C	41.2144	63.5029	5.8599	43.3900
Co 1.00 1150°C	41.2349	63.5642	5.8548	43.4187
Ni 0.25 1150°C	41.2553	63.5233	5.8582	43.2654
Al 0.50 1150°C	41.2962	63.6051	5.8515	43.2501
Al 1.00 1050°C	41.5621	63.8914	5.8280	42.7232
Al 1.00 1150°C	41.3371	63.4620	5.8633	42.8420

Tabla 4.2. Parámetros de red calculados en todas las muestras analizadas mediante difracción de rayos X

Todos los parámetros de red obtenidos toman valores muy próximos a los proporcionados por el patrón estándar de la fase Y del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), cuyos valores son $a = 5.8522$ Å y $c = 43.6870$ Å.

4.2 Ciclos de histéresis

En esta sección se exponen los resultados de los ciclos de histéresis de las muestras fabricadas. Las gráficas de los ciclos de histéresis $M - H$ tienen un inconveniente, y es que la imanación de cada una de las muestras depende de su densidad, lo que hace que no se puedan comparar los resultados de unas muestras con otras, pues tienen densidades diferentes. Para que los resultados sean comparables entre sí, en lugar de la imanación se va a representar **la imanación por unidad de masa σ** , que es **independiente de la densidad** de los compuestos, es decir, se van a representar los ciclos de histéresis $\sigma - H$.

Para calcular en cada caso σ , es necesario conocer las cantidades de muestra que se han introducido en el compartimento de la bobina secundaria hasta llenarlo. En cada medida de los ciclos de histéresis de una muestra, se ha utilizado una balanza de precisión para determinar la masa introducida en el compartimento. Estas masas vienen recogidas en la Tabla 4.3:

Sustitución	$T = 1050^\circ\text{C}$	$T = 1150^\circ\text{C}$	$T = 1200^\circ\text{C}$
Co 0.25	121.7 mg	305.9 mg	340.2 mg
Co 0.50	80.9 mg	311.6 mg	339.1 mg
Co 0.75	78.3 mg	180.3 mg	316.3 mg
Co 1.00	94.4 mg	151.1 mg	324.0 mg
Ni 0.25	110.2 mg	247.1 mg	371.7 mg
Ni 0.50	91.4 mg	200.5 mg	332.4 mg
Ni 0.75	104.6 mg	206.3 mg	365.2 mg
Ni 1.00	100.9 mg	159.2 mg	260.2 mg
Al 0.50	111.7 mg	290.3 mg	358.5 mg
Al 1.00	115.3 mg	295.1 mg	384.4 mg

Tabla 4.3. Masa en miligramos de todas las muestras fabricadas introducidas en el compartimento de una de las bobinas secundarias del dispositivo experimental de medida de ciclos de histéresis.

En la Tabla 4.3 se observa que cuanto mayor es la temperatura de sinterización, la densidad de las muestras fabricadas aumenta (se incrementa la masa depositada en la bobina secundaria, cuyo volumen es constante) Además, las gráficas de los ciclos de histéresis se presentarán en unidades del sistema CGS (ver Apéndice 1). El sistema CGS es el sistema de unidades más extendido en publicaciones y libros de texto de magnetismo. Muchos de los textos científicos y publicaciones relacionadas con los materiales magnéticos siguen empleando el sistema CGS.

4.2.1 Hexaferritas fase *Y* con sustitución de cobalto

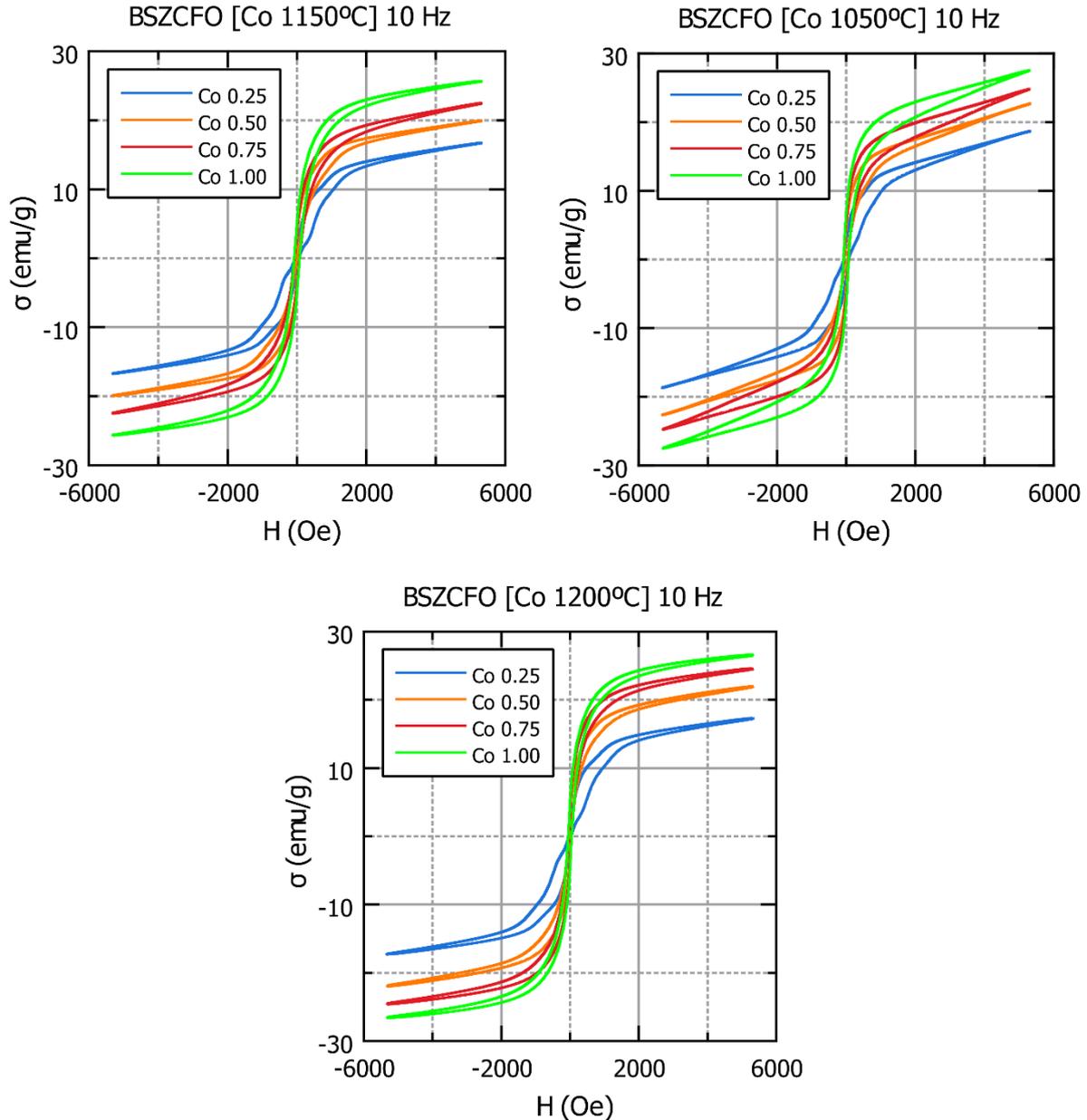


Figura 4.7 Ciclos de los compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución, a las tres temperaturas.

En la Figura 4.7 se observan los ciclos de histéresis de todas las muestras con sustituciones de cobalto. Se puede apreciar que **los ciclos son estrechos**, es decir, se corresponden a materiales **magnéticos blandos (pequeño campo coercitivo)**, y se puede concluir que **no son hexaferritas de fase *M***. Además, los valores de sus imanaciones de saturación se encuentran en un rango de valores que va desde los 15 emu/g hasta los 30 emu/g, esperados para las hexaferritas de fase *Y* (Pullar, 2012; Suazo, 2021; Hernández-Gómez et al., 2020; Mini et al., 2023).

De otros trabajos de investigación (Pullar, 2012) se conoce que la imanación de saturación de la hexaferrita de fase *Y* únicamente con bario y cobalto ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) tiene a temperatura ambiente un valor de 34 emu/g, con el que también están de acuerdo los resultados obtenidos en este trabajo

En las gráficas no se aprecian variaciones notables de la imanación de saturación con la temperatura de sinterización. Tampoco se observa alguna composición con una imanación de saturación alrededor de los 50 emu/g, es decir, **no son hexaferritas de fase *Z*** (Pullar, 2012).

Uno de los resultados más destacados de estos ciclos es que **la imanación de saturación de las hexaferritas de fase *Y* con sustituciones de cobalto aumenta progresivamente según aumenta el grado de sustitución de cobalto**. Esto es de esperar, pues los átomos de cobalto tienen un momento magnético mayor que los átomos de zinc.

Los resultados coinciden con el análisis de los diagramas de difracción de estas muestras: **se tiene una hexaferrita de fase *Y* muy pura en las tres temperaturas de sinterización**.

4.2.2 Hexaferritas fase *Y* con sustitución de níquel

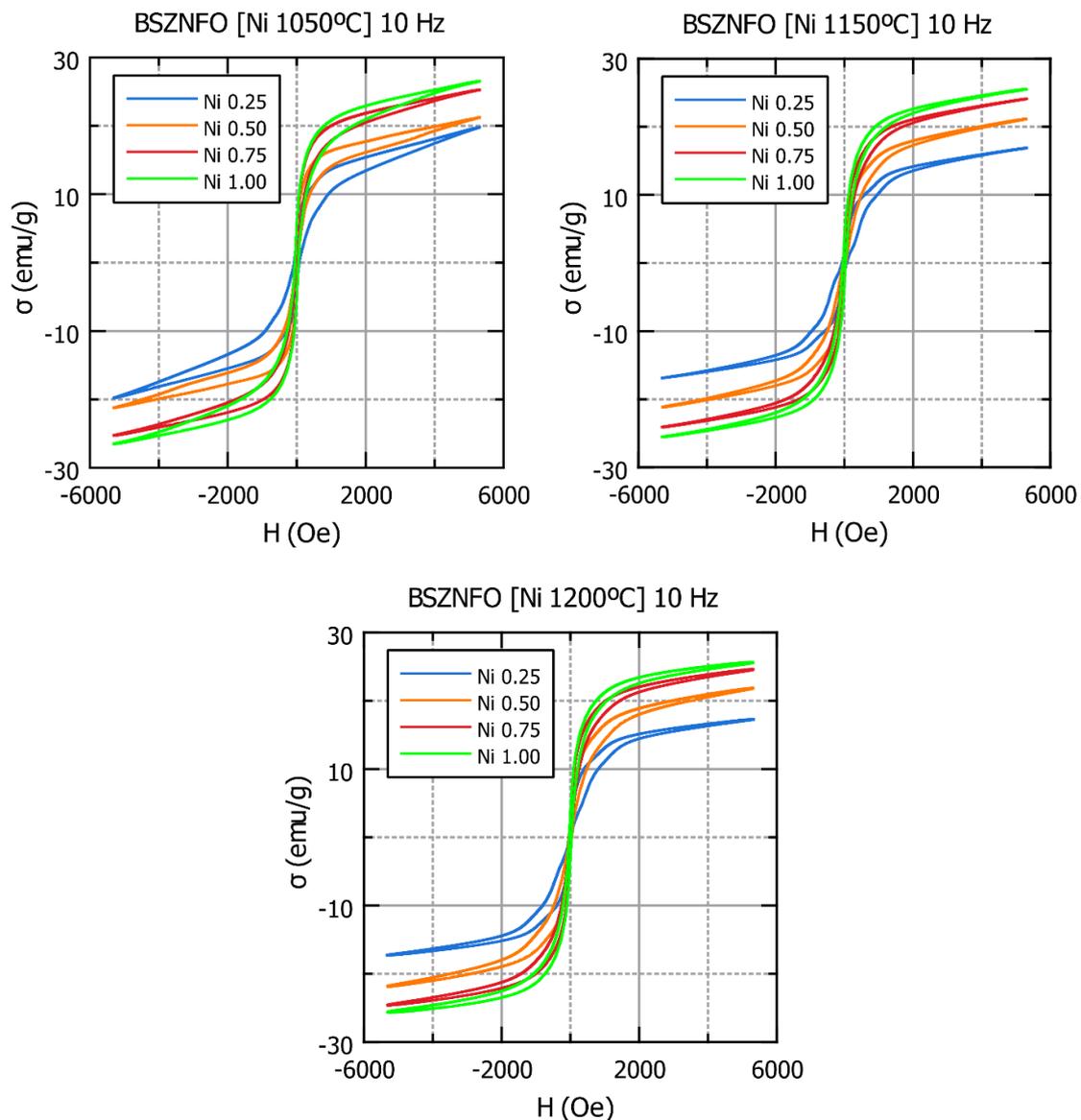


Figura 4.8. Ciclos de histéresis de los compuestos con Ni según el grado de sustitución, a las tres temperaturas.

En la Figura 4.8 se observan los ciclos de histéresis de todas las muestras con sustituciones de níquel. Se puede apreciar que **los ciclos son estrechos** al igual que los ciclos de las muestras de cobalto. Son materiales **magnéticos blandos (baja coercitividad)**, y se puede concluir que **no son hexaferritas de fase M**. Además, los valores de sus imanaciones de saturación se encuentran en un rango de valores que va desde los 16 emu/g hasta los 25 emu/g, valores en acuerdo razonable con otras publicaciones para las hexaferritas de fase Y con fórmula química $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Mini et al., 2023).

De otros trabajos de investigación (Pullar, 2012) se conoce que la imanación de saturación de la hexaferrita de fase Y únicamente con bario y níquel ($\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) tiene a temperatura ambiente un valor de 24 emu/g, con el que también están en cierto acuerdo los resultados obtenidos en estas muestras.

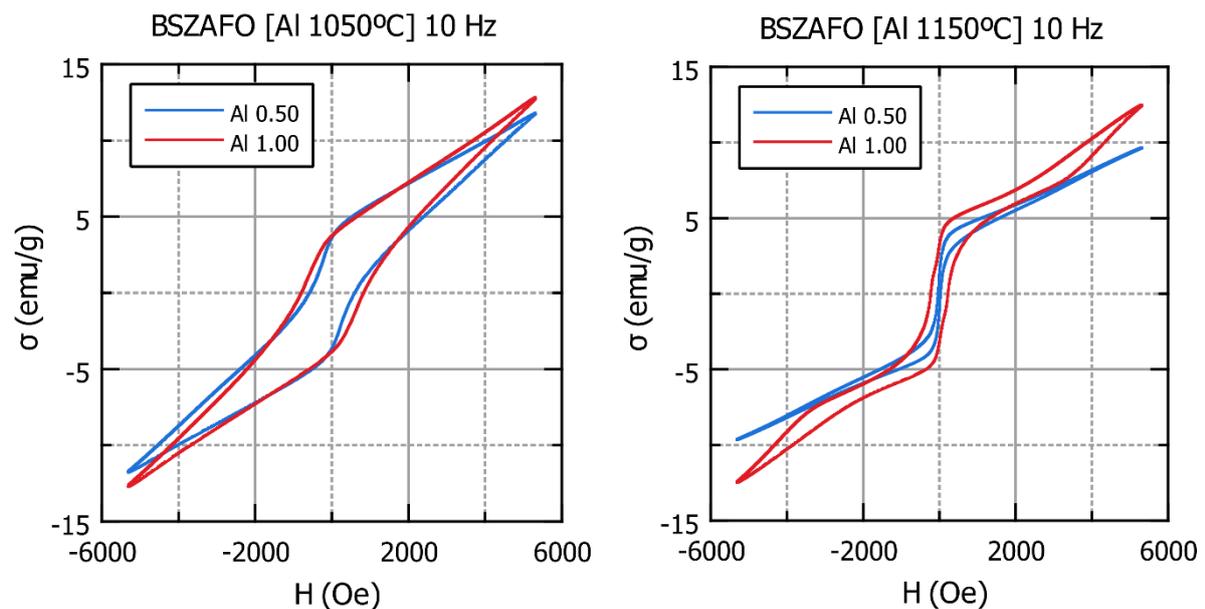
En las gráficas no se aprecian variaciones notables de la imanación de saturación con la temperatura de sinterización.

Tampoco se observa alguna composición con una imanación de saturación alrededor de los 50 emu/g, lo que indica que **no son hexaferritas de fase Z** (Pullar, 2012).

Uno de los resultados más destacados de estos ciclos es que, nuevamente, **la imanación de saturación de las hexaferritas de fase Y con sustituciones de níquel aumenta progresivamente según aumenta el grado de sustitución de níquel**. Esto es de esperar, pues los átomos de níquel tienen un momento magnético mayor que los átomos de zinc.

Vemos que los resultados obtenidos coinciden una vez más con el análisis de los diagramas de difracción de rayos X de estas muestras: **se tiene una hexaferrita de fase Y muy pura en las tres temperaturas de sinterización en todos los compuestos con sustituciones de níquel**.

4.2.3 Hexaferritas fase Y con sustitución de aluminio



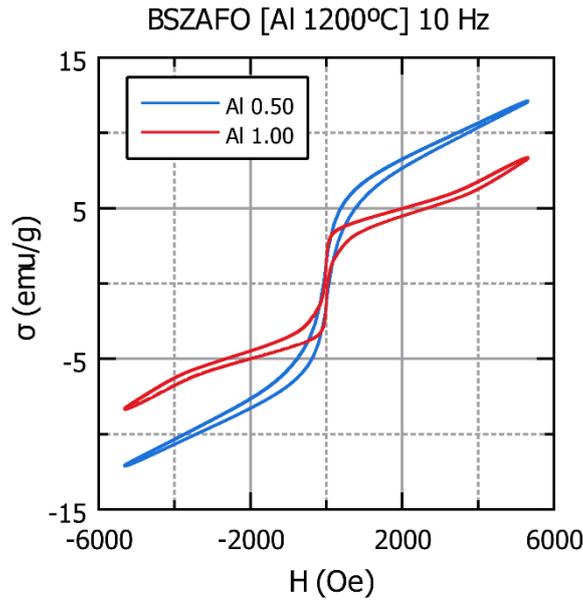


Figura 4.9. Ciclos de histéresis de los compuestos con Al según el grado de sustitución, a las tres temperaturas.

En la Figura 4.9 se observan los ciclos de histéresis de todas las muestras con sustituciones de aluminio. En este caso no todos los ciclos son estrechos, pues aquellos a la temperatura 1050°C son más anchos y presentan un mayor campo coercitivo. En las muestras con aluminio a una temperatura de sinterización de 1050°C existe una **coexistencia de las fases M e Y, siendo la fase M la responsable de que los ciclos sean más anchos.**

A las otras dos temperaturas (1150°C y 1200°C) se puede apreciar que **los ciclos son estrechos.** A esas temperaturas se puede concluir que **la fase M ya no se encuentra en el compuesto.**

En comparación con los compuestos con sustituciones de Co y Ni, los de Al tienen imanaciones de saturación más bajas, con valores cercanos a los 10 emu/g .

En las gráficas tampoco se aprecian variaciones notables de la imanación de saturación con la temperatura de sinterización, pues en los tres casos rondan los 10 emu/g .

Tampoco se observa alguna composición con una imanación de saturación alrededor de los 50 emu/g , lo que indica que **no son hexaferritas de fase Z** (Pullar, 2012).

Uno de los resultados más destacados de estos ciclos son sus formas. Los ciclos de histéresis de los compuestos con aluminio tienen formas inusuales, con diferentes codos a lo largo de la curva de histéresis. Estas formas inusuales los diferencian de los ciclos de histéresis obtenidos para el Ni y el Co (salvo en el caso de las sustituciones de Ni y Co con $x = 0.25$, las cuales presentan también formas inusuales con codo), resultado que podría ser esperado al tratarse de sustituciones muy diferentes por sus posiciones en la tabla periódica y por sus propiedades físicas.

Vemos que los resultados obtenidos coinciden una vez más con el análisis de los diagramas de difracción de rayos X de estas muestras de aluminio: **a la temperatura de sinterización de 1050°C se tienen fase M y fase Y, mientras que en las temperaturas de sinterización de 1150°C y 1200°C se tiene una hexaferrita de fase Y muy pura.**

Estos mismos resultados se pueden analizar en otro tipo de gráficas, que en lugar de ir variando el grado de sustitución, lo que hacen es comparar los ciclos de histéresis de un mismo compuesto (misma fórmula química) a las tres temperaturas de sinterización (Figura 4.10).

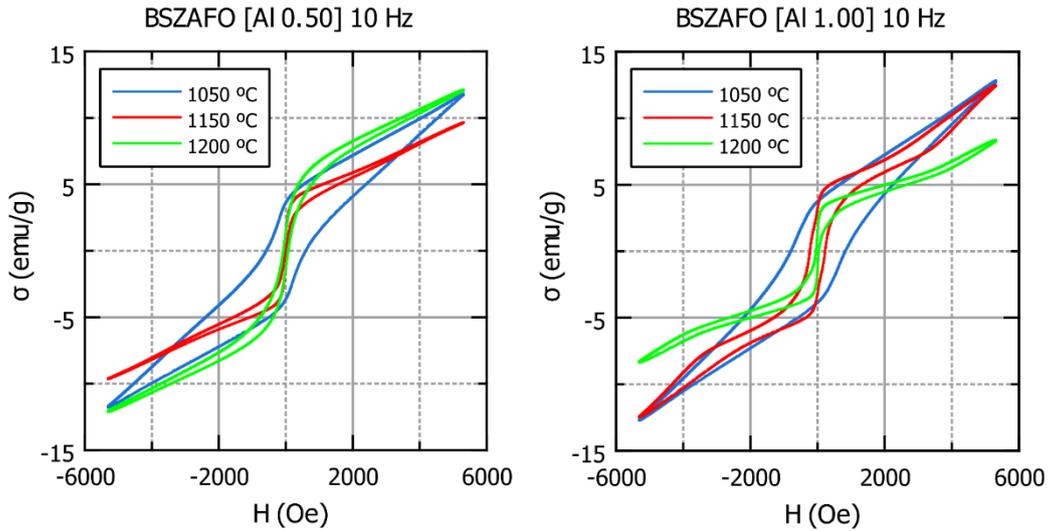


Figura 4.10. Ciclos de histéresis de los dos compuestos con sustitución de Al.

En la Figura 4.10 se observa que al aumentar la temperatura, los ciclos de histéresis se estrechan, lo que indica que a las temperaturas de 1150°C y 1200°C ya no existe la fase *M* en la muestra, responsable de los ciclos de histéresis más anchos. Así, a las dos temperaturas superiores, la fase *Y* es la predominante, tal y como se había visto antes.

Todas las gráficas de los ciclos de histéresis se pueden consultar en el Apéndice C, el cual incluye gráficas no incluidas en el cuerpo de este trabajo en las que se comparan los ciclos de un mismo compuesto a las tres temperaturas de sinterización, como en la Figura 1.10.

4.2.4 Imanaciones remanente y de saturación, y campo coercitivo

De las gráficas de los ciclos de histéresis se pueden obtener los valores de la imanación de saturación del material (σ_s), la imanación remanente (σ_r) y el campo coercitivo (H_c). En las siguientes gráficas se muestran sus valores y su variación según el grado de sustitución o según la temperatura de sinterización (compuestos con Co y Ni):

■ Compuestos con sustituciones de cobalto (Co)

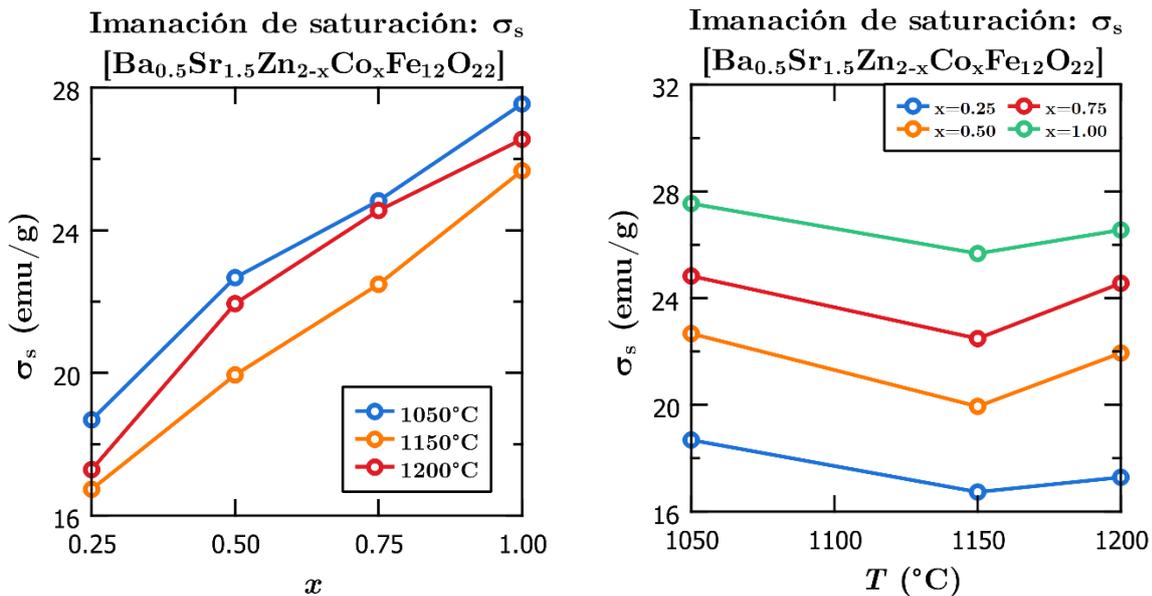


Figura 4.11. Imanación de saturación en compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

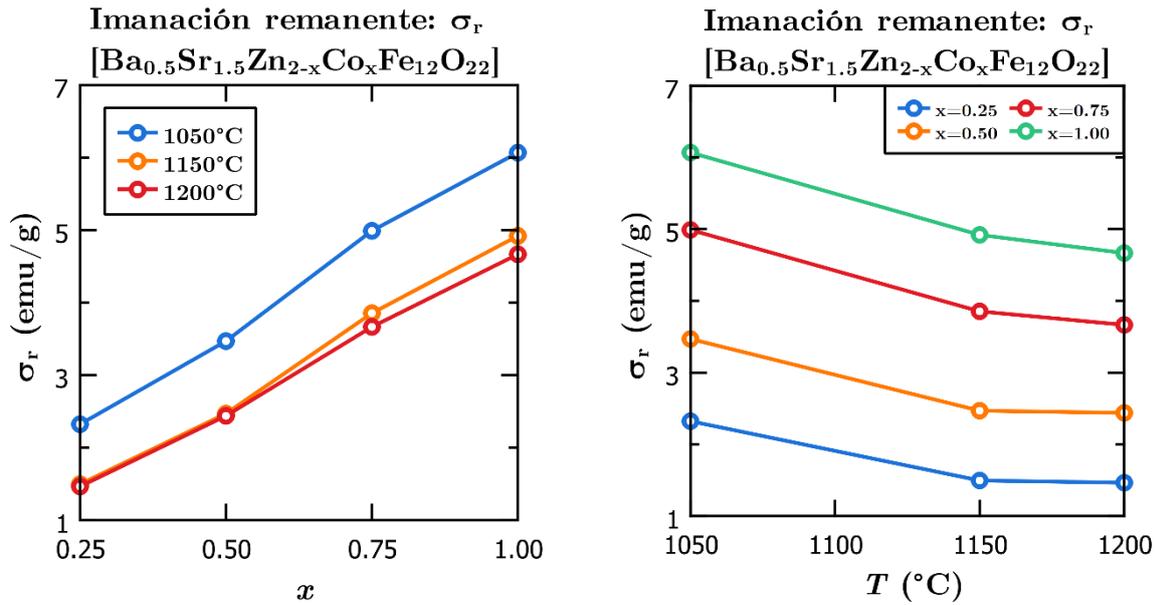


Figura 4.12. Imanación remanente en compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

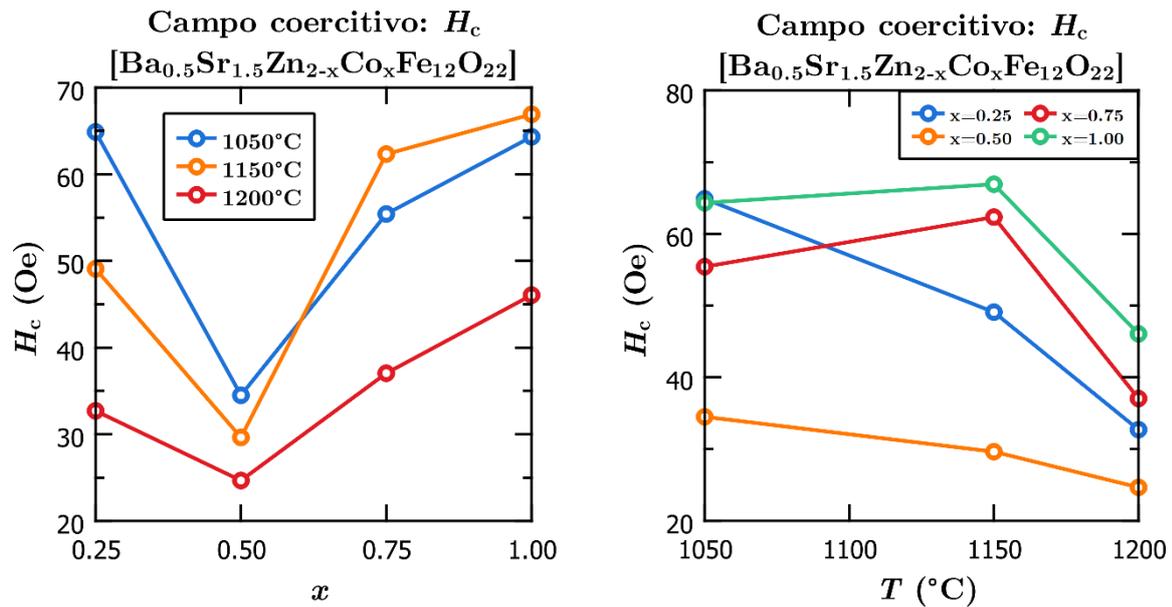


Figura 4.13. Campo coercitivo en compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

En los compuestos con sustituciones de Co, se observan las conclusiones ya comentadas en la sección anterior. En la Figura 4.11 se comprueba que la imanación de saturación crece con el grado de sustitución del cobalto. Por otro lado, la imanación de saturación apenas varía con la temperatura de sinterización.

Se observa también que la imanación remanente aumenta de forma lineal con el grado de sustitución de cobalto.

Por último, las variaciones del campo coercitivo con el grado de sustitución y con la temperatura de sinterización no parecen tener una tendencia tan clara como las otras dos magnitudes.

■ Imanación de saturación, imanación remanente y campo coercitivo en compuestos con sustituciones de níquel (Ni)

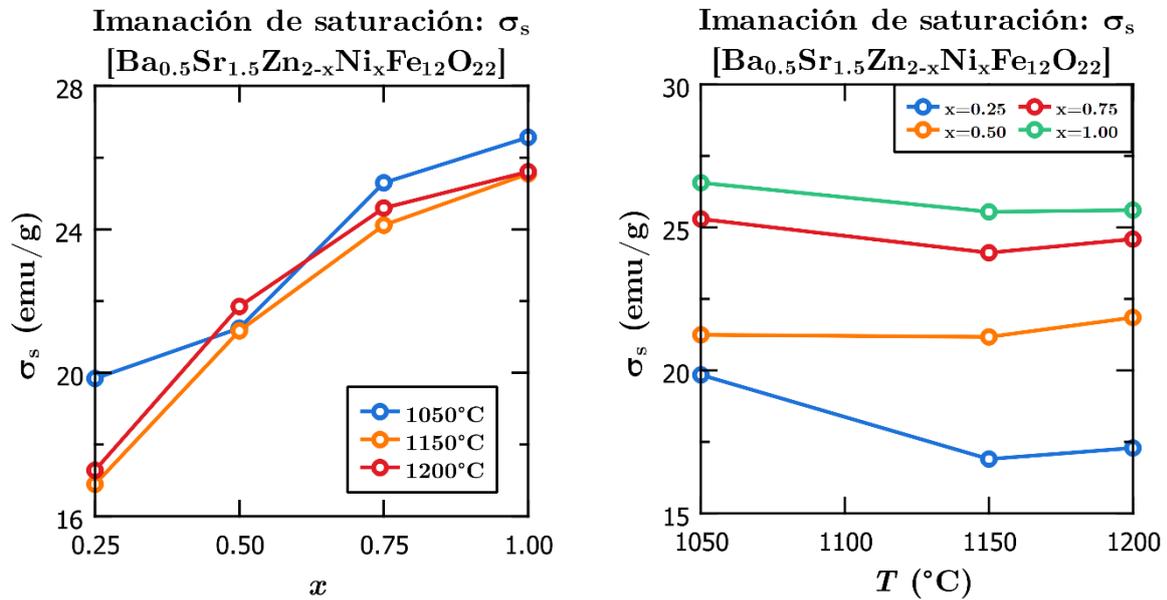


Figura 4.14. Imanación de saturación en compuestos con sustituciones de Ni según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

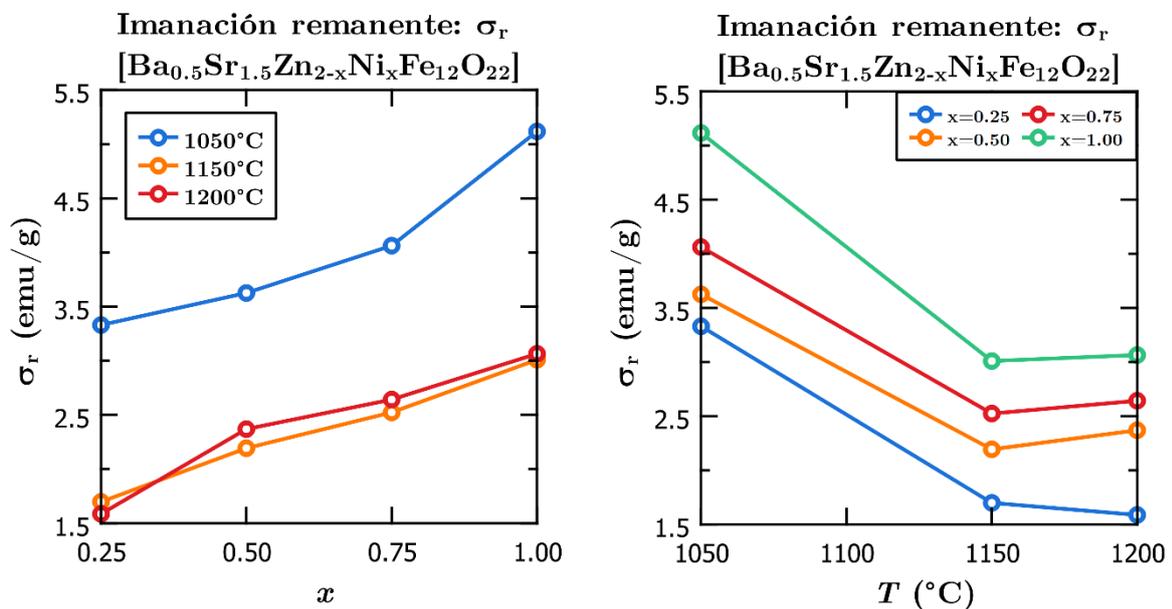


Figura 4.15. Imanación remanente en compuestos con sustituciones de Ni según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

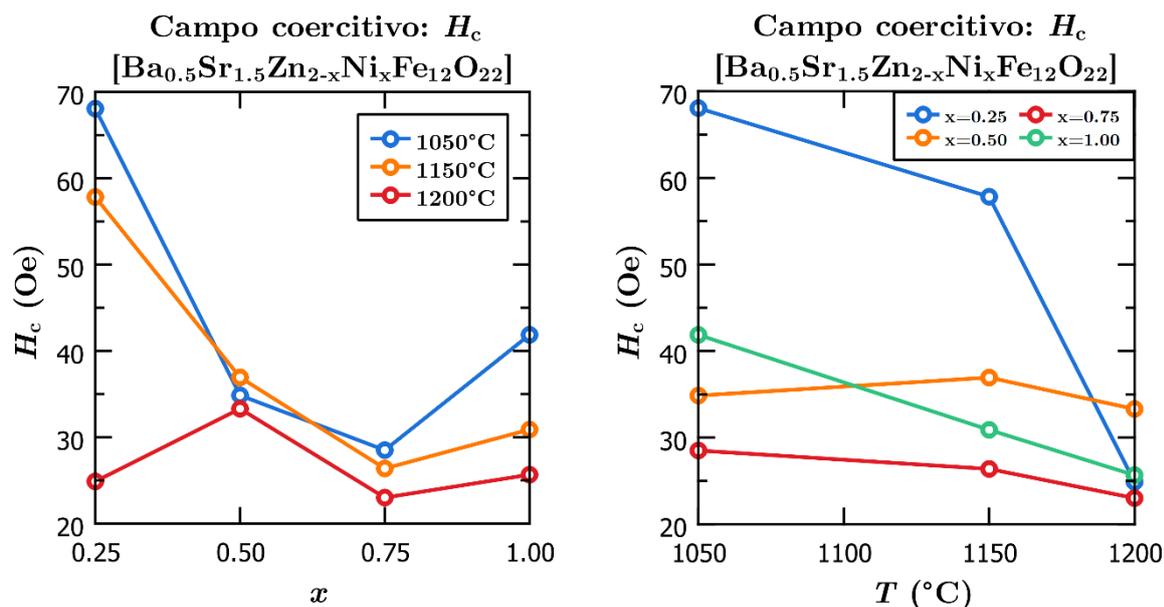


Figura 4.16. Imanación remanente en compuestos con sustituciones de Ni según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

En los compuestos con sustituciones de Ni se observan nuevamente las conclusiones comentadas en la sección anterior. En la Figura 4.14 se comprueba que la imanación de saturación crece con el grado de sustitución de níquel. Por otro lado, la imanación de saturación no varía con la temperatura de sinterización, salvo en el caso con $x = 0.25$, que disminuye ligeramente.

En la Figura 4.15 se observa también que la imanación remanente aumenta de forma aproximadamente lineal con el grado de sustitución de cobalto, mientras que disminuye con la temperatura de sinterización.

Por último, las variaciones del campo coercitivo con el grado de sustitución y con la temperatura de sinterización no parecen tener una tendencia tan clara como las otras dos magnitudes.

Estas mismas gráficas (σ_s, σ_r, H_c en función de la temperatura de sinterización o del grado de sustitución) se han realizado también para los compuestos de aluminio, y pueden ser encontradas en el Apéndice C. En ellas no se aprecian tendencias claras salvo la disminución del campo coercitivo con la temperatura de sinterización debido al cambio de fase (de fase $M + Y$ a fase Y) de ferrita hexagonal.

4.2.5 Ciclos con formas inusuales

Es interesante también mostrar en detalle las formas inusuales que presentan algunos de los ciclos de histéresis.

En la Figura 4.17 se observa uno de estos ciclos inusuales, concretamente en la muestra de la familia BSZCFO con una sustitución de cobalto de $x = 0.25$ y una temperatura de sinterización de 1200°C.

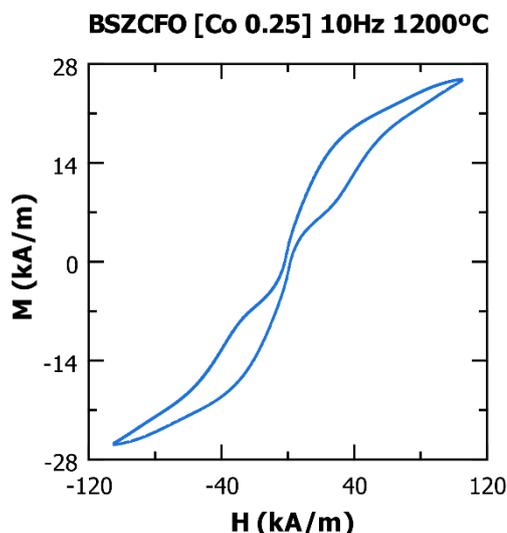


Figura 4.17. Ciclo con una forma inusual.

Conclusiones

En este trabajo se han fabricado diferentes ferritas hexagonales de fase *Y* con sustituciones de Zn, Al, Co y Ni, empleando para ello una síntesis por el método sol-gel, que es mucho más adecuado que el método cerámico para obtener muestras en polvo con un tamaño de partícula más fino.

En la fabricación de las muestras policristalinas de ferritas hexagonales, se ha realizado un proceso de sinterización a tres temperaturas diferentes (1050°C, 1150°C, 1200°C) para obtener los compuestos finales. Tras su fabricación, se han realizado medidas de difracción de rayos X y de los ciclos de histéresis de las muestras.

Mediante el estudio de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras analizadas, **se ha confirmado la presencia de la fase *Y* en todas ellas**, siendo una fase muy pura. Únicamente en la muestra de la familia BSZAFO con una sustitución de Al $x = 1$ y una temperatura de sinterización de 1050°C se ha observado la presencia de la fase *M*, la cual coexiste con la fase *Y*.

Por último, se han analizado los ciclos de histéresis de todas las muestras fabricadas. Su comportamiento magnético es en general variado, y confirman en todos los casos las fases de hexaferritas observadas en los diagramas de difracción: las muestras con fase *Y* tienen ciclos estrechos, mientras que las muestras con las fases *M* e *Y* presentan ciclos más anchos debido a la presencia de la fase *M*.

En las familias de Ni y Co destaca el aumento de la imanación de saturación con el grado de sustitución x de los compuestos. Cuanto más Ni y Co tienen las muestras, mayor es la imanación de saturación.

En la familia de Al, destacan las formas características de sus ciclos de histéresis, y su alta coercitividad a la temperatura de sinterización de 1050°C.

Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con las fuentes bibliográficas consultadas en la realización de este trabajo, siendo muchas de ellas bastante actuales, lo que confirma una vez más el creciente interés por este tipo de materiales en los últimos años y la búsqueda de propiedades magnetoeléctricas en compuestos monofásicos a temperatura ambiente.

Bibliografía

- Bhagwat, V., Humbe, A. V., More, S. D., & Jadhav, K. M. (2019). SOL-Gel Auto Combustion Synthesis and Characterizations of Cobalt ferrite Nanoparticles: Different Fuels Approach. *Materials Science And Engineering: B*, *248*, 114388. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114388>
- Blundell, S. (2001). *Magnetism in condensed matter*. OUP Oxford.
- Carrascal, J. M. (2022). *Fabricación y caracterización de cerámicas ferrimagnéticas: hexaferritas de fase Y con sustitución de Magnesio*. Trabajo Fin de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/58316>
- Coey, J. M. D. (2010). *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press.
- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2009). *Introduction to magnetic materials* (Second Edition). Wiley-IEEE Press.
- Ervens, W., & Wilmesmeier, H. (2000). Magnetic materials. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. https://doi.org/10.1002/14356007.a16_001
- Fiebig, M. (2005). Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D*, *38*(8), R123-R152. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/r01>
- Hernández-Gómez, P., Martín-González, D., Torres, C., & Muñoz, J. M. (2020). Broadband transverse susceptibility in multiferroic Y-type Hexaferrite Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn₂Fe₁₂O₂₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *506*, 166808. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166808>
- Hernández-Gómez, P., Muñoz, J. M., Valente, M., Torres, C., & De Francisco, C. (2013). Magnetoabsorption and magnetic hysteresis in Ni ferrite nanoparticles. *Epj Web of Conferences*, *40*, 17003. <https://doi.org/10.1051/epjconf/20134017003>
- Kimura, T. (2007). Spiral magnets as magnetoelectrics. *Annual Review of Materials Research*, *37*(1), 387-413. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084259>
- Kimura, T. (2012). Magnetoelectric hexaferrites. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, *3*(1), 93-110. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101>
- Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley.
- Krishnan, K. M. (2016). *Fundamentals and applications of magnetic Materials*. Oxford University Press.
- Martín, D. (2016). *Fabricación y caracterización de cerámicas ferrimagnéticas: hexaferritas de fase Y*. Trabajo Fin de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/19022>
- Mini, J., Joseph, N., Sugathan, R., Devan, C. V., Al-Omari, I. A., Varma, M. R., & Thomas, S. (2023). Structural and magnetic properties of Ni-substituted Y-type Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_{2-x}Ni_xFe₁₂O₂₂ (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5) hexaferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *34*(3). <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09638-z>
- Pullar, R. C. (2012). *Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics*. *Progress in Materials Science*, *57*(7), 1191-1334. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
- Sivagami, M., & Asharani, I. V. (2022). Phyto-mediated NI/NIO NPs and their Catalytic applications-A short review. *Inorganic Chemistry Communications*, *145*, 110054. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110054>

- Soufi, A., Hajjaoui, H., Elmoubarki, R., Abdennouri, M., Qourzal, S., & Barka, N. (2021). Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous fenton oxidation of organic pollutants – a review. *Applied surface science advances*, 6, 100145. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145>
- Spaldin, N. A. (2010). *Magnetic materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press.
- Suazo, M. (2021). *Fabricación y caracterización de ferritas hexagonales: fase Y con sustitución de Zn*. Trabajo Fin de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/50687>
- Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (2013). *X-Ray diffraction: A Practical Approach*. Springer.
- Wang, B. (2013). *Mechanics of advanced functional materials*. Springer.
- Wohlfarth, E. (1987). *Handbook of magnetic materials*. North Holland.

Apéndice A. Unidades en magnetismo

El estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de la materia se ve afectado por la existencia de dos sistemas de unidades diferentes: el Sistema Internacional (SI), y el Sistema Cege-simal (CGS, o sistema electromagnético). El Sistema Internacional de Unidades, utilizado en todos los cursos de Física, es el sistema estándar para el trabajo científico en todo el mundo. Sin embargo, no ha sido totalmente aceptado por aquellas personas dedicadas al magnetismo en la materia. Aunque ambos sistemas describen la misma realidad física, parten de formas algo diferentes de visualizar esa realidad. Como consecuencia, la conversión de un sistema a otro a veces implica algo más que la multiplicación por un simple factor numérico (Cullity & Graham, 2008).

En las publicaciones actuales, el sistema SI se utiliza ampliamente en Europa, principalmente en el análisis de las propiedades de materiales magnéticos blandos (es decir, materiales que no sean imanes permanentes). En EE.UU. y Japón, la mayoría de los investigadores sigue utilizando el sistema CGS, aunque el uso del SI ha ido incrementándose lentamente durante los últimos años. Ambos sistemas se encuentran en trabajos, publicaciones, y textos sobre la materia (Cullity & Graham, 2008), aunque el más común dentro del área de los materiales magnéticos es el sistema CGS (Pullar, 2012).

En muchas ocasiones se utilizan en este trabajo unidades magnéticas en el sistema CGS, al igual que en la mayoría de las publicaciones sobre materiales magnéticos. Por ello, se proporciona a continuación una tabla con las diferentes magnitudes físicas empleadas en magnetismo, sus unidades tanto en el sistema SI como en el CGS, y el factor de conversión para pasar de un sistema a otro (Tabla A.1).

Magnitud	Símbolo	Unidad CGS	Factor de conversión al SI	Unidad SI
Campo de inducción magnética	B	G	10^{-4}	T
Intensidad de campo magnético	H	Oe	$10^3/4\pi$	A m ⁻¹
Momento magnético	m	emu	10^{-3}	A m ²
Imanación	M	emu cm ⁻³	10	A m ⁻¹
Imanación por unidad de masa	σ	emu g ⁻¹	1	A m ² kg ⁻¹
Flujo magnético	Φ	Mx	10^{-8}	Wb

Tabla A.1. Unidades magnéticas en los sistemas SI y CGS. T = Tesla, G = Gauss, A = amperio, Oe = Oersted, Wb = Weber, Mx = Maxwell

Apéndice B. Diagramas de rayos X y patrones de difracción

B.1. Diagramas de difracción de las muestras fabricadas

Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron con el difractómetro “Bruker Discover D8” del Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente empleando radiación Cu-K α_1 ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) y Cu-K α_2 ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$), que en conjunto se considera monocromática con una longitud de onda media $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Los datos de intensidad se recogieron mediante un conteo por pasos (el ángulo de la muestra varía a un ritmo de $0.02^\circ/\text{s}$) en el intervalo $15^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Esta misma técnica se ha empleado en investigaciones previas realizadas por el Grupo de Materiales Magnéticos de la Universidad de Valladolid (Hernández-Gómez et al., 2020).

En todos los diagramas se incluye el patrón de difracción estándar JCPDS 40-1047 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), correspondiente a una ferrita hexagonal de fase Y ($\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$).

Los diagramas se muestran con un mayor tamaño para una mejor apreciación de los picos y de la comparación con la fase correspondiente. Todas las temperaturas indicadas son de sinterización.

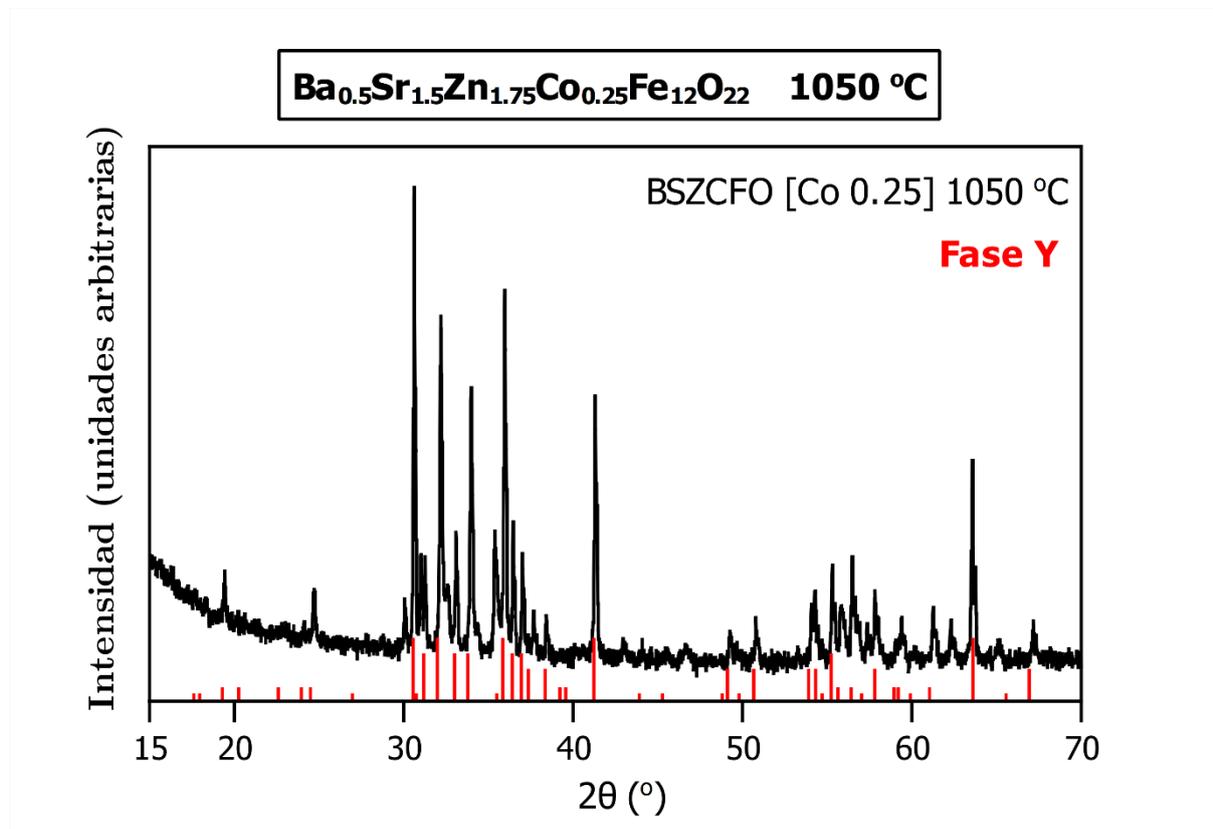


Figura B.1. Difractograma del compuesto con una sustitución de Co $x = 0.25$ a una temperatura de 1050°C .

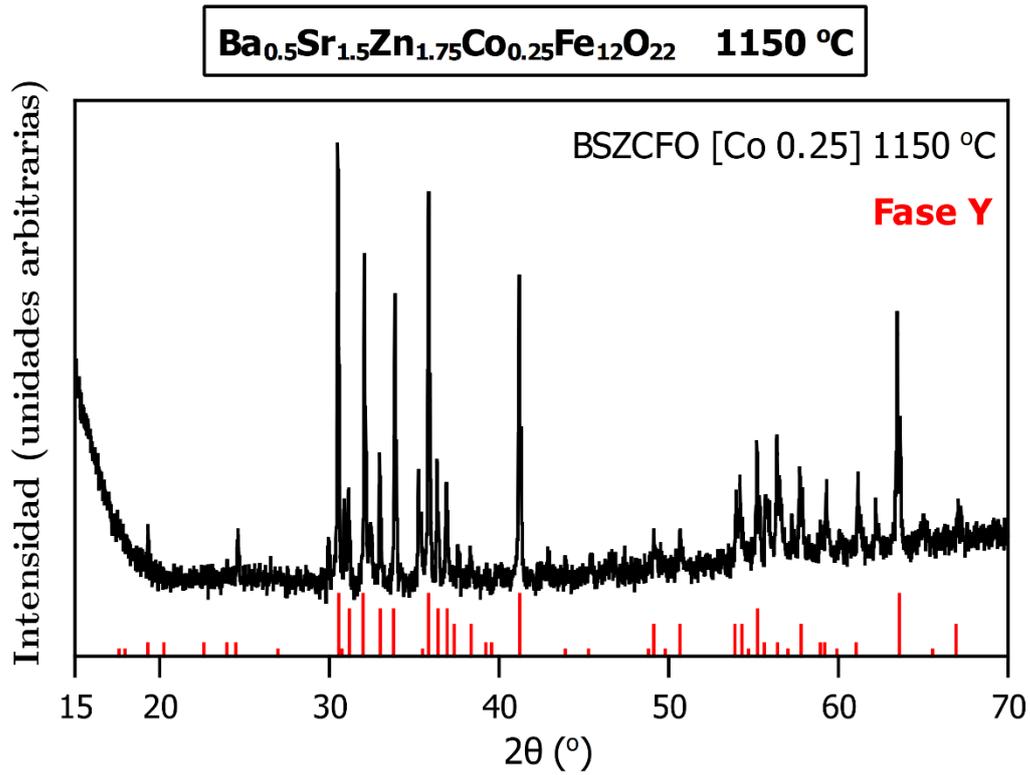


Figura B.2. Difractograma del compuesto con una sustitución de Co $x = 0.25$ a una temperatura de 1150°C.

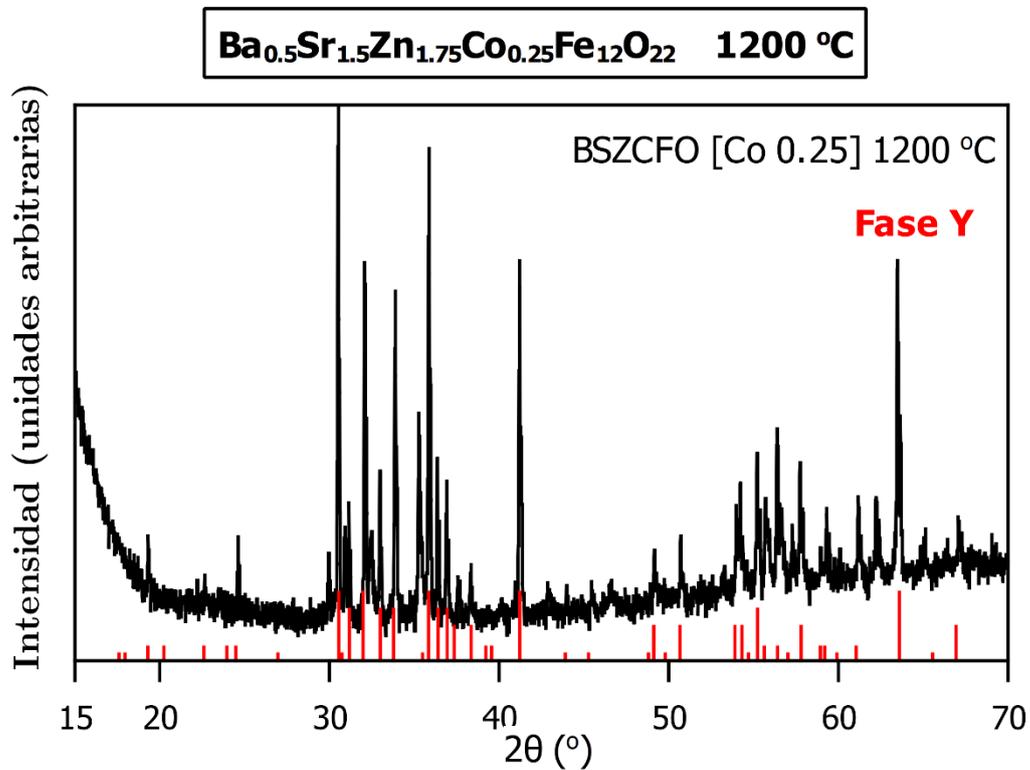


Figura B.3. Difractograma del compuesto con una sustitución de Co $x = 0.25$ a una temperatura de 1200°C.

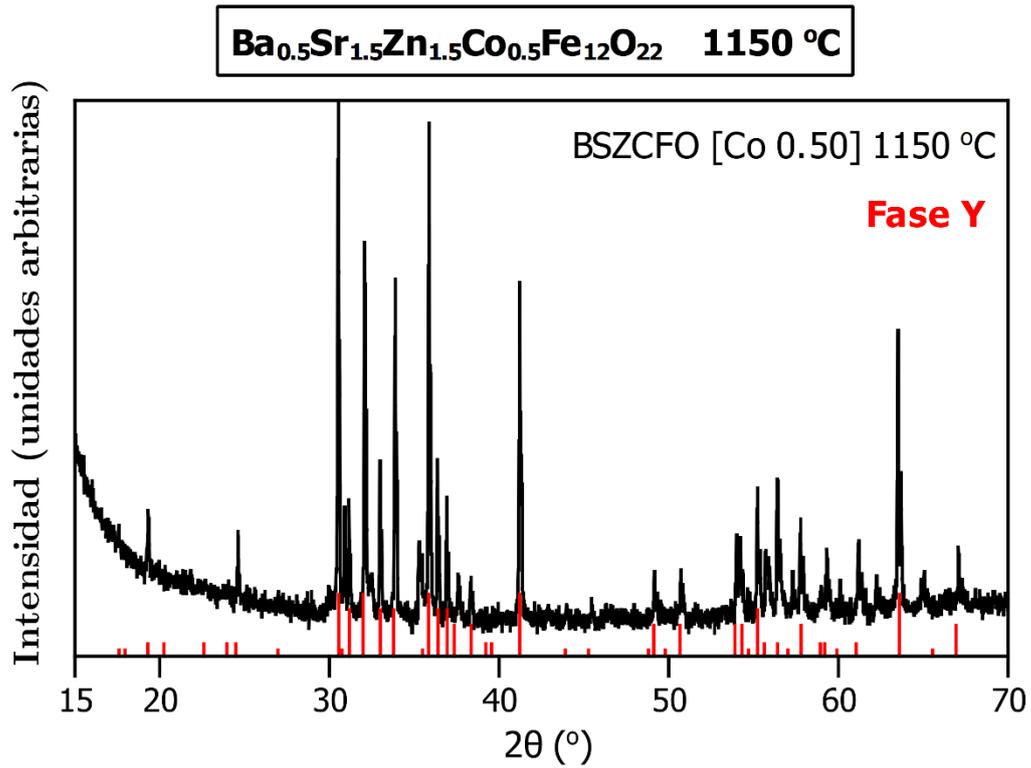


Figura B.4. Difractograma del compuesto con una sustitución de Co $x = 0.5$ a una temperatura de 1150°C.

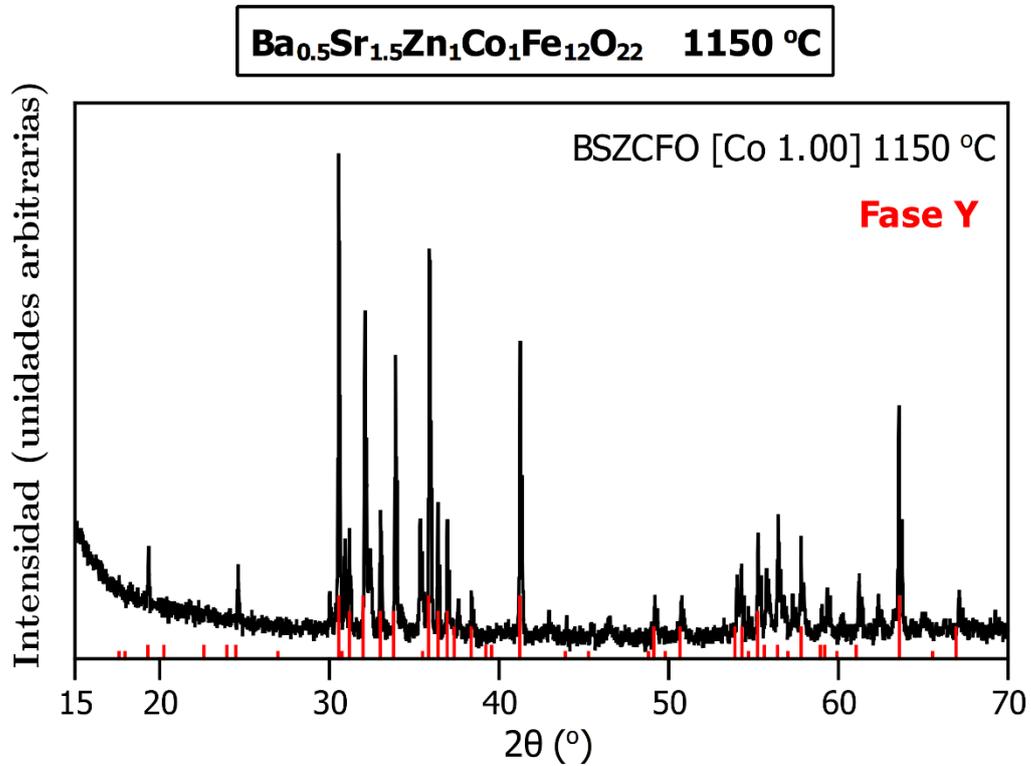


Figura B.5. Difractograma del compuesto con una sustitución de Co $x = 1$ a una temperatura de 1150°C.

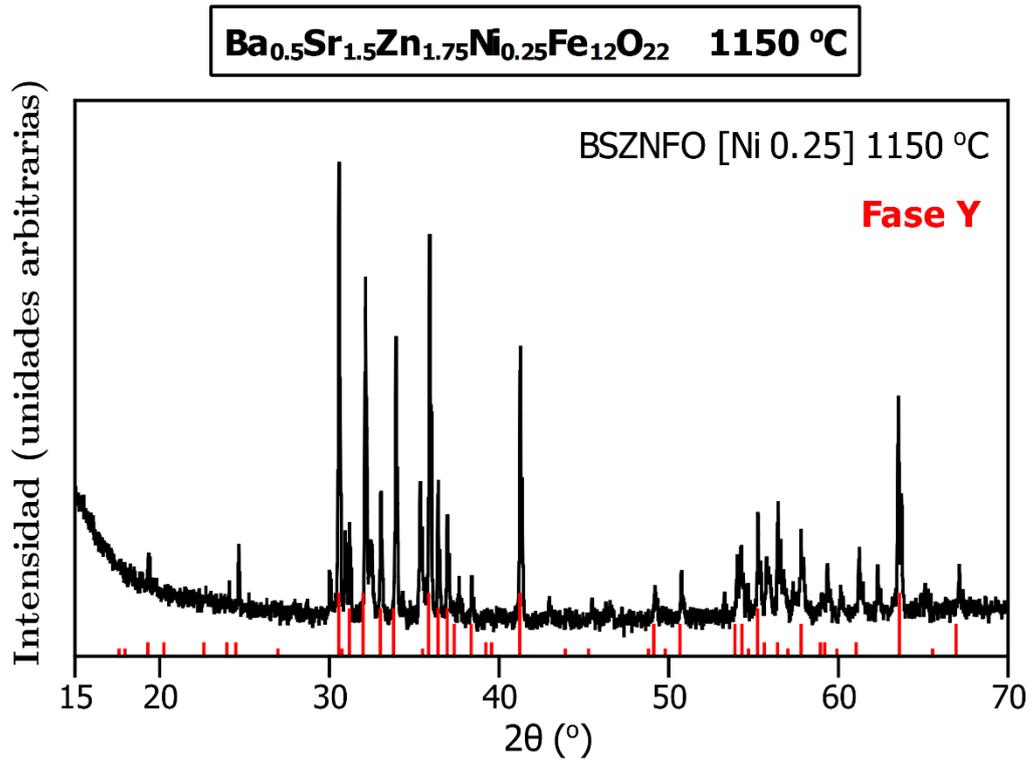


Figura B.6. Difractograma del compuesto con una sustitución de Ni $x = 0.25$ a una temperatura de 1150°C.

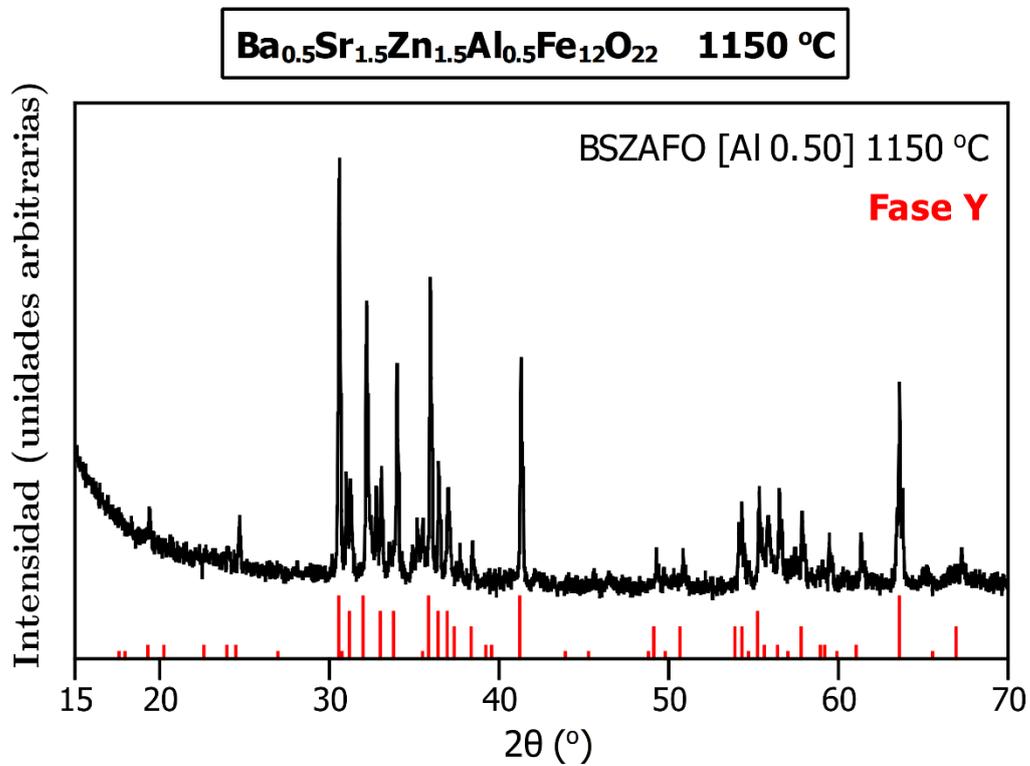


Figura B.7. Difractograma del compuesto con una sustitución de Al $x = 0.5$ a una temperatura de 1150°C.

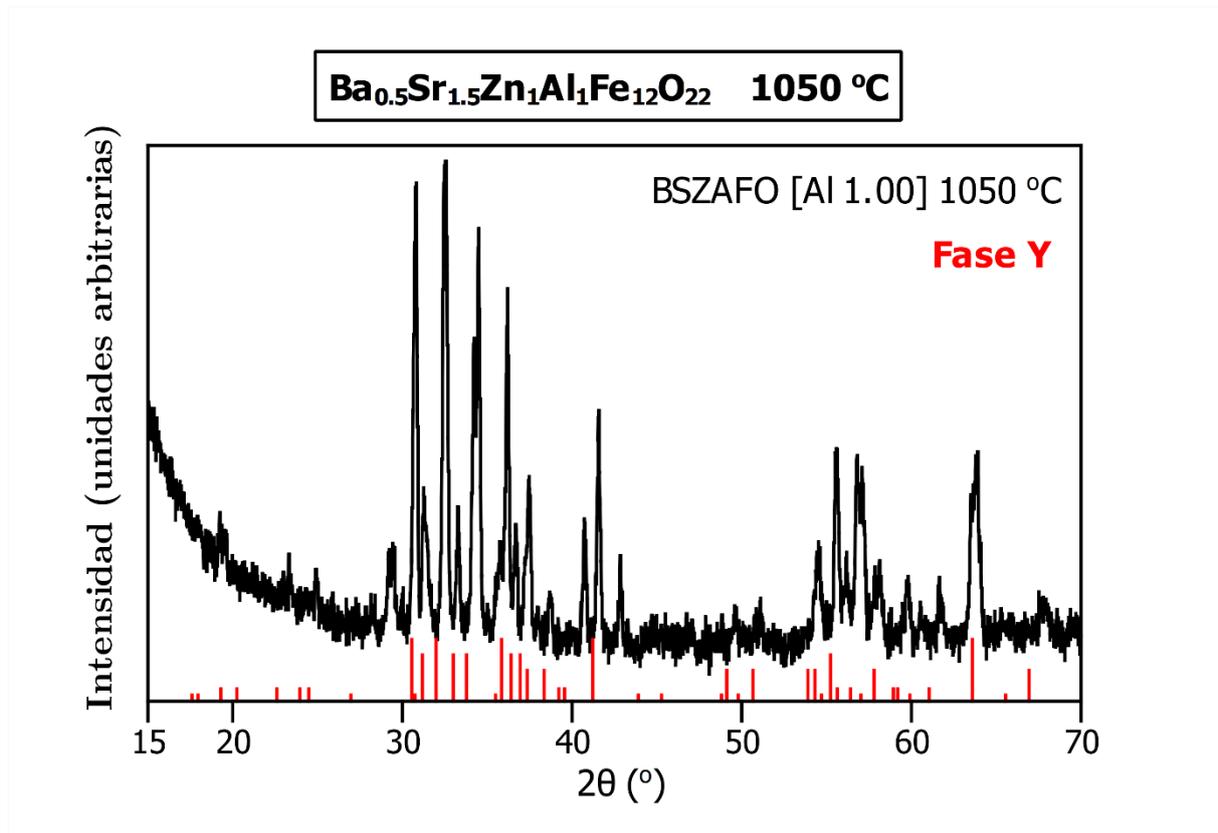


Figura B.8. Difractograma del compuesto con una sustitución de Al $x = 1$ a una temperatura de 1050°C (Fase Y)

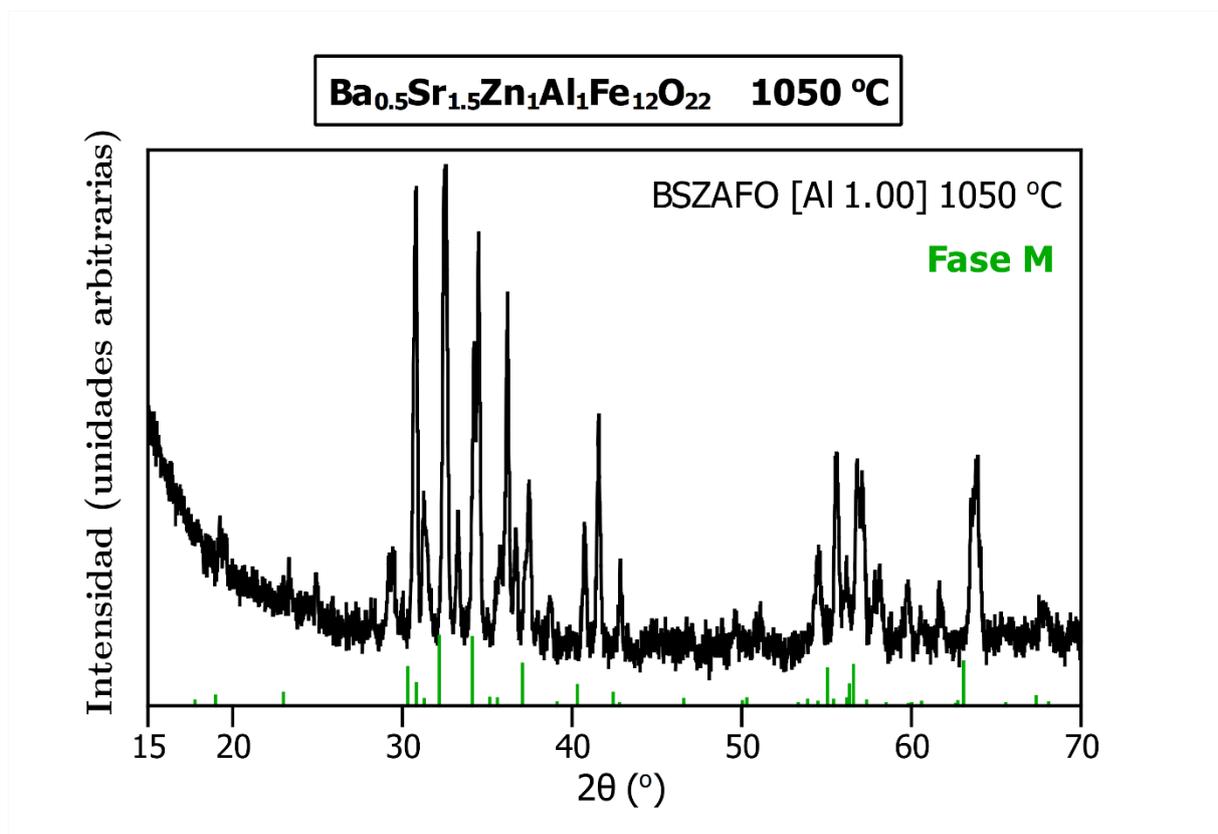


Figura B.9. Difractograma del compuesto con una sustitución de Al $x = 1$ a una temperatura de 1050°C (Fase M)

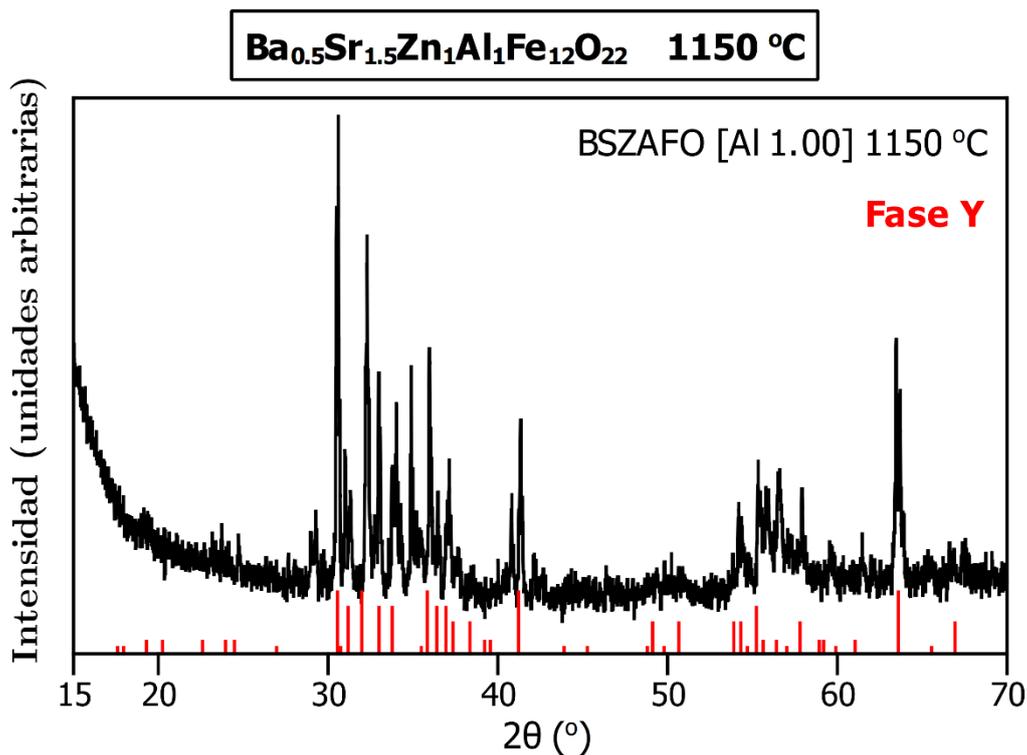


Figura B.10. Difractograma del compuesto con una sustitución de Al $x = 1$ a una temperatura de 1150°C.

B.2. Patrones de difracción estándar

A continuación se incluyen los patrones de difracción estándar del “*International Centre for Diffraction Data*” (ICDD) de las ferritas hexagonales de fases *M*, *Y* y *Z*:

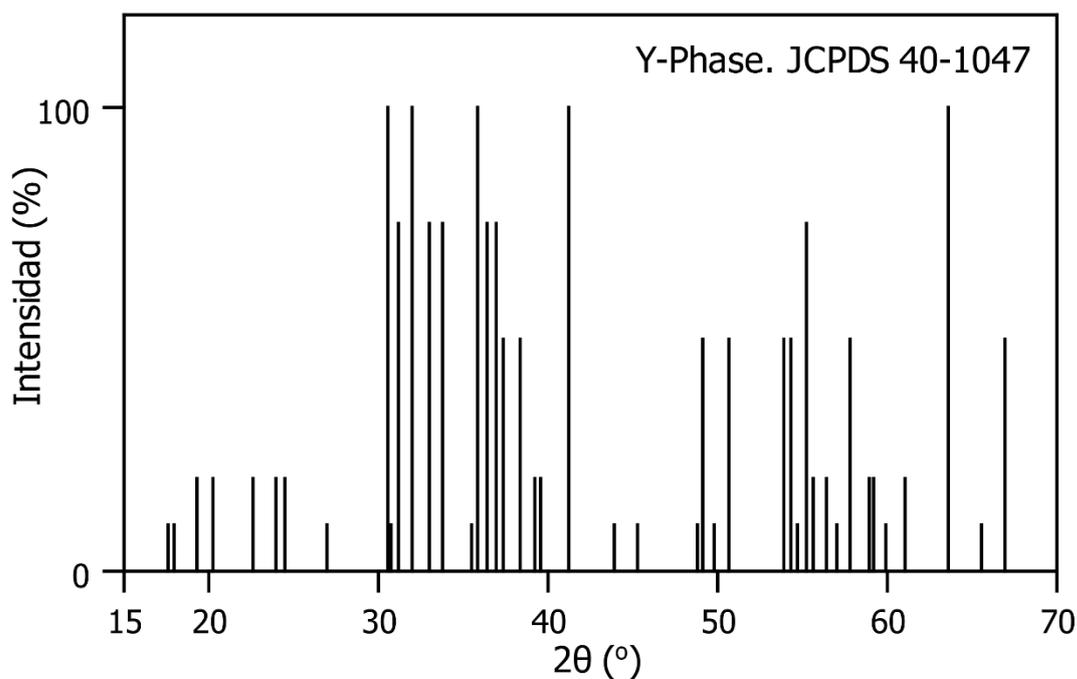


Figura B.11. Patrón de difracción de la fase Y (ICDD).

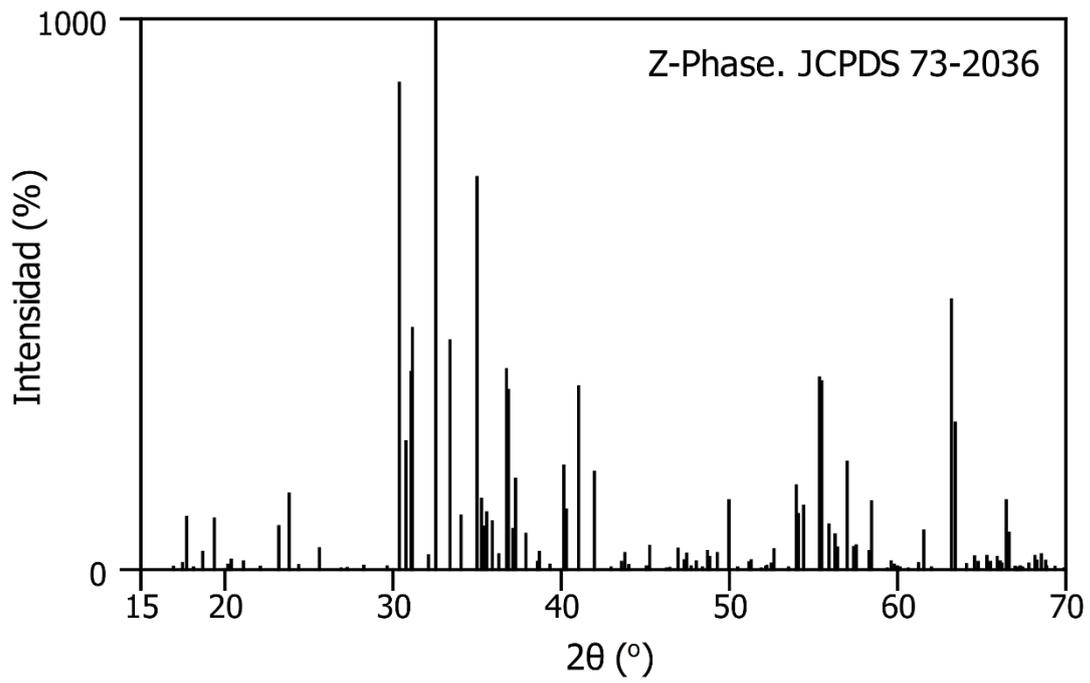


Figura B.12. Patrón de difracción de la fase Z (ICDD).

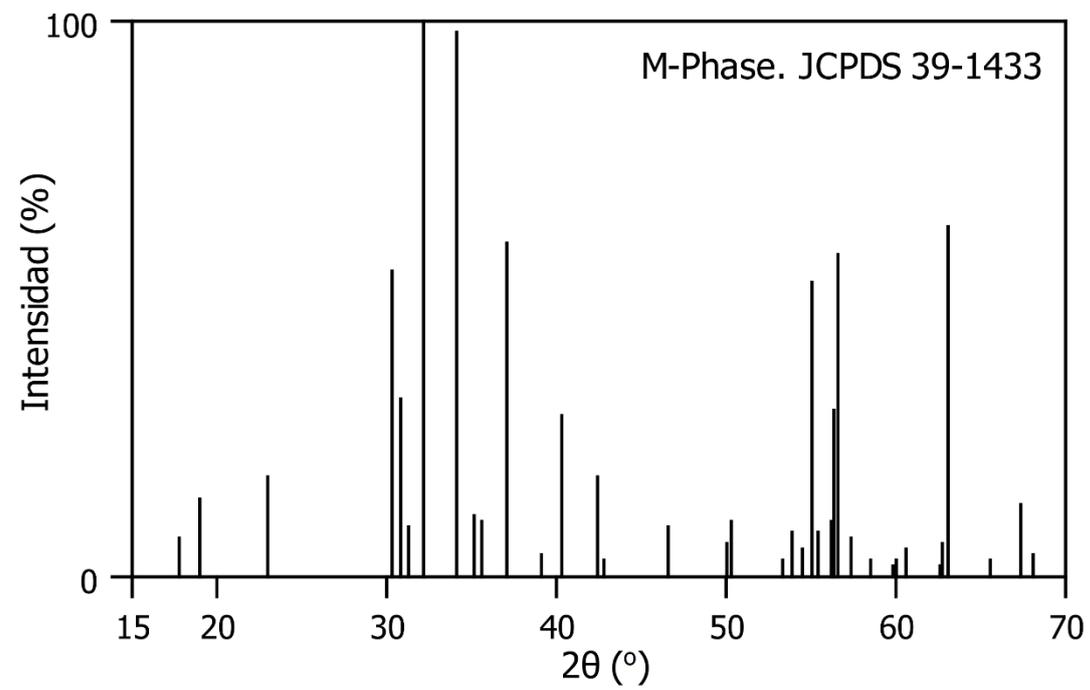


Figura B.13. Patrón de difracción de la fase M (ICDD).

Apéndice C. Ciclos de histéresis

C.1. Familia BSZCFO: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

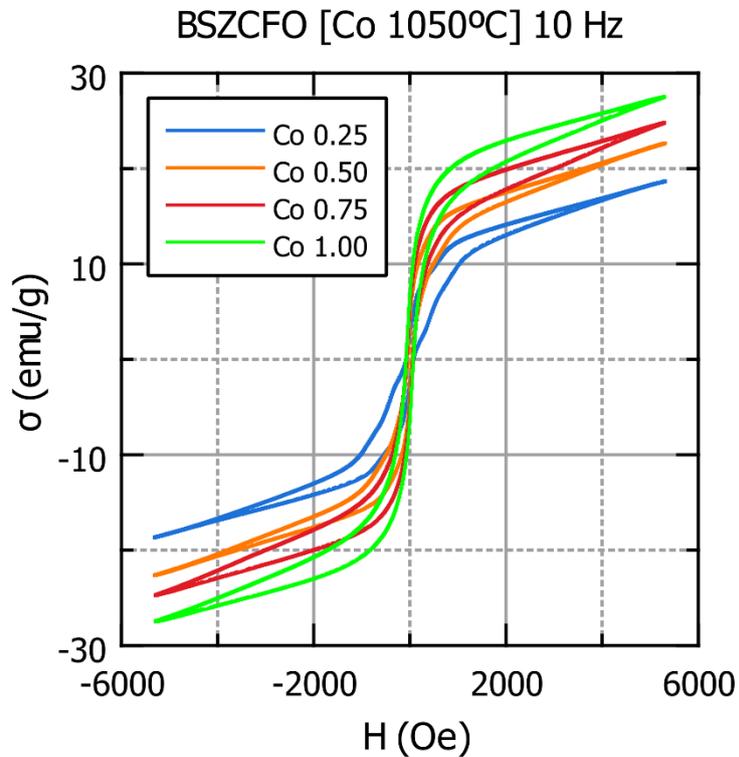


Figura C.1. Ciclos de la familia BSZCFO a la temperatura de sinterización de 1050°C según el grado de sustitución.

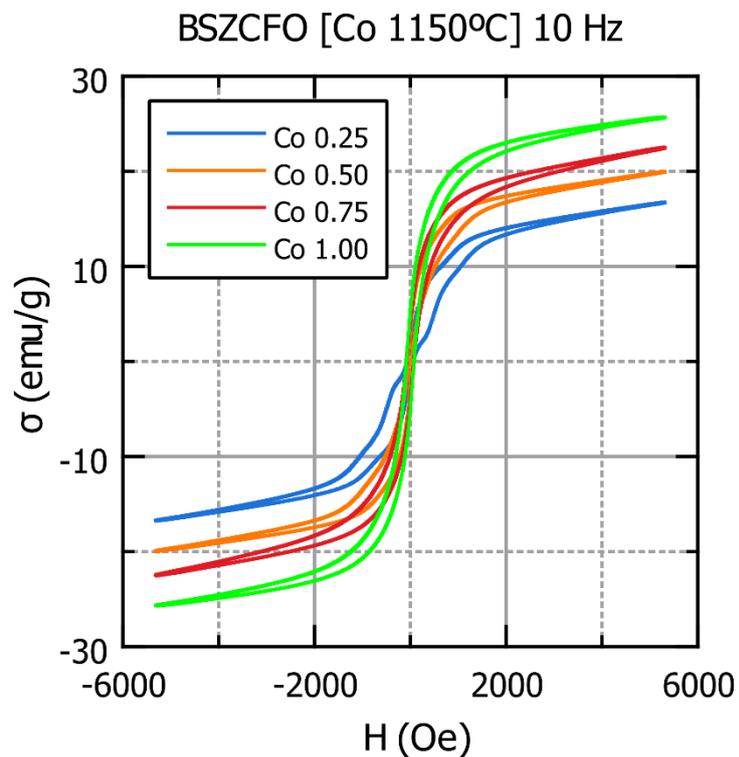


Figura C.2. Ciclos de la familia BSZCFO a la temperatura de sinterización de 1150°C según el grado de sustitución.

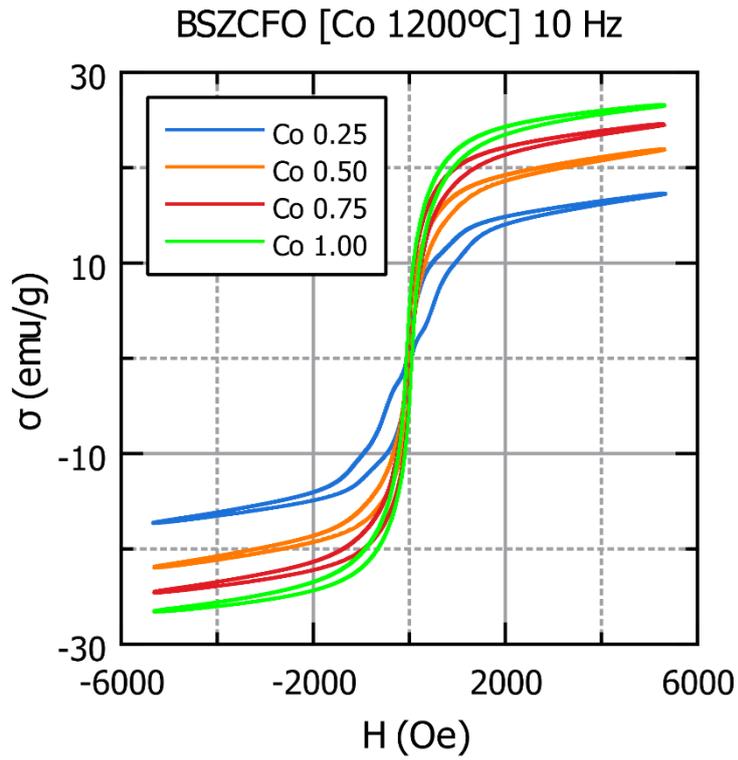


Figura C.3. Ciclos de la familia BSZCFO a la temperatura de sinterización de 1200°C según el grado de sustitución.

C.2. Familia BSZNFO: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

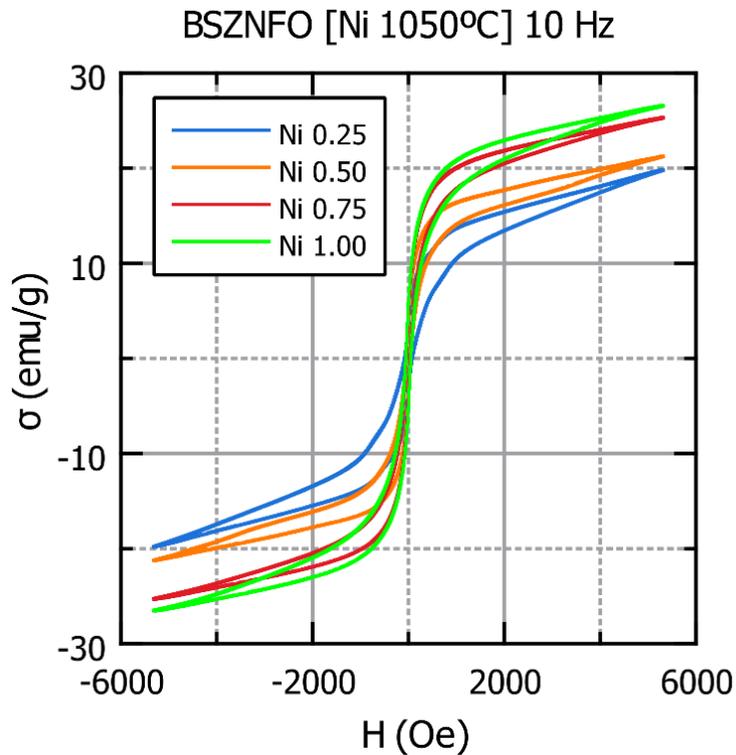


Figura C.4. Ciclos de la familia BSZNFO a la temperatura de sinterización de 1050°C según el grado de sustitución.

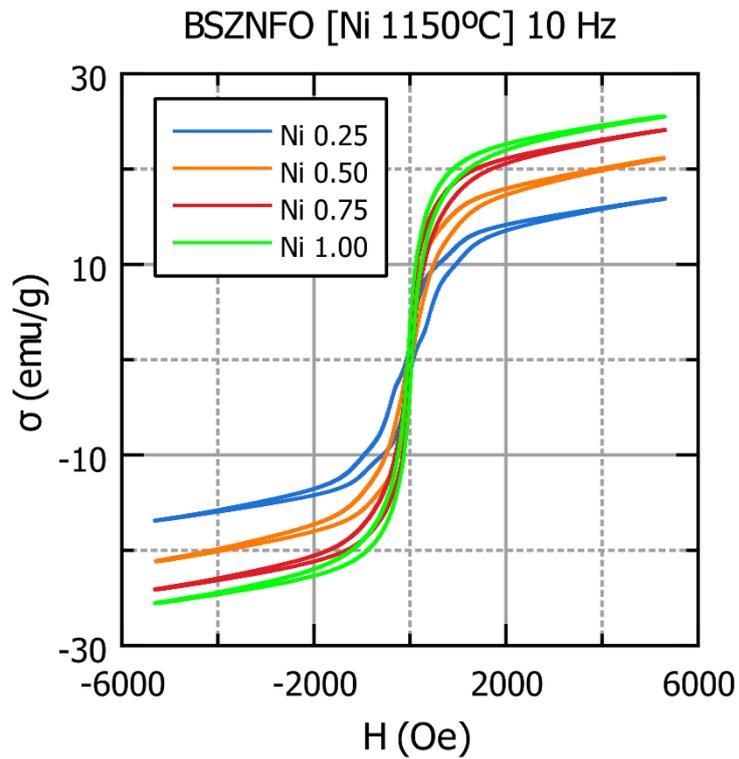


Figura C.5. Ciclos de la familia BSZNFO a la temperatura de sinterización de 1150°C según el grado de sustitución.

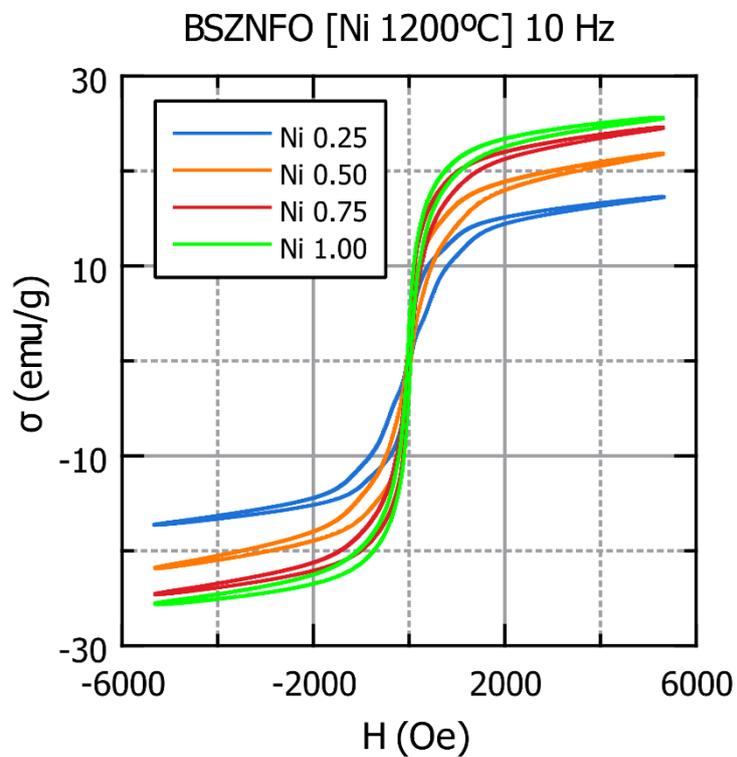


Figura C.6. Ciclos de la familia BSZNFO a la temperatura de sinterización de 1200°C según el grado de sustitución.

C.3. Familia BSZAFO: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Al}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

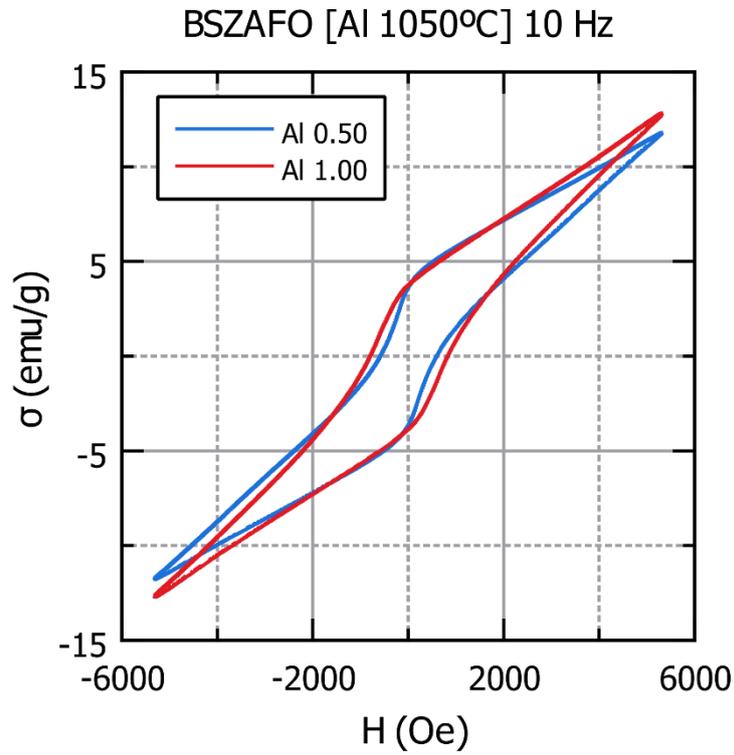


Figura C.7. Ciclos de la familia BSZAFO a la temperatura de sinterización de 1050°C según el grado de sustitución.

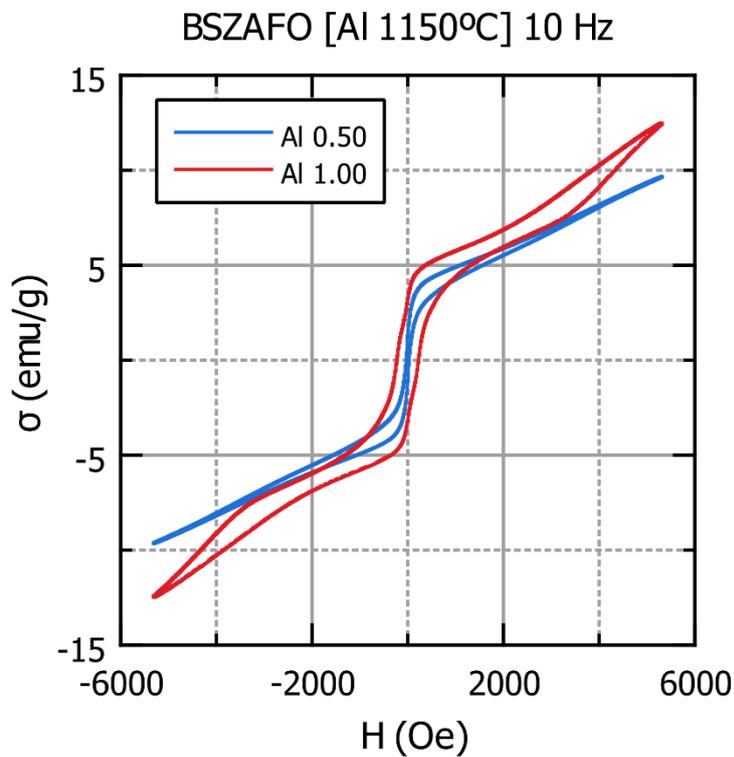


Figura C.8. Ciclos de la familia BSZAFO a la temperatura de sinterización de 1150°C según el grado de sustitución.

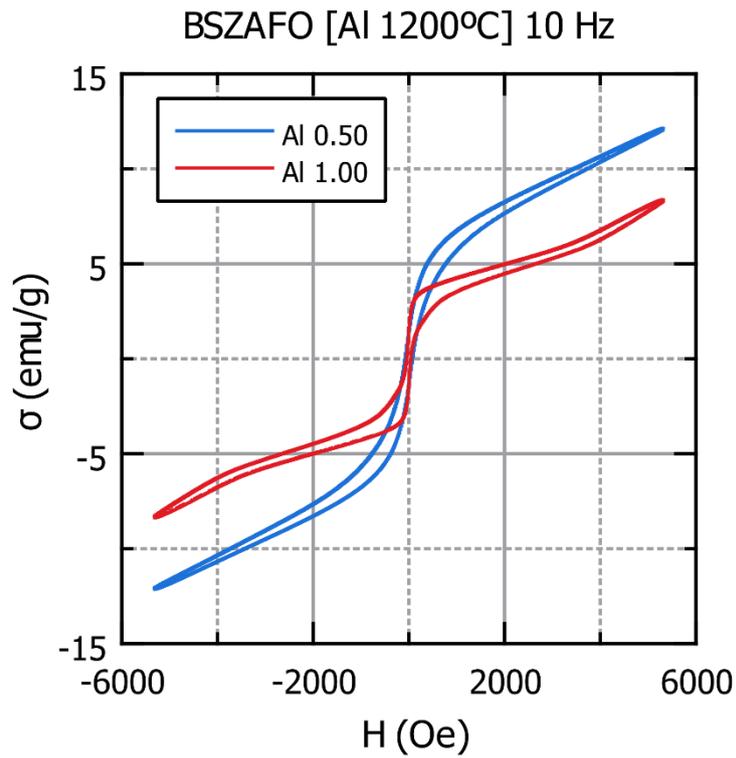


Figura C.9. Ciclos de la familia BSZAFO a la temperatura de sinterización de 1200°C según el grado de sustitución.

C.4. Ciclos de histéresis por composición química

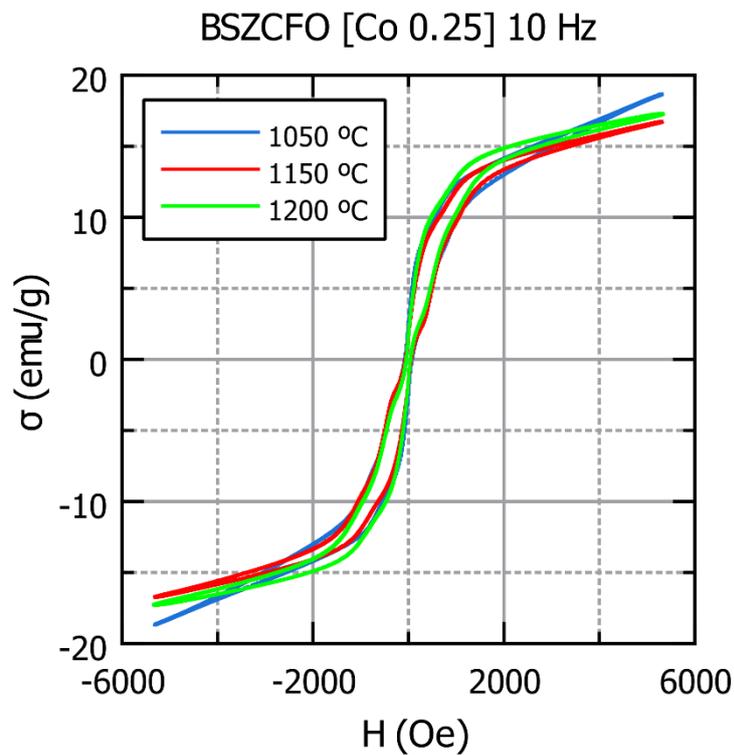


Figura C.10. Ciclos del compuesto con una sustitución de Co $x = 0.25$ a diferentes temperatura de sinterización.

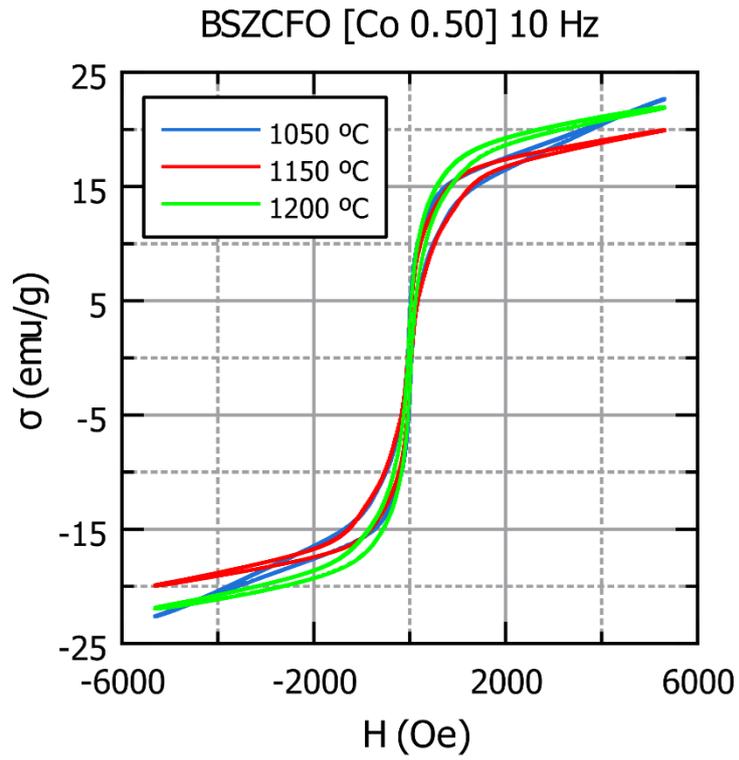


Figura C.11. Ciclos del compuesto con una sustitución de Co $x = 0.5$ a diferentes temperaturas de sinterización.

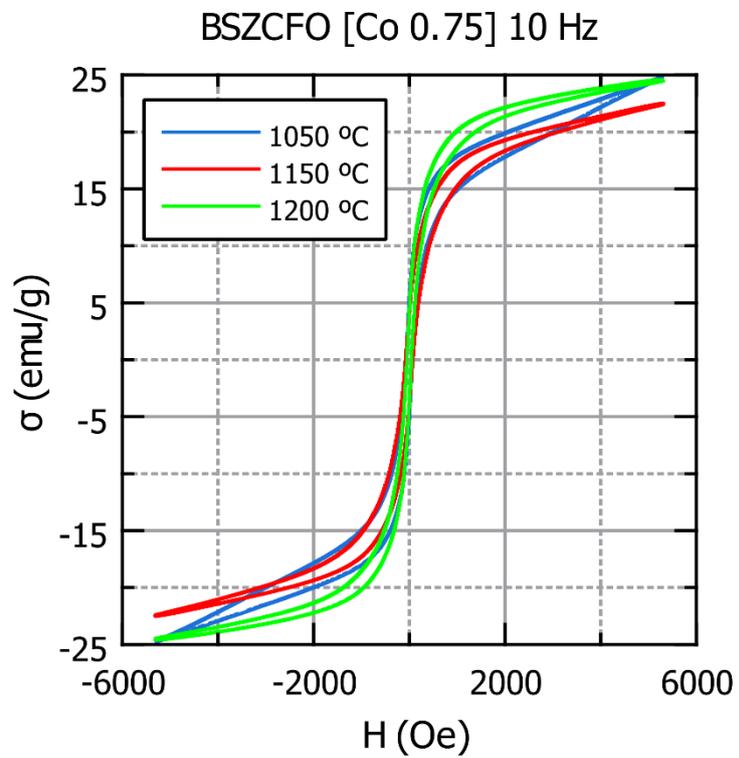


Figura C.12. Ciclos del compuesto con una sustitución de Co $x = 0.75$ a diferentes temperaturas de sinterización.

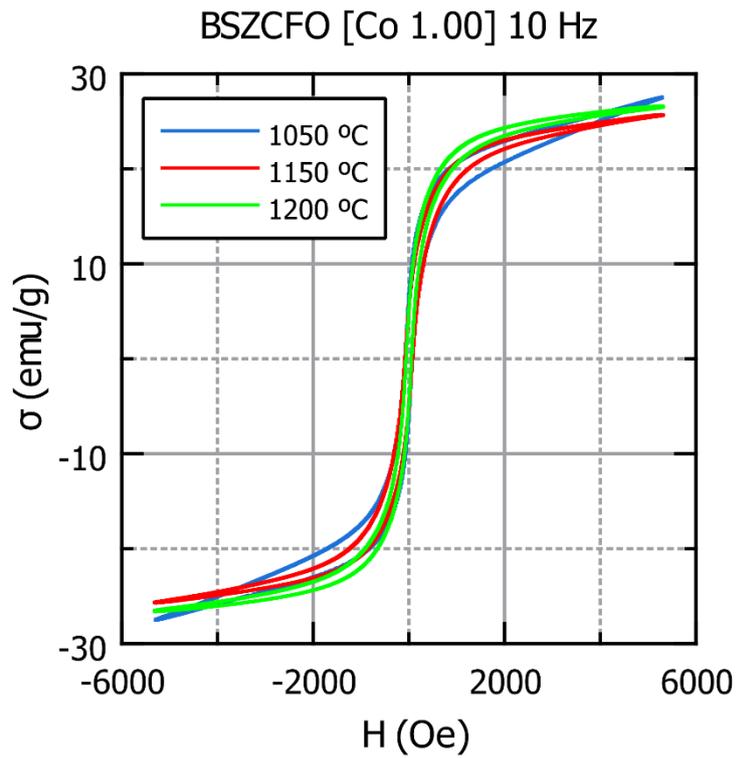


Figura C.13. Ciclos del compuesto con una sustitución de Co $x = 1$ a diferentes temperaturas de sinterización.

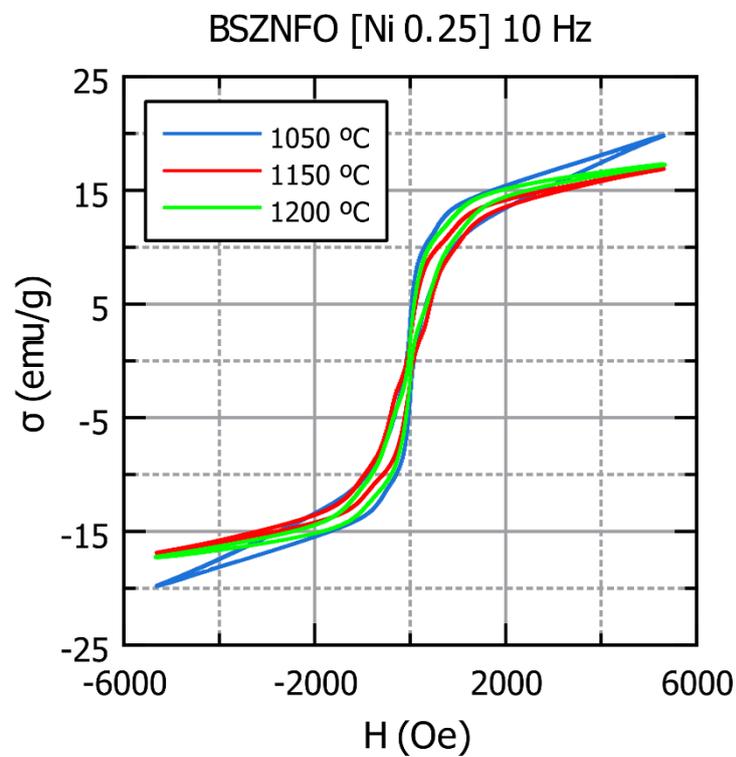


Figura C.14. Ciclos del compuesto con una sustitución de Ni $x = 0.25$ a diferentes temperaturas de sinterización.

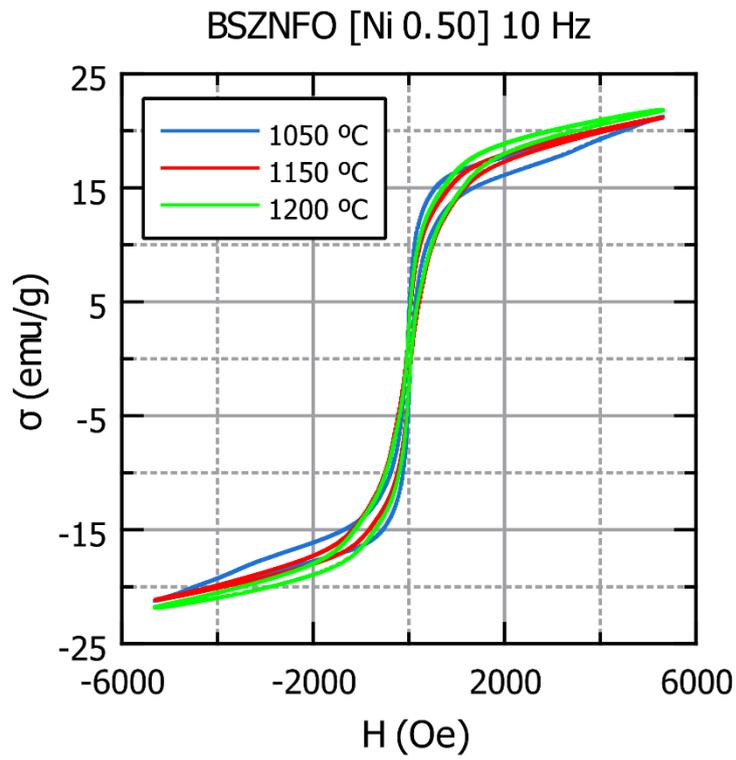


Figura C.15. Ciclos del compuesto con una sustitución de Ni $x = 0.5$ a diferentes temperaturas de sinterización.

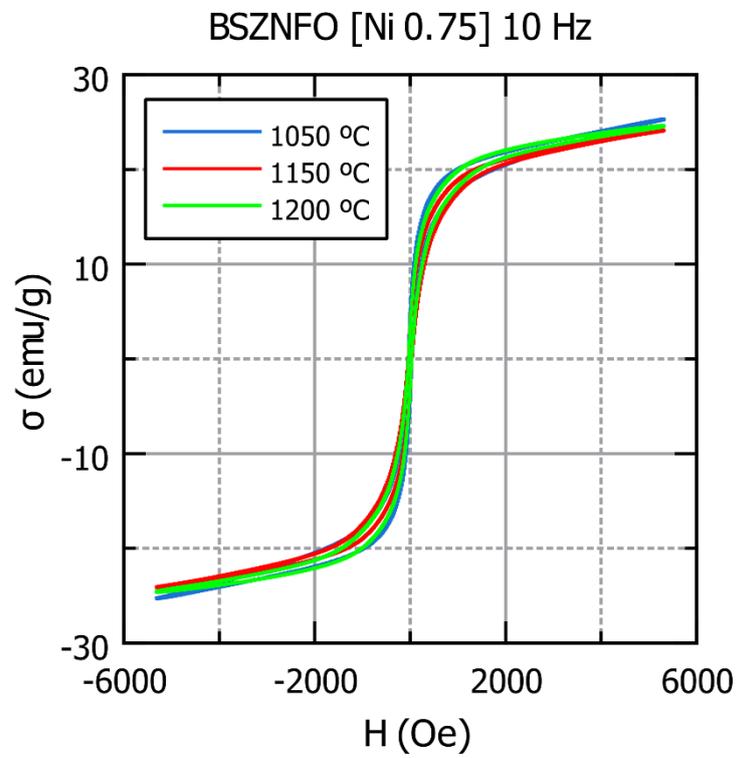


Figura C.16. Ciclos del compuesto con una sustitución de Ni $x = 0.75$ a diferentes temperaturas de sinterización.

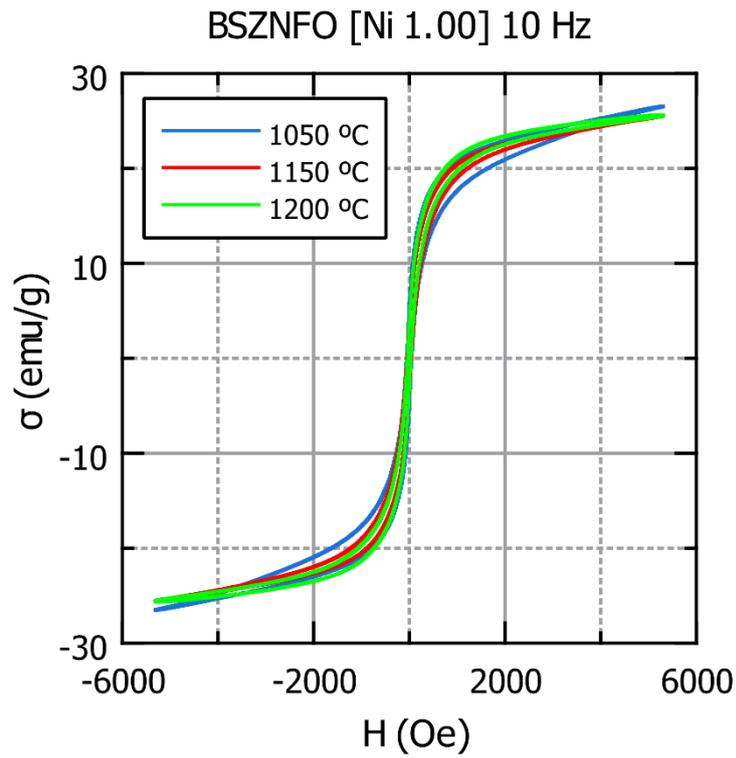


Figura C.17. Ciclos del compuesto con una sustitución de Ni $x = 1$ a diferentes temperaturas de sinterización.

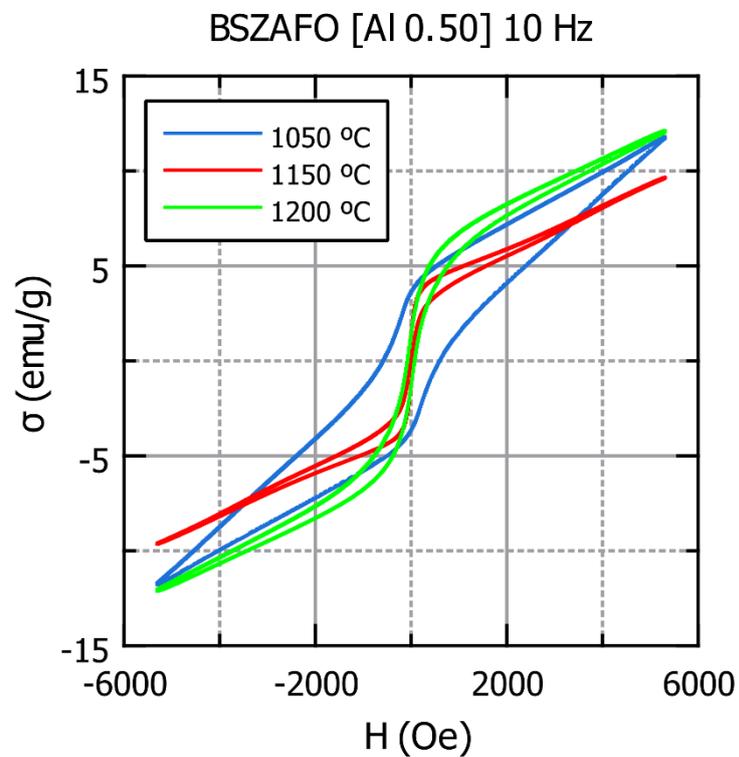


Figura C.18. Ciclos del compuesto con una sustitución de Al $x = 0.5$ a diferentes temperaturas de sinterización.

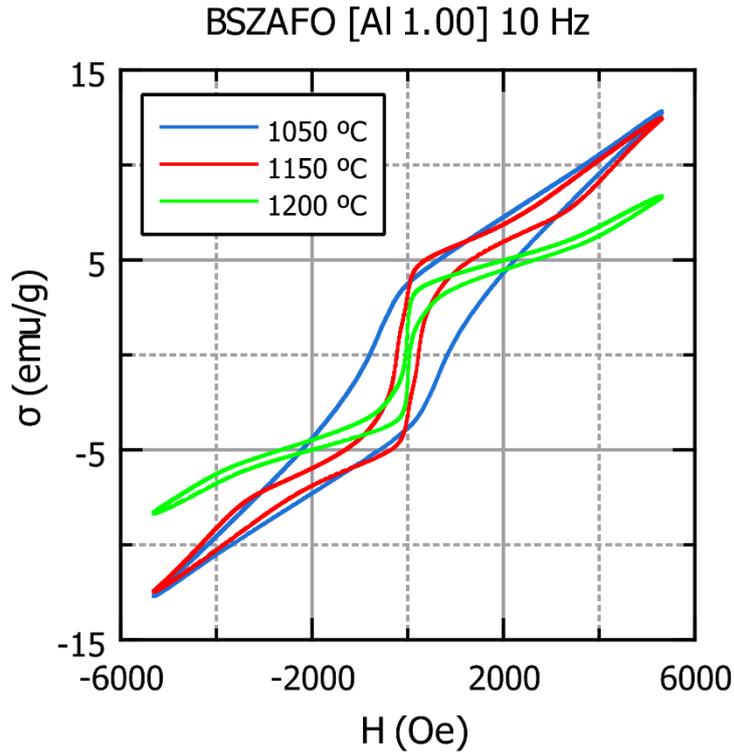


Figura C.19. Ciclos del compuesto con una sustitución de Al $x = 1$ a diferentes temperaturas de sinterización.

C.5. Parámetros característicos de los ciclos

■ Imanación de saturación, imanación remanente y campo coercitivo en compuestos con sustituciones de cobalto (Co)

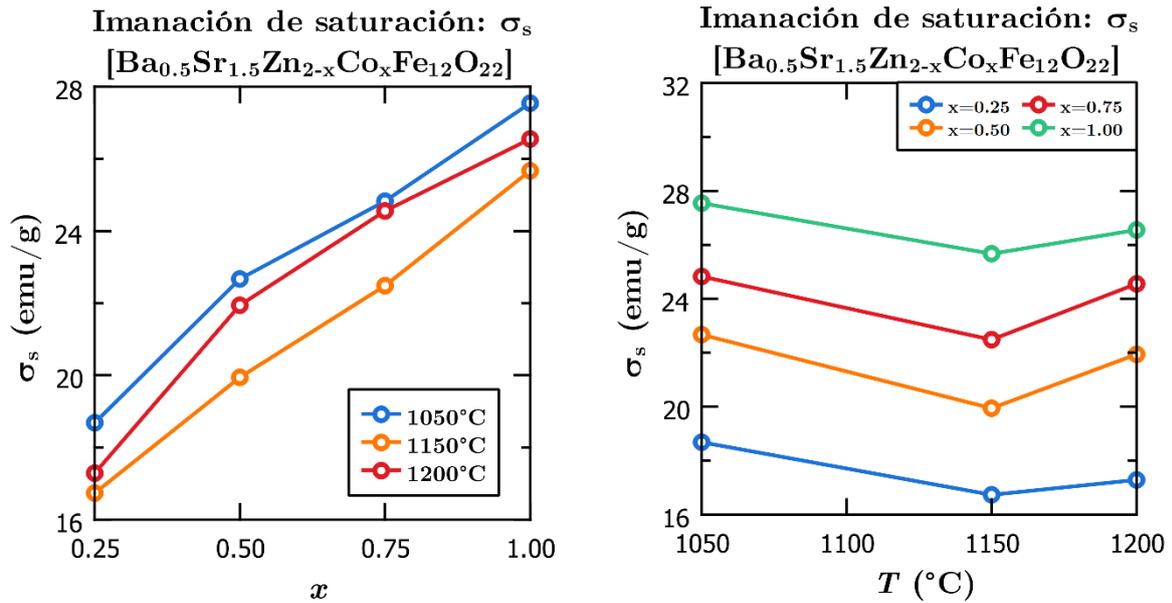


Figura C.20. Imanación de saturación en compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

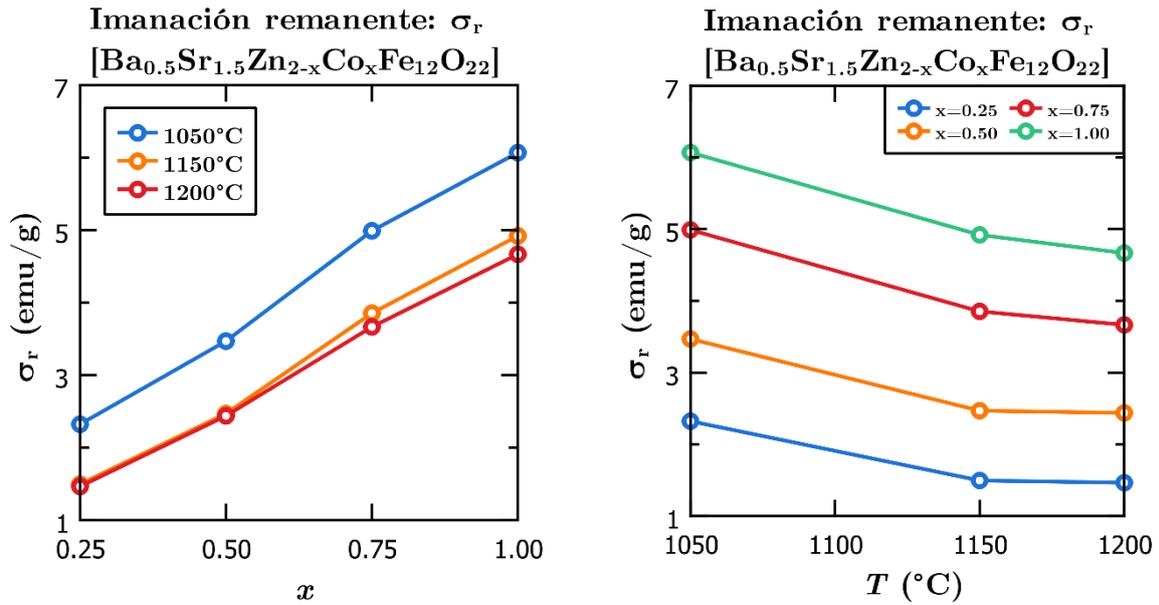


Figura C.21. Imanación remanente en compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

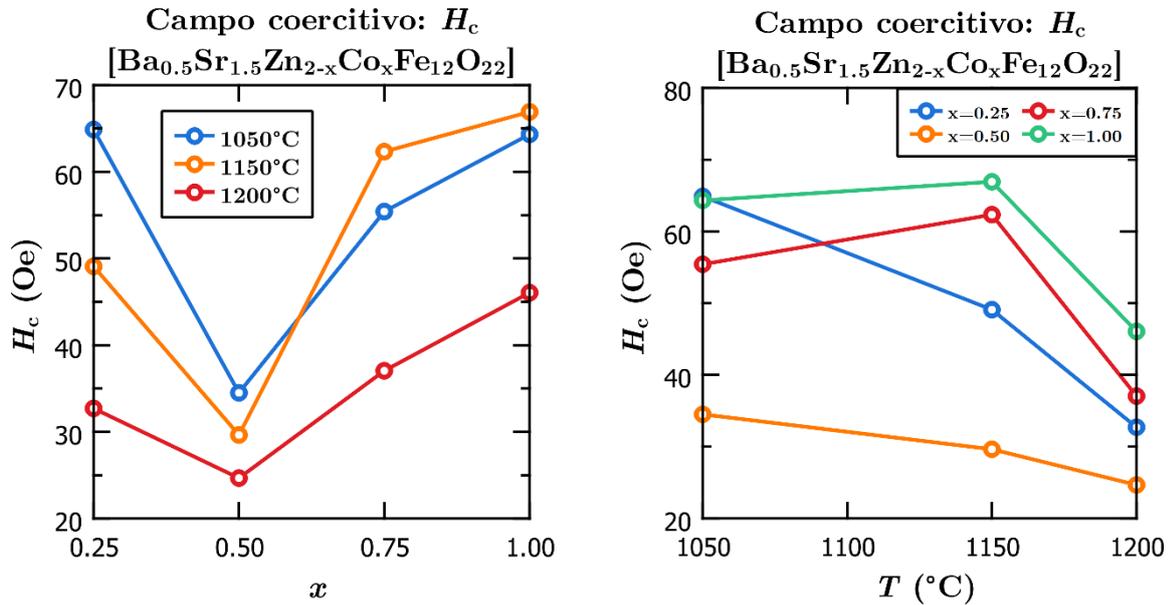


Figura C.22. Campo coercitivo en compuestos con sustituciones de Co según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

■ Imanación de saturación, imanación remanente y campo coercitivo en compuestos con sustituciones de níquel (Ni)

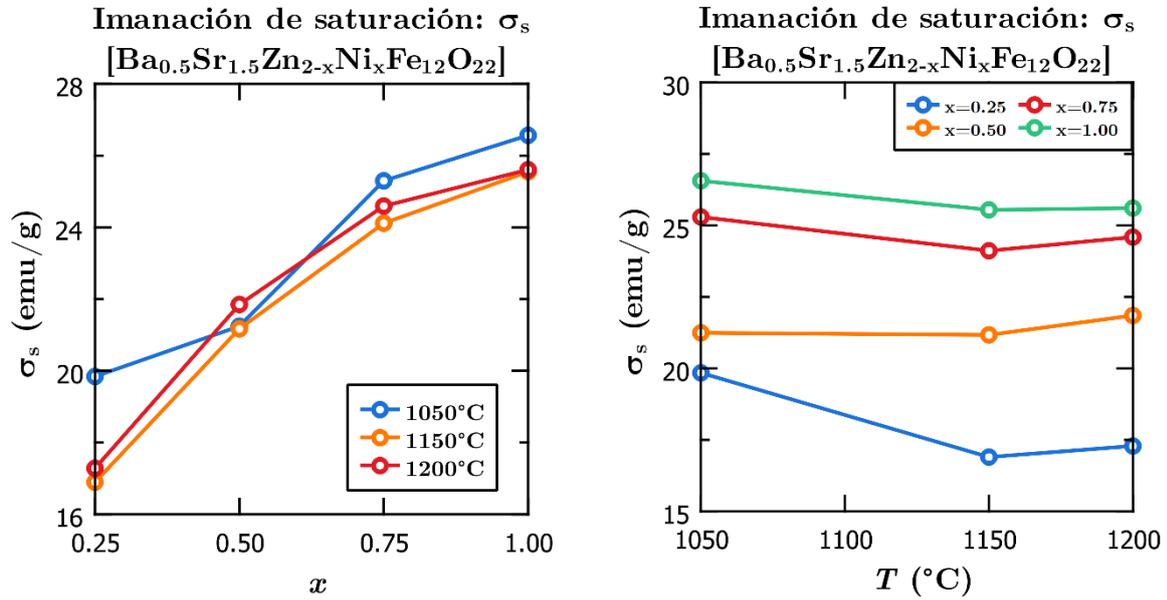


Figura C.23. Imanación de saturación en compuestos con sustituciones de Ni según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

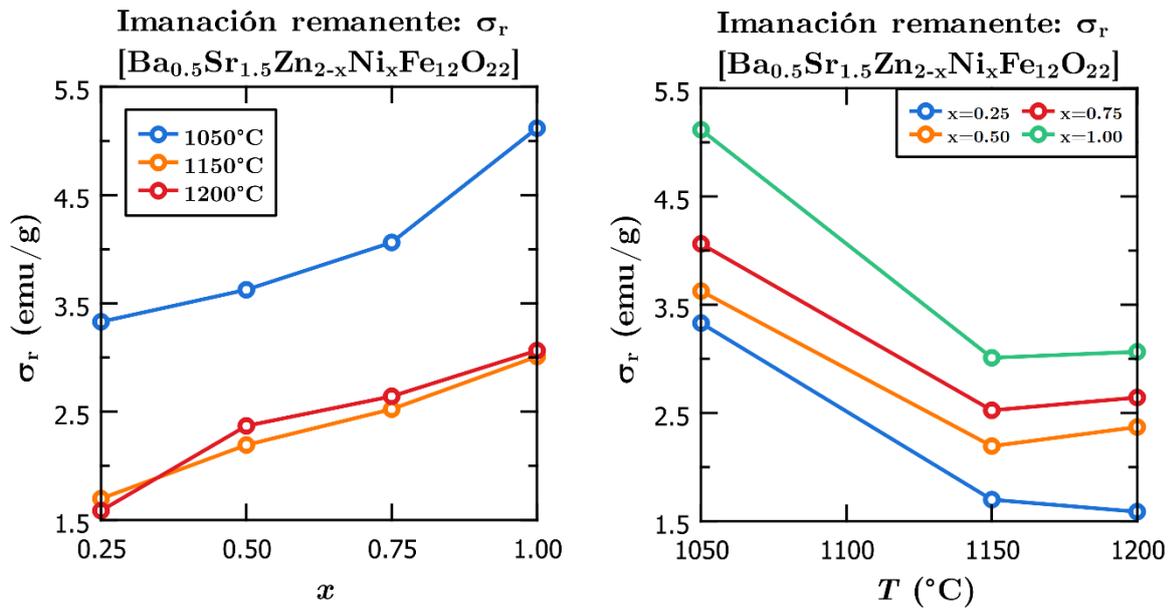


Figura C.24. Imanación remanente en compuestos con sustituciones de Ni según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

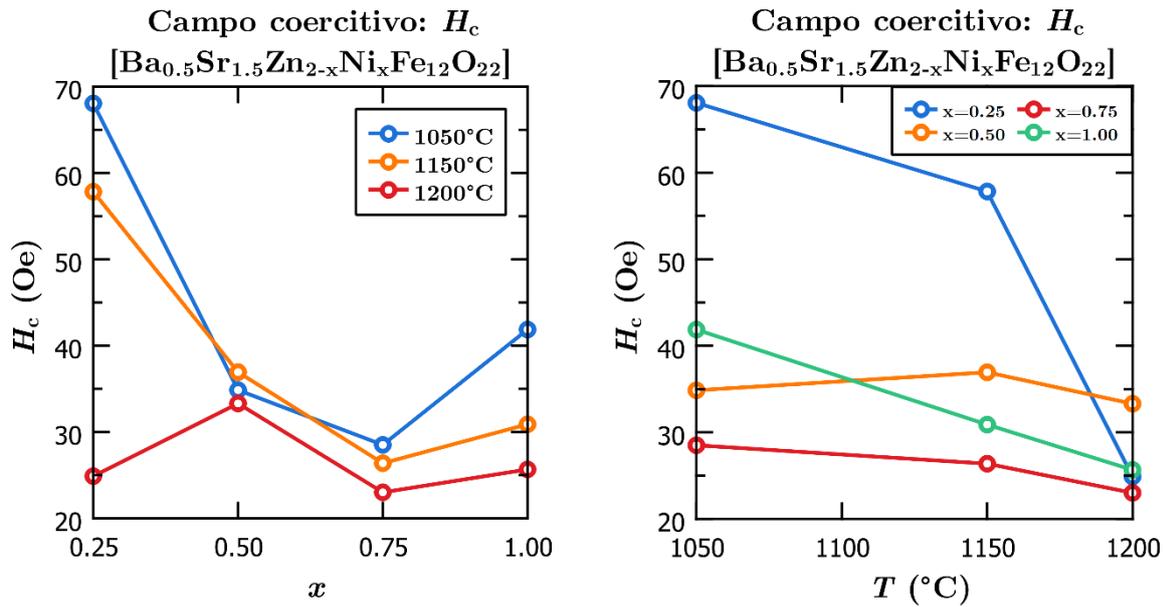


Figura C.25. Campo coercitivo en compuestos con sustituciones de Ni según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

■ Imanación de saturación, imanación remanente y campo coercitivo en compuestos con sustituciones de aluminio (Al)

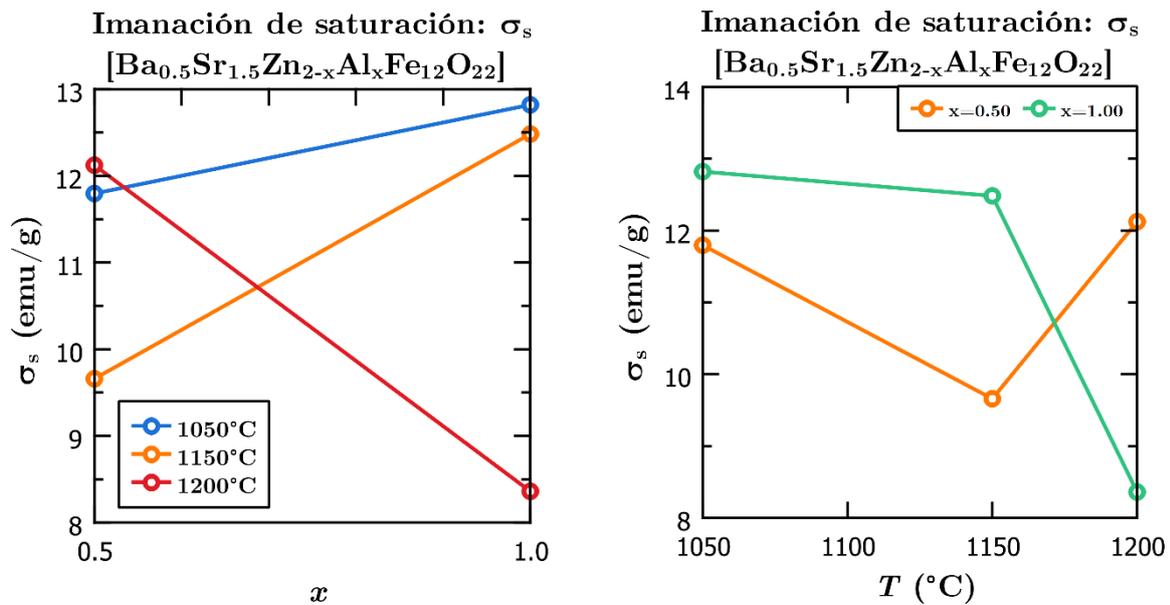


Figura C.26. Imanación de saturación en compuestos con sustituciones de Al según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

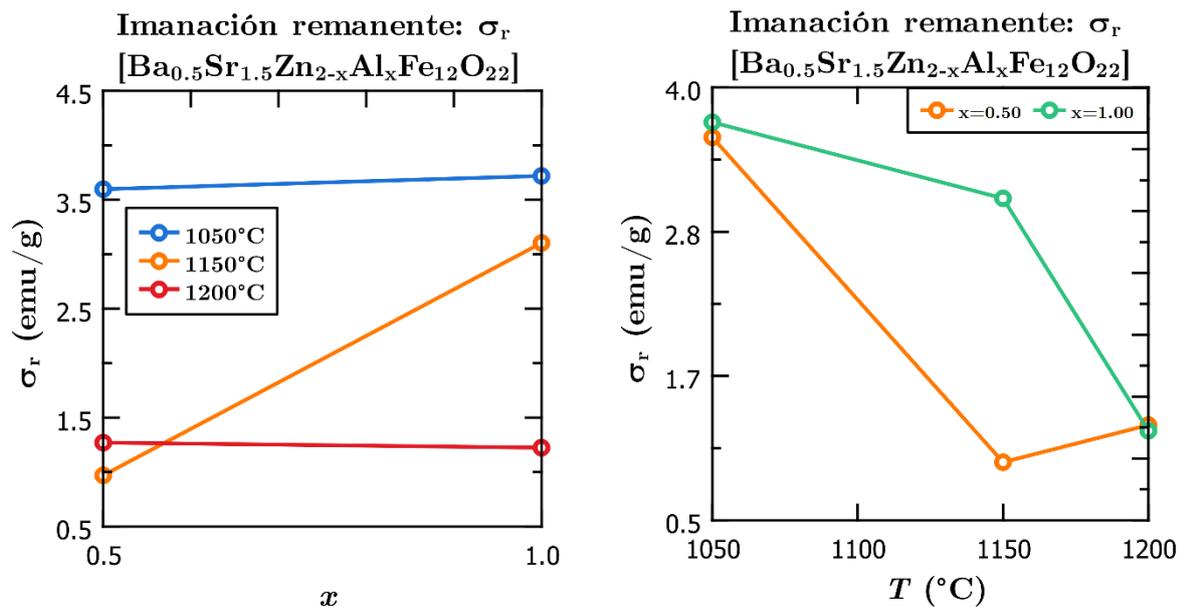


Figura C.27. Imanación remanente en compuestos con sustituciones de Al según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

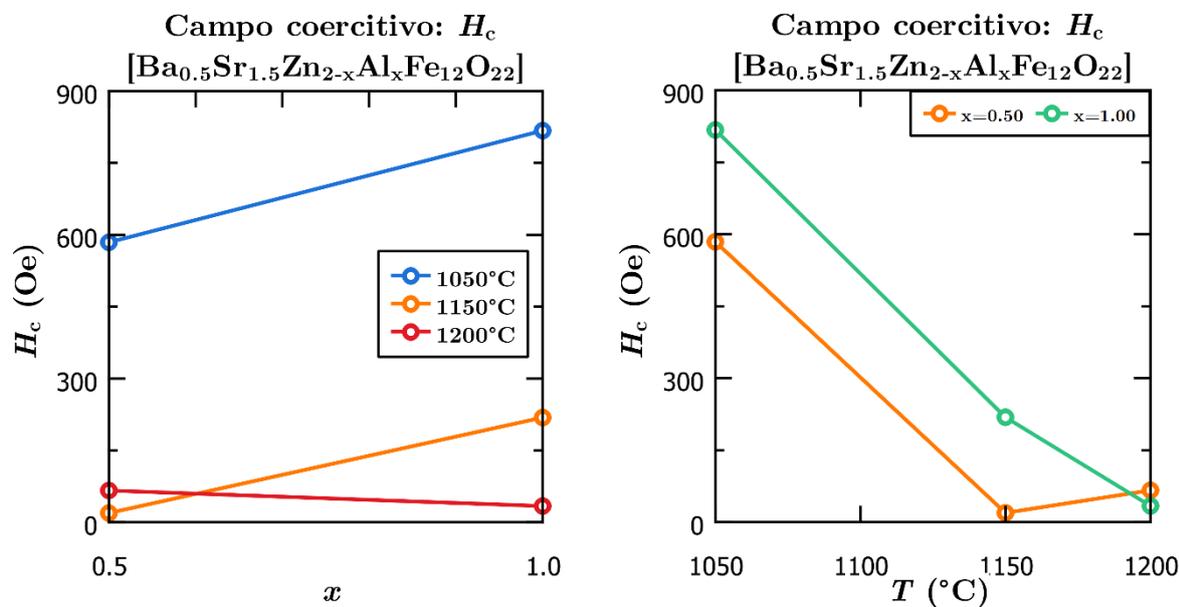


Figura C.28. Campo coercitivo en compuestos con sustituciones de Al según el grado de sustitución y la temperatura de sinterización.

Apéndice D. Cálculos estequiométricos

En este apéndice se detallan los cálculos estequiométricos realizados para la obtención de las masas necesarias de cada uno de los compuestos.

En cada caso se desean fabricar 5 g de un compuesto con fórmula $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_{2-x}Me_xFe_{12}O_{22}$ (hexaferritas de fase Y) a partir de los siguientes compuestos precursores (se incluye también el combustible para la reacción):

Compuesto	Fórmula química	Masa molar (g/mol)
Nitrato de bario	$Ba(NO_3)_2$	261.34
Nitrato de estroncio	$Sr(NO_3)_2$	211.63
Nitrato de cinc hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.49
Nitrato de cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291.04
Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.81
Nitrato de aluminio nonahidratado	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.13
Nitrato de hierro nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	403.95
Combustible	Fórmula química	Masa molar (g/mol)
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210.16

Tabla D.1. Masas molares de los compuestos empleados para la fabricación de ferritas hexagonales.

Las masas molares de los elementos químicos implicados en la formación de las hexaferritas son las siguientes:

Elemento	Símbolo	Masa molar (g/mol)
Bario	Ba	137.327
Estroncio	Sr	87.621
Cinc	Zn	65.382
Cobalto	Co	58.933
Níquel	Ni	58.693
Aluminio	Al	26.982
Hierro	Fe	55.845
Carbono	C	12.011
Oxígeno	O	15.999
Hidrógeno	H	1.008

Tabla D.2. Masas molares de los elementos.

En las reacciones de autocombustión se utiliza ácido cítrico como combustible. La proporción molar empleada entre el ácido cítrico y los moles de especies metálicas en el compuesto es de 1:1, es decir, por cada mol de sustancia fabricada se necesitan 16 moles (2+2+12) de ácido cítrico como combustible.

En los siguientes apartados se muestran los cálculos realizados para los diferentes compuestos fabricados.

■ **BSZCFO [Co $x = 0.25$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$**

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1.75 \cdot M(\text{Zn}) + 0.25 \cdot M(\text{Co}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1.75 \cdot 65.382 + 0.25 \cdot 58.9332 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1351.36125 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4835 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.1745 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.75 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.9262 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.25 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{291.04 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{0.2692 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{17.9352 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.36125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.4402 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

■ BSZCFO [Co $x = 0.50$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1.5 \cdot M(\text{Zn}) + 0.5 \cdot M(\text{Co}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1.5 \cdot 65.382 + 0.5 \cdot 58.9332 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1349.7481 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.7481 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.484053283 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.7481 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.175941644 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.7481 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.653030665 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.7481 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{291.04 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{0.539063548 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.7481 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{17.95668392 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.7481 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.45494622 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

■ **BSZCFO [Co $x = 0.75$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$**

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1.25 \cdot M(\text{Zn}) + 0.75 \cdot M(\text{Co}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1.25 \cdot 65.382 + 0.75 \cdot 58.9332 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1348.1364 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1348.1364 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4846 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1348.1364 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.1774 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1348.1364 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.25 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.3792 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1348.1364 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.75 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{291.04 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{0.8096 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1348.1364 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{17.9782 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1348.1364 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.4698 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

■ **BSZCFO [Co $x = 1.00$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$**

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1 \cdot M(\text{Zn}) + 1 \cdot M(\text{Co}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1 \cdot 65.382 + 1 \cdot 58.9332 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1346.5247 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.5247 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4852 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.5247 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.1788 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.5247 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.1047 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.5247 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{291.04 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.0807 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.5247 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{17.9997 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.5247 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.48476 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

■ **BSZNFO [Ni $x = 0.25$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$**

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1.75 \cdot M(\text{Zn}) + 0.25 \cdot M(\text{Ni}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1.75 \cdot 65.382 + 0.25 \cdot 58.693 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1351.30125 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.30125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4835 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.30125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.1746 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.30125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.75 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.9263 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.30125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.25 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{290.81 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{0.2690 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.30125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{17.9360 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1351.30125 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.4407 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

■ **BSZNFO [Ni $x = 0.50$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$**

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1.5 \cdot M(\text{Zn}) + 0.5 \cdot M(\text{Ni}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1.5 \cdot 65.382 + 0.5 \cdot 58.693 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1349.628 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.628 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4841 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.628 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.1760 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.628 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.6530 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.628 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{290.81 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{0.5387 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.628 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{17.9583 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1349.628 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.4561 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

■ BSZNFO [Ni $x = 0.75$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1.25 \cdot M(\text{Zn}) + 0.75 \cdot M(\text{Ni}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1.25 \cdot 65.382 + 0.75 \cdot 58.693 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1347.9578 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1347.9578 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4847 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1347.9578 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.1775 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1347.9578 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.25 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.3794 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1347.9578 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.75 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{290.81 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{0.8090 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1347.9578 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{17.9805 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1347.9578 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.4716 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

■ **BSZNFO [Ni $x = 1.00$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$**

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1 \cdot M(\text{Zn}) + 1 \cdot M(\text{Ni}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1 \cdot 65.382 + 1 \cdot 58.693 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1346.2860 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.2860 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4853 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.2860 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.1790 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.2860 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.1049 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.2860 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{290.81 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.0800 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.2860 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{18.0029 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1346.2860 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Ni}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.4871 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

■ BSZAFO [Al $x = 0.50$]: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1.5 \cdot M(\text{Zn}) + 0.5 \cdot M(\text{Al}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1.5 \cdot 65.382 + 0.5 \cdot 26.982 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1333.7725 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1333.7725 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4899 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1333.7725 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.1900 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1333.7725 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.6728 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1333.7725 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{375.13 \text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{0.7031 \text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1333.7725 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{18.1718 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1333.7725 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.6041 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

■ **BSZAFO [Al $x = 1.00$]: Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn₁Al₁Fe₁₂O₂₂**

Cálculo de la masa molar del compuesto:

$$\begin{aligned} M(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}) &= 0.5 \cdot M(\text{Ba}) + 1.5 \cdot M(\text{Sr}) + 1 \cdot M(\text{Zn}) + 1 \cdot M(\text{Al}) + 12 \cdot M(\text{Fe}) + 22 \cdot M(\text{O}) \\ &= 0.5 \cdot 137.327 + 1.5 \cdot 87.621 + 1 \cdot 65.382 + 1 \cdot 26.982 + 12 \cdot 55.845 + 22 \cdot 15.999 \\ &= 1314.575 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de las masas de los reactivos y de ácido cítrico:

$$\begin{aligned} \text{g Ba}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1314.575 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{0.5 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{261.34 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{0.4970 \text{ g Ba}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Sr}(\text{NO}_3)_2 &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1314.575 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1.5 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{211.63 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Sr}(\text{NO}_3)_2} = \boxed{1.2074 \text{ g Sr}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1314.575 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{297.49 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.1315 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1314.575 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{1 \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{290.81 \text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{1.4268 \text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1314.575 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{12 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{403.95 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= \boxed{18.4371 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O} &= 5 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}}{1314.575 \text{ g Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \\ &\cdot \frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}} \cdot \frac{210.138 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}} = \boxed{12.7883 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

Apéndice E. Estimación del tamaño de partícula

Como se vió en el capítulo 4, la anchura de los picos de un diagrama de rayos X está directamente relacionada con el tamaño de las partículas mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

- D es el diámetro de las partículas de la muestra en polvo.
- $k = 0.98$ es la constante de Scherrer, una constante de forma adimensional.
- λ es la longitud de onda empleada, cuyo valor en nuestro caso es $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$
- β es, en radianes, la anchura a media altura (FWHM) del pico a analizar.
- θ es el ángulo del pico de difracción.

En la siguiente tabla se muestran los cálculos realizados para la determinación aproximada de los tamaños de partícula de dos de las ferritas fabricadas:

Ferrita	θ (°)	β (°)	β (rad)	D (nm)
Al 1.00 1050°C	63.75	64.04 – 63.43 = 0.61	0.0106465	16.7123
Co 0.25 1050°C	63.56	63.61 – 63.50 = 0.11	0.0019196	92.5819

Tabla E.1. Estimación del tamaño de partícula mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

Cuanto más anchos son los picos, menor es el diámetro de partícula.

- Para la muestra **BSZAFO, Al 1, 1050°C** se obtiene un tamaño de $D = 16.7123 \text{ nm}$.
- Para la muestra **BSZCFO, Co 0.25, 1050°C** se obtiene $D = 92.5819 \text{ nm}$.

Así, las muestras con sustituciones de Al tendrán un menor diámetro de partícula por tener picos más anchos que aquellas con sustituciones de Co y Ni, tal y como se concluye en el capítulo 4.