

**SITE PREFERENCE AND MAGNETIC PROPERTIES OF
CHROMIUM SUBSTITUTED BARIUM FERRITES PREPARED
BY SOL-GEL METHOD**

SURIYA OUNNUNKAD

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(PHYSICAL CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2004**

**ISBN 974-04-4978-6
COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY**

ตำแหน่งอ็อนและสมบัติทางแม่เหล็กของแบเรียมเฟอร์ไรท์ที่เติมโครเมียมเตรียมโดยวิธีซอลเจล
(SITE PREFERENCE AND MAGNETIC PROPERTIES OF CHROMIUM
SUSTITUTED BARIUM FERRITES PREPARED BY SOL-GEL METHOD)

สุริยา อุ่นนันทกาศ 4437312 SCPC/M

วท.ม. (เคมีเชิงฟิสิกส์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: พงศ์ทิพย์ วิโนทัย, Ph.D., ธนากร โอสจันท์, Ph.D.,
สิวพร มีจู, Ph.D.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมเอ็มไทปม์แบเรียมเฮกซาเฟอร์ไรท์ที่เติมโครเมียม $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ ที่สัดส่วน $x = 0.0$ ถึง 0.8 โดยวิธีซอลเจล ซึ่งใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวรีดิวซ์และไนเตรตเป็นตัวออกซิไดซ์ ผงที่ได้จากการเผาไหม้อัตโนมันั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1100^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน จากนั้นนำไปอัดเม็ดและเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิคือ $1200^{\circ}C$ และ $1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน

ศึกษาอิทธิพลของอ็อนโครเมียมในแบเรียมเฟอร์ไรท์ที่เผาซินเทอร์ทั้งสองอุณหภูมิด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันชนิดผง (XRD), วัดสมบัติทางแม่เหล็ก (ฮิสเตอร์ิซิสกราฟ), มอสบาวเออร์สเปคโตรสโคปี, สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (SEM) และ เอ็นเนอร์ยี ดิสเพอร์ซิฟเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนสเปคโตรสโคปี (EDX) ตามลำดับ

ข้อมูล XRD แสดงการเกิดเฟสของเอ็มไทปม์แบเรียมเฮกซาเฟอร์ไรท์เผาที่อุณหภูมิซินเทอร์ทั้งสองโดยไม่พบเฟสอื่นๆ คำนวณแลททิซพารามิเตอร์จากเทคนิค Rietveld โดยใช้โปรแกรม FULLPROF SUITE-2000 ซึ่งแลททิซพารามิเตอร์มีค่าลดลงตามปริมาณของโครเมียมที่เติม

ตำแหน่งอ็อนและสมบัติทางแม่เหล็กของเอ็มไทปม์แบเรียมเฮกซาเฟอร์ไรท์ที่เติมโครเมียมศึกษาด้วยมอสบาวเออร์สเปคตรัมและการวัดสมบัติทางแม่เหล็กพบว่า saturation magnetization และ coercivity มีความสัมพันธ์กับการกระจายตัวของอ็อนโครเมียมในตำแหน่งต่างๆของอ็อนเหล็ก ซึ่ง saturation magnetizations ที่ได้จากการฮิสเตอร์ิซิสกราฟและ law of approach to saturation มีค่าลดลงและ coercivities มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณโครเมียมที่เพิ่มขึ้น coercivities มีค่าลดลงเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น มอสบาวเออร์สเปคตรัมมีตำแหน่งเส้นสเปคตรัมอยู่ 4 ซับสเปคตรัมซึ่งสัมพันธ์กับตำแหน่งต่างๆของอ็อนเหล็กที่มีสมมาตรต่างกันคือ $12k$, $2a + 4f_{IV}$, $4f_{VI}$ และ $4e$ ซึ่งพบว่าอ็อนโครเมียมเข้าไปแทนที่อ็อนเหล็กที่ตำแหน่ง $12k$ และ $4f_{VI}$ ขนาดของเกรนที่วัดจากภาพ SEM มีค่าลดลงตามปริมาณของโครเมียมที่เพิ่มขึ้น และมีขนาดใหญ่มากขึ้นเมื่อเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ค่า coercivities ลดลง อ็อนโครเมียมเข้าไปแทนที่ที่อยู่ในตำแหน่งต่างๆของเหล็ก ตรวจสอบด้วยเทคนิค EDX และสอดคล้องกับสัดส่วนของอ็อนต่างๆ อัตราส่วน (Fe+Cr)/Ba มีค่าน้อยกว่าค่าทางทฤษฎีซึ่งมีค่าเท่ากับ 12 สามารถอธิบายได้ว่าปริมาณแบเรียมที่มากเกินไปเหมาะสมสำหรับการเกิดเฟสเดียวของโครงสร้าง $BaFe_{12}O_{19}$

157 หน้า ISBN 974-04-4978-6

SITE PREFERENCE AND MAGNETIC PROPERTIES OF CHROMIUM-SUBSTITUTED BARIUM FERRITES PREPARED BY SOL-GEL METHOD

SURIYA OUNNUNKAD 4437312 SCPC/M

M.Sc.(PHYSICAL CHEMISTRY)

THESIS ADVISORS: PONGTIP WINOTAI, Ph.D., TANAKORN OSOTCHAN, Ph.D., SIWAPORN MEEJOO, Ph.D.

ABSTRACT

The effect of the Cr ions on the sintered Cr-substituted barium ferrites was systematically investigated by powder x-ray diffractometry (XRD), magnetometry (hysteresisgraph recorder), Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy (EDX) to observe the structural and magnetic properties.

Cr-substituted M-type barium hexaferrites, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$, with $x = 0.0-0.8$ were successfully prepared by the sol-gel method using citric acid as a fuel/reductant and nitrates as oxidants. The resulting precursors obtained from an auto-combustion process were calcined at 1100°C for one hour and followed by sintering at 1200°C and 1300°C for 12 hours in an oxygen atmosphere.

The XRD data show that the formation of the magnetoplumbite phase without any impurity phase was obtained in both sintering temperatures. The lattice parameters (a and c) of the ferrites were identified by the Rietveld method using FULLPROF SUITE-2000 software program. Both a and c lattice parameters systematically decrease with increasing Cr content.

The site preference and magnetic properties of the Cr-substituted M-type barium ferrites were studied using Mössbauer spectra and magnetic hystereses. The results show that the saturation magnetizations and coercivities of both series are closely related to the distributions of Cr ions on the five crystallographic sites. The saturation magnetizations monitored by the hysteresisgraphs and "law of approach to saturation" were seen to systematically decrease, and the coercivity increase, with increasing Cr concentration. Furthermore, at fixed Cr content, the coercivity is lower at a higher sintering temperature. Mössbauer spectra identified four subcomponents corresponding to $12k$, $2a + 4f_{IV}$, $4f_{VI}$ and $4e$ sites. It is found that the Cr ions preferentially occupy the $12k$ and $4f_{VI}$ sites. The grain sizes of the hexagonal platelets obtained by SEM photographs were seen to decrease with respect to increasing Cr content. The grain growth which occurred at the higher sintering temperature leads to lower coercivity of the ferrite pellets. The Cr ions in the ferrite samples obtained by EDX agree with the expected Ba:Fe:Cr ratios. The (Fe+Cr)/Ba ratios are smaller than stoichiometric (Fe+dopant)/Ba ratios which should be 12 for the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ phase. It should also be noted that the excess of barium is necessary to ensure the formation of single phase $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

**KEY WORDS: SITE PREFERENCE / SOL-GEL METHOD / MÖSSBAUER
SPECTROSCOPY / BARIUM FERRITES /SATURATION
MAGNETIZATIONS / COERCIVITIES / RIETVELD METHOD**

157 pp. ISBN 974-04-4978-6