

EVALUASI PERUBAHAN STRUKTUR AKIBAT SUBSTITUSI PARSIAL ION Mn^{+2} DAN ION Ti^{+4} PADA M HEKSAFERIT $BaFe_{12-2x}Mn_xTi_xO_{19}$ MENGUNAKAN ANALISIS RIETVELD

Widiyanto, Priyono dan Iis Nurhasanah
Jurusan Fisika Universitas Diponegoro
Fakultas Sains dan Matematika Universitas Diponegoro

Abstract

Cationic interaction of Mn^{+2} and Ti^{+4} substitution on conventional hexaferrite $BaFe_{12}O_{19}$ have been studied using X-ray diffraction (XRD) and analysis by the Rietveld method. These Research was conducted by combining compound of Fe_2O_3 , $MnCO_3$ and TiO_2 to form $(Fe,MnTi)_2O_3$ phase. Then, Compound of $(Fe,MnTi)_2O_3$ phase mixed with $BaCO_3$ phase and heated at $1200^{\circ}C$ to form of $BaFe_{12-2x}Mn_xTi_xO_{19}$ compounds. The result of rietveld analysis showed that the composition of Hexaferrite $BaFe_{12-2x}Mn_xTi_xO_{19}$ as main phase and Fe_2O_3 as a second phase. At all compositions showed that the larger fraction of ions Mn^{+2} and Ti^{+4} ions able to change lattice parameter from the volume unit cell of conventional hexaferrite. The results reatveld iteration of the phase $BaFe_{10}MnTiO_{19}$ ($x = 1.0$) obtained values of lattice parameters $a = 5.9116 \text{ \AA}$ and $c = 23.2532 \text{ \AA}$ or shrinkage about 5,0 % volume unit cell and at $BaFe_7Mn_{2.5}Ti_{2.5}O_{19}$ ($x=2.5$) the volume unit cell 7,0% lower than conventional hexaferrite.

Keywords: Rietveld, unit cell, substitusi io, hexaferrite,

Abstrak

Inteaksi cation dari substitusi ion Mn^{+2} dan Ti^{+4} pada $BaFe_{12}O_{19}$ telah diteliti menggunakan X-ray difraksi (XRD) dan dilakukan analisis menggunakan pada metode rietveld. Penelitian ini diawali dengan memadukan senyawa $Fe_2O_3, MnCO_3$ dan TiO_2 untuk mementuk fasa $(Fe,MnTi)_2O_3$. Hasil paduan ini selanjutnya disenyawakan dengan $BaCO_3$ pada temperatur $1200^{\circ}C$ untuk membentuk senyawa $BaFe_{12-2x}Mn_xTi_xO_{19}$. Dari hasil analisis diperlihatkan bahwa composisi dari hexaferrite dengan senyawa $BaFe_{12-2x}Mn_xTi_xO_{19}$ yang merupakan fasa utama sedangkan $(Fe,MnTi)_2O_3$ sebagai fasa kedua dengan nilai fraksi yang lebih sedikit. Dario hasil tersebut ditunjukkan bahwa semakin besrr fraksi ion Mn^{+2} dan Ti^{+4} dapat merubah volumen unit cell berkurang dibandingkan dengan nilai konvensional. Dari hasil iterasi reatveld pada fasa $BaFe_{10}MnTiO_{19}$ ($x = 1.0$) diperoleh nilai parameter kisi $a = 5,9116 \text{ \AA}$ dan $c = 23,2532 \text{ \AA}$ atau terjadi pengerutan sebesar 5% hingga 7,0 % pada fasa $BaFe_7Mn_{2.5}Ti_{2.5}O_{19}$ ($x=2.5$)

Kata kunci: Rietveld, unit cell, substitusi io, Hexaferrite

Pendahuluan

Barium heksaferit tipe M dengan fasa $BaFe_{12}O_{19}$ memiliki struktur magnetoplumbit [Smit, 1959] dengan spacegroup $P6_3/mmc$ dan dikenal sebagai magnet permanen. Seperti pada keluarga oksida lainnya, material ini

memiliki sifat mekanik yang sangat kuat dan tidak mudah terkorosi [Callister1997]. Material hexaferit juga banyak dimanfaatkan untuk berbagai perangkat elektronik misalnya sebagai media perekam magnetik dengan densitas tinggi [Zhang, 2003], sebagai

elektromagnetik impedansi maupun untuk mensurpresi gelombang elektromagnetik ultra tinggi dalam skala microwave [Meshram, 2001]. Rekayasa struktur mikro untuk mengoptimalkan sebagai perangkat elektronik banyak dilakukan dengan berbagai cara antara lain melalui rekayasa reduksi ukuran butir maupun substitusi parsial menggunakan berbagai logam transisi maupun unsur unsure- kimia pada golongan II-A.

Makalah ini mengkaji perubahan struktur kristal material magnetik M-Hexaferrite akibat proses rekayasa struktur menggunakan substitusi parsial ion Fe^{+3} dengan ion dua valensi (divalen) Mn^{+2} dan ion tetra valen Ti^{+4} yang dihasilkan dari senyawa MnCO_3 dan TiO_2 melalui rute metalurgi serbuk [Randall, 1984]. Metode metalurgi serbuk sering digunakan karena relatif ekonomis dan mudah dilakukan. Meskipun demikian metode ini memiliki beberapa kelemahan seperti ketidakseragaman kimia, ukuran partikel yang relatif kasar dan sering terjadi kontaminasi pengotor selama proses milling.

Metode Penelitian

Struktur kristal hasil proses sintesis yang menggunakan dua tahapan [

priyono, 2007] dilakukan pengujian komposisi menggunakan X-ray fluorescence (XRF) untuk melihat komposisi stoikiometri pembentukan fasa. Komposisi pembentukan fasa dapat dilihat dari nilai perbandingan relative antara fraksi ion Fe, ion Mn dan ion Ti serta fraksi perbandingan ion (Ba: Fe, Mn, Ti) untuk menghasilkan struktur fasa $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mn}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. Struktur $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mn}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ diasumsikan memiliki fasa kristal dengan struktur yang sama dengan $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Berbagai parameter Kristal $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mn}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ hasil substitusi dianalisis menggunakan X-ray difraksi (XRD) dan dilakukan proses pencocokan (*refinement*) menggunakan analisis *General Structure Analysis System* (GSAS) yang berbasis pada metode *rietveld* [Toyoda, 2004]. Pemilihan metode *rietveld* karena memiliki berbagai keunggulan antara lain dapat melakukan proses pencocokan data lebih dari satu fasa dalam satu kegiatan.

Hasil dan Pembahasan

Hasil paduan BaCO_3 , Fe_2O_3 , MnCO_3 , TiO_2 dalam fasa tunggal $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mn}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ hasil perhitungan stoikiometer dapat dilihat pada table 1, sedangkan komposisi paduan dihasilkan pada proses sintesis dipertlihatkan dalam table 2.

Tabel 1. Komposisi ion pada masing-masing sampel dalam *barium* heksaferrit berdasarkan tinjauan stoikiometri kimia

Material	Komposisi ion (wt%)			
	Ba	Fe	Mn	Ti
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	17,0072	82,9928	-	-
$\text{BaFe}_{11}\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	17,1010	76,4964	3,4205	2,9822
$\text{BaFe}_{10}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{O}_{19}$	17,1959	69,9279	6,8789	5,9974
$\text{BaFe}_7\text{Mn}_{2,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{19}$	17,4869	49,7778	17,4881	15,2472

Tabel 2. Komposisi ion pada masing-masing sampel barium heksaferit berdasarkan pengujian menggunakan XRF

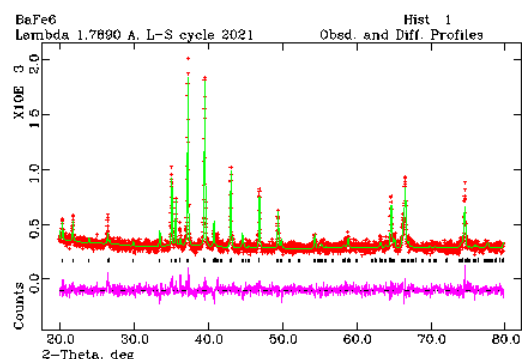
Material	Komposisi ion (wt%)			
	Ba	Fe	Mn	Ti
BaFe ₁₂ O ₁₉	15,1476	84,8524	-	-
BaFe ₁₀ Mn ₁ Ti ₁ O ₁₉	13,7755	73,2141	7,0918	5,9186
BaFe ₇ Mn _{2,5} Ti _{2,5} O ₁₉	18,6638	58,965	12,2491	10,1222

Pada table 1 terlihat bahwa terbentuknya fasa stoikiometri, dengan semakin besarnya fraksi ion Mn⁺² dan ion Ti⁺⁴ yang disubstitusikan secara parsial dengan ion Fe⁺³, maka fraksi ion Ba juga semakin meningkat. Sedangkan pada pengujian XRF menunjukkan komposisi perbandingan fraksi ion Ba dengan ion Fe, Mn, Ti tidak dapat terkoordinasi dengan baik. Misalnya terlihat bahwa pada fasa x = 0.0. Untuk membentuk fasa stoikiometer pada x = 0.0 terjadi kekurangan ion Ba sebesar 1.86 w% sedangkan pada x = 1.0 masih terjadi kekurangan fraksi berat ion Ba sebesar 0.58%. Hasil uji XRF untuk kedua komposisi tersebut sangat memungkinkan terbentuknya fasa lain dalam bentuk fasa Fe₂O₃ maupun (Fe, Mn, Ti)₂O₃ yang keduanya merupakan fasa identik.

Hal sebaliknya terjadi pada x = 2.5 dimana fraksi ion Ba melebihi 1.18 w% terhadap fasa stoikiometri untuk membentuk BaFe₇Mn_{2,5}Ti_{2,5}O₁₉, disamping itu juga terjadi kekurangan ion ion Mn⁺² dan ion Ti⁺⁴ masing masing sebesar 5.24 w% dan 5.12 w% atau dengan kata lain terjadi ion berlebih pada Fe⁺³ sebanyak 9.18 w%. kelebihan ion Fe⁺³ dipastikan akan membentuk Fe₂O₃ sebagai fasa kedua

Hasil *refinement* menggunakan GSAS-EXPGUI yang ditunjukkan pada gambar 1 hanya memperlihatkan adanya fasa tunggal BaFe₁₂O₁₉. Hal ini dimungkinkan karena kelebihan ion Fe pada x = 0.0 yang relative rendah belum mampu terdeteksi oleh perangkat uji XR difraksi. Pada *barium* heksaferit murni diperoleh nilai *goodness of fit* (χ^2) sebesar

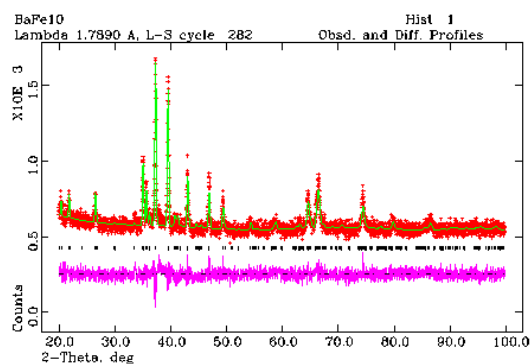
2,713, wRp sebesar 9,06 % dan Rp sebesar 7,07 %. Dari proses *refinement* besarnya parameter kisi BaFe₁₂O₁₉ adalah 5,9281 Å untuk nilai a dan c sebesar 23,4070 Å. Apabila nilai tersebut dibandingkan dengan hasil standard [Cullity, 1979] diperoleh perbedaan sebesar a = 5,9281 Å dan c = 23,4070 Å. Perbedaan parameter kisi antara hasil perhitungan terhadap nilai standar disebabkan oleh pengaruh impuritas non stoikiometri dari sampel. Hal ini didukung oleh hasil *iterasi rietveld* dengan nilai χ^2 cukup tinggi.

Gambar.1 Hasil analisa Rietveld untuk BaFe₁₂O₁₉.

Hasil pengamatan dan perhitungan profil ditunjukkan dalam garis dan titik titik sedangkan profil dibawah merupakan residu dari nilai perhitungan dan pengukuran.

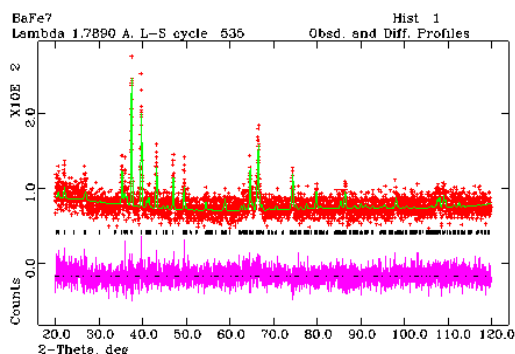
Pada gambar 2 memperlihatkan Hasil analisa Rietveld untuk BaFe_{12-2x}Mn_xTi_xO₁₉ (x = 1.0). Hasil pengamatan dan perhitungan profil x = 1 memiliki nilai χ^2 sebesar 1,314, wRp sebesar 4,54 % dan Rp sebesar 3,60 %. Hasil iterasi akhir hingga diperoleh parameter iterasi

tersebut menghasilkan nilai parameter kisi $a = 5,9116 \text{ \AA}$ dan $c = 23,2532 \text{ \AA}$. Dibandingkan dengan hasil pengukuran dan standar pada $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ murni telah terjadi perubahan parameter mendekati 5% dengan nilai yang semakin rendah. Demikian juga dengan parameter c juga mengalami pengerutan hingga 7 % dibandingkan dengan fasa aslinya. Pengerutan kedua parameter kisi ini akan berdampak pada perubahan volume unit selnya dan berpengaruh secara langsung terhadap besaran anisotropi kristalnya [Cullity, 1959].



Gambar. 2 Kurva $\text{BaFe}_{10}\text{MnTiO}_{19}$ hasil keluaran GSAS.

Pada $x = 2,5$ fasa $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mn}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ gambar 3 diperoleh hasil iterasi dengan tingkat kecocokan data untuk nilai χ^2 sebesar 1,109, wRp sebesar 11,75% dan Rp sebesar 9,27%. Dibandingkan dengan kedua iterasi Rietveld di atas untuk nilai $x = 2.5$ memiliki tingkat kesesuaian yang lebih baik terutama untuk perhitungan nilai parameter kisi kristalnya.



Gambar. 3 Kurva $\text{BaFe}_7\text{Mn}_{2,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{19}$ hasil keluaran GSAS.

Meskipun tingkat kepercayaan pengukuran pada $x = 2.5$ lebih tinggi tetapi bila ditinjau dari hasil residu antara pengamatan dan perhitungan pada grafik gambar 3 dibawah terlihat jelas adanya berbagai fasa yang muncul belum teridentifikasi. Hal ini sangat wajar karena bertambahnya ion Mn^{+2} dan ion Ti^{+4} yang semakin tinggi akan berdampak pula pada keberhasilan substitusi [Priyono, 2007]. Pada nilai $x = 2,5$ terlihat bahwa masih terdapat puncak-puncak kecil yang masih muncul pada kurva residu. Fasa residu Fe_2O_3 bidang (1 0 4) dan bidang (1 1 0) pada gambar 3 pola residu terlihat sangat jelas. Pada pola residu juga dijumpai adanya puncak difraksi yang menggambarkan fasa Fe_2TiO_5 dan fasa BaO dengan fraksi yang relative rendah.

Ditinjau dari perhitungan ukuran butir kristalin menggunakan metoda Scherrer [Cullity, 1979] masing masing menggunakan empat titik difraksi pada bidang sejenis menunjukkan bahwa terjadi perubahan yang cukup signifikan. Misalnya pada nilai $x = 0.0$ yang memiliki ukuran butir rata rata $0,533 \mu\text{m}$ menjadi $0,514 \mu\text{m}$ pada $x = 1.0$ atau terjadi penurunan ukuran butir mencapai 4.6%. Hal ini sesuai dengan perubahan parameter kisi dan menyusutnya volume unit cell akibat perbedaan ukuran atomic ion Mn^{+2} dan ion Ti^{+4} yang lebih kecil dibandingkan dengan ion Fe^{+3} . Disamping itu penurunan ukuran butir juga terjadi karena adanya pengaruh ion substitusi yang menyebabkan terjadinya percepatan nukleasi untuk terbentuknya kristal stabil.

Kesimpulan

Dari penjelasan di atas dapat disimpulkan bahwa telah berhasil dianalisa pembentukan fasa $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ dan fasa $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mn}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.0; 1.0$ dan 2.5) sebagai fasa substitusi ionic. Keberhasilan ini ditunjukkan dengan adanya perubahan besarnya parameter kisi dan ukuran butir Kristal pada proses pemanasan yang sama. Akibat penggantian secara parsial ion Fe^{+3} dengan ion divalent Mn^{+2} dan ion Tetravalen Ti^{+4} telah terjadi perubahan parameter kisi a hingga mencapai 5% atau pengerutan volume unit cell hingga 7% untuk $x = 2.5$. dalam penelitian ini juga dapat ditunjukkan telah terjadinya percepatan proses nukleasi kristal sehingga ukuran butir menjadi lebih halus.

Daftar Pustaka

- Callister, William D. 1997. *Material Science and Engineering An Introduction*, John Willey & Son, Inc USA
- Cullity, BD. 1959. *Element of X-Ray Diffraction*. Massachusetts : Addison-Wiley Inc.
- Cullity, BD. 1979. *Introduction to Magnetic Material Second Edition*. New Jersey : Addison-Wiley Inc.
- Meshram, M.R. Nawal, Agrawal, K. Bharoti S. Misra P.S., 2001, A study on behavior of M-Type Barium hexagonal ferrite based microwave absorbing paint, *J. mater. Sci.* Vol. 25 No. 2 pp. 169-173, Indian Academy of Sciences.
- Priyono, Manaf A, 2007 Substitusi Mn dan Ti pada Struktur Fasa Magnetik Barium Hexaferrite Melalui Teknik Pemaduan Mekanik (Mechanical Alloying), *J. Sains materi Edisi Khusus*, pp.
- Randall M G, 1984 *powder Metallurgy Sciencee*, Metal Powder Industries Federation inc. USA
- Smith and H.P.J. Wijn, 1959, *Ferrite, Physical properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to their technical application*, Willey, New York
- Toyoda, T. Kitagawa K. Yamawaci K. Hanashima T. sasaki S. Siddon D.P., 2004, Site preference study of Mn-Ti and Ti-Co Substitution for Fe+3 in Ba Hexagonal Ferrites by Means of X-ray Diffraction and Absorbtion Measurement, *J. Ceramic Society* pp. 1455 – 1458,
- Zhan H. Mingzhong W.U. Yao X. Zhang L. 2003, Complex permittivity, permeability and Microwave absorption of barium Ferrite by Citrate Sol-Gel Process, *J. rare metas*, Vol. 22 No. 2 pp.125-130

