

DOI: doi.org/10.21009/SPEKTRA.012.04

PENGARUH SUBSTITUSI ION (Ti^{2+} , Mn^{4+}) terhadap UKURAN PARTIKEL dan SIFAT MAGNET dari BARIUM HEKSAFERRIT DENGAN METODA MILLING dan ULTRASONIK TEKANAN TINGGI

Novizal^{1,a)}, Edie Sasito^{2,b)}, Maykel T.E. Manawan²

¹Institut Sains dan Teknologi Nasional, Moh. Kahfi 2, Jakarta Selatan, 12640, Indonesia

²Refrigeration and Aircondition Departement, Politeknik Negeri Bandung, Bandung, Indonesia.

³Universitas Indonesia, Depok, 16424, Indonesia.

Email : ^{a)} novizal@istn.ac.id, ^{b)} edie.s.didoyo@gmail.com

Abstrak

Telah dibuat material $BaFe_{12-2x}Ti_xMn_xO_{19}$ ferrit hasil substitusi dari BHF dengan (Ti^{2+} - Mn^{4+}) untuk variasi komposisi $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6$ dan $0,8$. Material diproses dengan metoda Milling dan dilanjutkan dengan sonikasi. Dilakukan analisa terhadap ukuran partikel dan sifat magnet dari material dengan menggunakan peralatan PSA (particle size analyzer), XRD (X-ray diffraction) dan Permagraph EP.3 magnetometer. Dari sampel yang dianalisa dengan XRD diperoleh ukuran Kristal dibawah 70 nm untuk semua sampel, dari PSA didapat ukuran partikel berkisar 200-400 nm, dari data ini berarti setiap butir partikel merupakan polikristalin. Dilakukan sonikasi selama 6 jam dan diperoleh distribusi partikel untuk $x = 0,0$ berkisar 49,21 nm dan untuk $x = 0,6$ dan $0,8$ berkisar 120,2 - 209,5 nm. Proses ini menunjukkan bahwa proses sonikasi bisa memperkecil ukuran partikel. Sifat magnetik yang dikarakterisasi menggunakan magnetometer menunjukkan magnetisasi saturasi meningkat hingga komposisi $x = 0,4$ dan penurunan untuk substitusi lebih lanjut, sedangkan nilai koersivitas tetap menurun monoton dengan meningkatnya substitusi. Penurunan ukuran partikel dari 200-50 nm, memberi perubahan terhadap sifat magnet material dari hard menjadi soft magnet dengan koersivitas, tertera pada table 2.

Kata-kata kunci: BHF, substitusi, mechanical alloying, sonikasi, nanopartikel, saturasi, koersivitas.

Abstract

This research has been made on the material $BaFe_{12-2x}Ti_xMn_xO_{19}$ ferrite substituted with (Ti^{2+} - Mn^{4+}) with variation of composition $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6$ and $0,8$. by sonication. Analyzing the particle size and magnetic properties of a material using equipment PSA (particle size analyzer), XRD (X-ray diffraction) and Permagraph EP.3 magnetometer. The result of the XRD analyzed obtained crystal size below 70 nm for all samples, obtained from the PSA particle size range 200-400 nm, from the results of this means that every item is a polycrystalline particles. The prosesing sonication for 6 hours and the particle distribution obtained for $x = 0,0$ nm and ranges from 49.21 to $x = 0,6$ and $0,8$ range 120,2- 209.5 nm. This process shows that the sonication process could reduce the size of the particles. Magnetic properties were characterized using a magnetometer showed saturation magnetization rises to the composition $x = 0,4$ and decline to further substitution, while the value of coercivity permanent decreases monotonically with increasing substitution. So that decreasing particle size of 200-50 nm, giving a change to the magnetic properties of the hard material becomes soft magnetic coercivity, listed in Table 2.

Keyword: BHF, substitution, mechanical alloying, sonication, nanoparticles, saturation, coercivity.

1. PENDAHULUAN

Barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) sudah dikenal sebagai material magnet permanen dan merupakan salah satu material yang paling banyak digunakan dibidang media perekaman magnetik, yang tidak dapat dengan mudah diganti dengan magnet lain [1,2,3]. Dari sudut pandang ilmiah, dan aplikasi teknologi, barium hexaferrite menyajikan sesuatu sifat khusus, seperti: remanen tinggi dan koersivitas, stabilitas termal, listrik dan kimia [4,5]. Pemakaian Material ini sebagai perekam magnetik, divais gelombang mikro (microwave) dan absorber [6] sangat diminati sehingga banyak usaha dilakukan untuk memproduksi substitusi kation yang mungkin ke dalam $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ guna meningkatkan sifat magnetiknya. Divalen logam transisi seperti Co, Ti [7] dan Mn [8] sering digunakan karena persamaan jari-jari ionik dan konfigurasi elektron. Di antara banyak material yang diteliti, material berbasis ferrite merupakan material yang berpeluang besar untuk digunakan sebagai *microwave absorber* [9,10,11]. Pembuatan yang relatif mudah dan termasuk pada golongan senyawa oksida sehingga mempunyai nilai resistivitas yang relatif tinggi dibanding material magnet berbasis logam, menjadi faktor utama yang menarik perhatian para peneliti sejak tahun 1940.

Pada penelitian ini barium heksaferit disubstitusi menggunakan ion ($\text{Ti}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$). Pembuatan magnet permanen (barium heksaferit) dilakukan dengan metoda ball mill, dimana serbuk bahan dasar di milling bersama selama 50 jam. Selama proses milling Interaksi antar butir bahan yang sudah disubstitusi sangat berpengaruh terutama untuk ukuran butir yang semakin kecil. Hal ini disebabkan karena semakin kecil ukuran butir maka interaksi antar butir semakin besar dan mempengaruhi sifat kemagnetan dari material yang dihasilkan. Struktur kristalin dari nano material $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ferit dengan variasi komposisi x dari 0,0, 0,2, 0,4, 0,6 dan 0,8 dianalisis menggunakan data X-Ray Diffraction (XRD). Sifat kemagnetan dari material dapat di tunjukkan dengan hasil data yang diperoleh dari hasil pengukuran dengan Fermagraph.

2. METODE PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan metode *mechanical alloying* dengan *planetary ball mill*. Proses ini dimulai dengan kontak antar partikel sampai mencapai suatu fasa homegenisasi dengan fracturing (penggetasan) yang mengakibatkan pengecilan ukuran partikel pada tumbukan-tumbukan berikutnya. Teknik preparasi sampel harus dilakukan untuk menghasilkan kualitas data yang baik. Untuk sampel yang berbentuk padatan (*bulk*), permukaan sampel harus dihaluskan untuk mengurangi efek kekasaran permukaan (*surface roughness*) dan pergeseran radial (*sample displacement*).

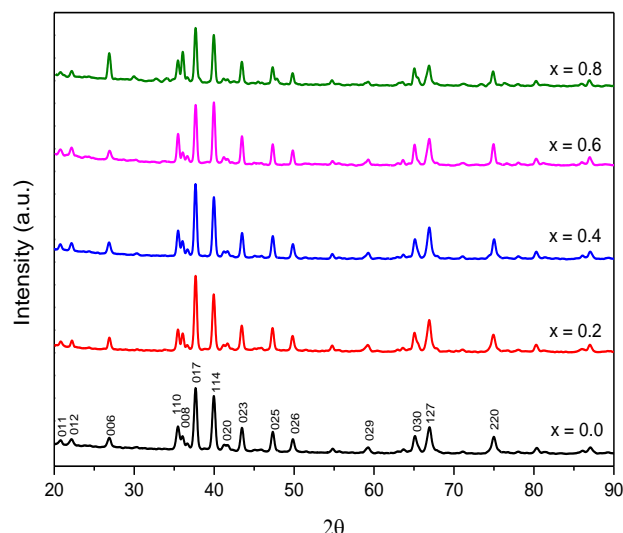
Karakteristik dilakukan dengan XRD Phillips PW3710 menggunakan anoda Co, divergence slit 1/40, receiving slit 1/5 dan dikalibrasi dengan Si-standard pada sudut 33.124° menggunakan menu pattern treatment pada software Phillips Automated Powder Diffraction (APD). Pengambilan data dilakukan pada sudut 20-100 derajat dengan step scan 0.02 dan scan time 1 detik yang menghasilkan 4000 data selama ~ 1 jam.

Distribusi ukuran partikel dikarakterisasi dengan Malvern Zetasizer Ver. 6.20 particle size analyzer (PSA) dengan kemampuan sampai 20 nm. Untuk sampel magnetik seperti BHF, gaya tarik antar partikel-partikel magnetik yang sangat kuat perlu dipisahkan dengan penggunaan ultrasonik dan penambahan surfaktan untuk menghindari terjadinya aglomerasi sehingga data yang dihasilkan merupakan ukuran partikel yang sesungguhnya.

Karakterisasi magnetik sampel dilakukan dengan menggunakan Permagraph EP.3 magnetometer dengan medan induksi maksimum 1700 kA/m (21.5 kOe). Variabel yang dimasukkan pada software data akuisisi berupa densitas yang dilakukan dengan density meter untuk menghasilkan data yang tidak bergantung pada volume atau ukuran sampel.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil difraksi XRD terlihat pola yang serupa dan tidak terdapat puncak lain selain puncak-puncak pola BHF diperlihatkan pada **GAMBAR 1**. Jumlah elektron Mn dan Ti yang lebih sedikit dari Fe menyebabkan turunnya intensitas dengan meningkatnya substitusi, **GAMBAR 1**.



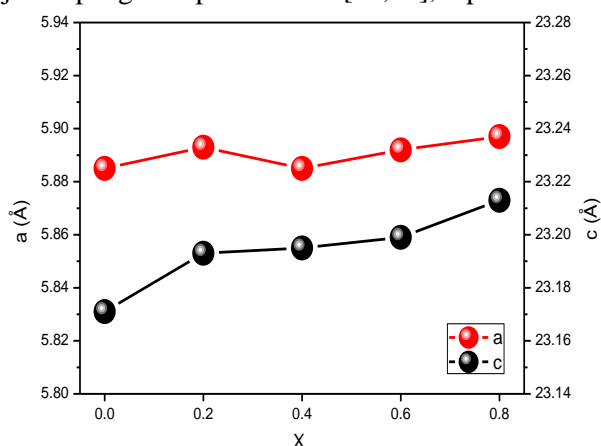
GAMBAR 1. Pola XRD BaFe_{12-2x}Ti_xMn_xO₁₉ untuk x = 0.0 – 0.8

Hasil dari Rietveld refinement terhadap data XRD dengan software *High Score Plus* (HSP). Nilai R_{Exp} lebih kecil dari 10% menunjukkan kualitas data yang baik pada bahan dengan kristalinitas tinggi sehingga nilai RWP pun dapat lebih kecil dari 10%. Rata-rata nilai χ^2 sudah cukup baik, namun tidak demikian pada x = 0.8 yang masih cukup besar walaupun lebih kecil dari 2.0 yang menjadi standard refinement, diperlihatkan pada **TABEL 1**.

TABEL 1. Hasil refinemen data XRD

x	R_{Exp}	RWP	χ^2	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
0	5.134	5.678	1.223	5.885	23.192	696.13
0.2	5.007	5.666	1.280	5.885	23.185	695.66
0.4	5.279	5.929	1.261	5.887	23.189	695.68
0.6	4.884	5.593	1.311	5.888	23.180	695.52
0.8	4.575	6.250	1.866	5.888	23.174	695.35

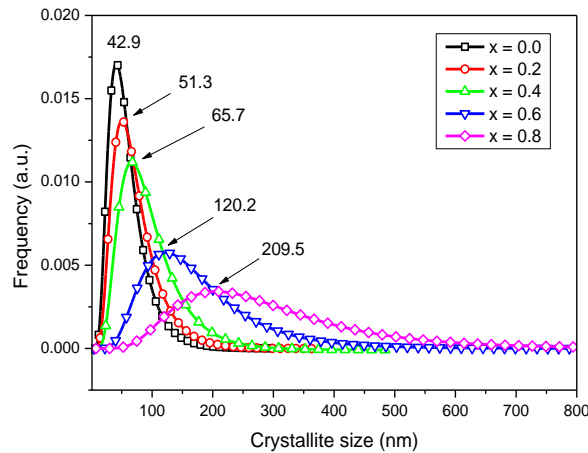
Parameter kisi a cenderung konstan dan parameter kisi c membesar dengan meningkatnya substitusi. Hasil ini sesuai dengan kajian literatur yang menyimpulkan bahwa *low level substitution* pada BHF mengubah parameter kisi c namun parameter kisi a cenderung konstan [12]. Perubahan kecil pada x = 0.4 menunjukkan pengisian pada 2a dan [13,14], diperlihatkan pada **GAMBAR 2**.



GAMBAR 2. Parameter kisi BaFe_{12-2x}Ti_xMn_xO₁₉ untuk x = 0.0 – 0.8

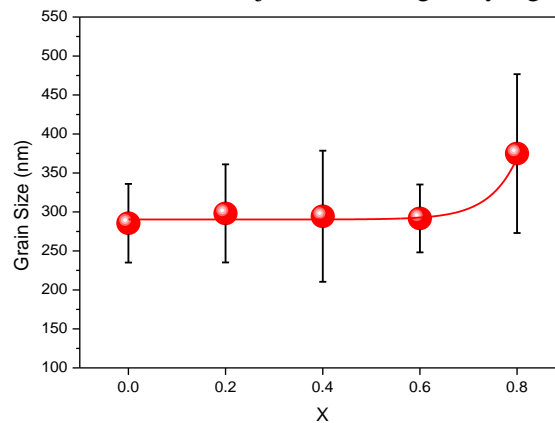
Peningkatan logaritmik ukuran kristalit dengan bertambahnya substitusi. Terlihat bahwa semakin besar ukuran kristalit maka semakin lebar distribusinya dengan peningkatan yang signifikan terjadi pada $x = 0.6$ dan $x = 0.8$.

Hasil ini menunjukkan bahwa substitusi Ti dan Mn memiliki kecenderungan mempercepat proses pertumbuhan kristal atau mempermudah perbesaran grain selama proses sintering, **GAMBAR 3**.



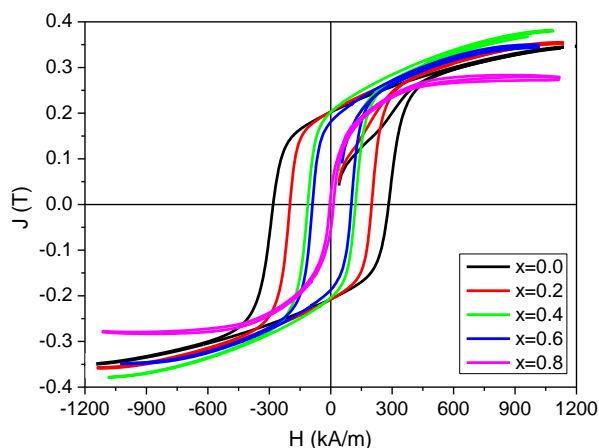
GAMBAR 3. Crystallite size $BaFe_{12-2x}Ti_xMn_xO_{19}$ untuk $x = 0.0 - 0.8$

Ukuran grain yang dihasilkan, jika dibandingkan dengan ukuran kristalit yang memiliki nilai antara 35 - 60 nm, maka dapat dikatakan bahwa grain-grain tersebut terdiri 8 - 10 kristalit yang menunjukkan bahwa sampel tersebut polikristalin. Ukuran grain cenderung tidak berubah pada $x = 0.0$ sampai $x = 0.6$. Namun pada $x = 0.8$ terlihat lonjakan ukuran grain yang signifikan, **GAMBAR 4**.



GAMBAR 4. Ukuran grain $BaFe_{12-2x}Ti_xMn_xO_{19}$ untuk $x = 0.0 - 0.8$

Kurva histerisis dari BHF substitusi ($Ti^{2+}-Mn^{4+}$) menghasilkan kurva yang semakin kurus dengan bertambahnya substitusi dan terjadi transformasi dari sifat *hard*-magnetik ke *soft*-magnetik pada $x = 0.8$, gambar 5. Sifat-sifat kemagnetan dari BHF disubstitusi (Ti-Mn) yang diekstarksi dari kurva histerisis pada **GAMBAR 5** menggunakan pendekatan *Law to Approach Saturation (LAS)*.



GAMBAR 5. Kurva histerisis BaFe_{12-2x}Ti_xMn_xO₁₉ untuk x = 0.0 – 0.8

Dari sifat kemagnetan nilai saturasi naik sampai x = 0.4 dan kemudian turun sesuai dengan prediksi bahwa mekanisme *site preferential occupation* terjadi pada *low level substitution*.

Nilai saturasi x = 0.6 sama dengan x = 0.0 namun dengan koersivitas 1/3 kalinya. Hal ini akibat substitusi pada *2b-site* yang memiliki kontribusi terbesar pada anisotropi [15].

Nilai koersivitas turun monotonik terhadap substitusi yang semakin tinggi. Selain pembesaran ukuran grain dan bertambahnya jumlah network antar grain yang didapatkan dari analisis XRD dan PSA, pertambahan nilai substitusi mengakibatkan orientasi anisotropi magnetik tidak lagi paralel namun membentuk sudut dengan *c-axis*. Kedua efek ini menghasilkan nilai koersivitas yang semakin kecil dengan bertambahnya substitusi, **TABEL 2**.

Konstanta anisotropi yang memiliki pola penurunan yang sama dengan bertambahnya substitusi yang berbanding lurus dengan penurunan koersivitas. Nilai konstanta anisotropi terbesar pada x = 0.0 ($2.67 \times 10^5 \text{ J/m}^2$) lebih kecil dari nilai literatur *single crystal* BHF ($3.2 \times 10^5 \text{ J/m}^2$). Hal ini sesuai dengan fakta bahwa domain-domain dengan orientasi random akan mengurangi efek anisotropi sampel [16,17],

TABEL 2. Hasil perhitungan properti magnetik dengan metode LAS

x	Ms (T)	Mr (T)	Hci (kA/m)	Ha (kA/m)	K ₁ (x10 ⁵ J/m ²)	FMR (GHz)
0.0	0.37	0.20	282.54	777.15	2.67	27.34
0.2	0.38	0.20	200.13	688.52	2.46	24.23
0.4	0.41	0.20	112.72	671.20	2.59	23.62
0.6	0.37	0.18	89.11	565.59	1.97	19.90
0.8	0.29	0.03	9.18	467.11	1.28	16.44

4. KESIMPULAN

Dari hasil data dan analisis yang telah dilakukan, didapatkan material nano partikel dengan ukuran partikel rata-rata 50 nm dan distribusi yang sempit ($\text{FWHM}_{\text{PSA}} = 7.07 \text{ nm}$, $\text{FWHM}_{\text{WPPM}} = 5.83 \text{ nm}$) dari metoda milling dan ultrasonik tekanan tinggi dan dilanjutkan dengan sonikasi. Substitusi ion ($\text{Ti}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$) meningkatkan nilai saturasi sampai pada x = 0.4 (10.8%), sedangkan nilai koersifitas menurun dengan bertambahnya nilai substitusi. Hal tersebut menunjukkan bahwa substitusi ion dapat merubah sifat kemagnetan BHF dari hard magnet ke soft magnet.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada Kementerian Ristek yang telah mendanai penelitian ini dengan Hibah Bersaing anggaran tahun 2015, sehingga penelitian ini berjalan dengan baik.

DAFTAR ACUAN

- [1] Nowosielski, R; Babilas, R; Dercz, G; Pajak, L; Skowronski, W. *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 27, 51 (2008)
- [2] Brzózka, K., Sovák, P; Górká, B; Szumiata, T; Gawroński, M; *Acta Phys. Pol. A* 119, 33 (2011).
- [3] Kouřil, K; Chlan, V; Štěpánková, H; Telfah, A; Novák, P; Knížek, K; Hiraoka, Y; Kimura, T; *Acta Phys. Pol. A* 118, 732 (2010).
- [4] Dasari, M.P; Sambasiva Rao, K; Murali Krishna, P; Gopala Krishna, G; *Acta Phys. Pol. A* 119, 378 (2011).
- [5] Matsumoto, M., & Miyata, Y. (1997). Thin electromagnetic wave absorber for quasi-microwave band containing aligned thin magnetic metal particles. *IEEE Transactions on Magnetism*, 33, 532.
- [6] Tang, Xin.(2005). influence of Synthesis Variables on The Phase Component and Magnetic Properties of M-Ba-ferrite Powders Prepared Via Sugar-Nitrates Process. *Journal of Material Science*. ISSN 0022-2461
- [7] Mallick, Kajjal K., Phillip Shepherd., Roger J Green. (2007). Magnetic Properties of Cobalt Substituted M-type Barium Hexaferrite Prepared by Co-precipitation. *Journal of Magnetism Material* 312 (2007) 418-429
- [8] Vittoria. (2007). BaFe₁₂O₁₉ Thin Films Grown at the Atomic Scale from BaFe₂O₄ and α-Fe₂O₃. *Applied Physics Letters* 91(16), Volume 91, Issue 16, id. 162510 (3 pages) .
- [9] Matsumoto, M., & Miyata, Y. (1997). Thin electromagnetic wave absorber for quasi-microwave band containing aligned thin magnetic metal particles. *IEEE Transactions on Magnetism*, 33, 532.
- [10] Meshram, M. R.; Agrawal, Nawal K.; Sinha, Bharoti; Misra, P. S (2004).. Elsevier B.V.. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.09.045..
- [11] Rousselle, A. Berthault, O. Acher, J. P. Bouchaud, and P. G. Zerah, *J. Appl. Phys.* 74, 475 1993
- [12] Wohlfart, E. P. (1982). *Handbook of magnetic material* Vol.3. Netherlands: North-Holland.
- [13] Bsoul, I., Mahmood, S., & Lehlooh, A.-F. (2010). Structural and magnetic properties of BaFe_{12-2x}Ti_xRu_xO₁₉. *Journal of Alloys and Compounds*, 498, 157–161.
- [14] Ghasemi, A., & Morisako, A. (2008). Structural and electromagnetic characteristics of substituted strontium hexaferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 1167–1172.
- [15] Wartewig, P., Krause, M.K., Esquinazi, P., Rosler, S. and Sonntag, R. (1999) *Magnetic Properties of Zn and Ti-Substituted Barium Hexaferrite*.
- [16] Moulson, A, J.; Herbert. J.M, ISBN: 978-0-471 49748-6. 576 pages. June (2003). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd Edition (0471497487) .
- [17] Liu, Y., Sellmyer, D. J., & Shindo, D. (2006). *Handbook of advance magnetic material Vol 1: Nanostructural effects*. New York: Springer.