

## PERTUMBUHAN KRISTAL DAN ANALISIS ELEMEN PERMUKAAN MATERIAL MULTIFERROIC $\text{BiFeO}_3$

Suharno<sup>1,2</sup>, Bambang Soegiyono<sup>1</sup>, Muhammad Hikam<sup>1</sup>, Dwinanto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ilmu Material Departemen Fisika Universitas Indonesia, Depok Indonesia 16424  
Telp.021-7872610, Fax.021-7863441

<sup>2</sup>Jurusan Fisika, Universitas Ahmad Dahlan, Yogyakarta, Indonesia 55161  
Telp.0274-563515, Fax.0274-564604

<sup>3</sup>Departemen Fisika, Universitas Nasional Chungbuk, Cheongju, Korea Selatan 361-763  
Email: [harnosuharno81@yahoo.co.id](mailto:harnosuharno81@yahoo.co.id)

### ABSTRAK

Sintesis material  $\text{BiFeO}_3$  doping Yttrium dibuat dengan metode sol-gel. Pertumbuhan kristal  $\text{BiFeO}_3$  pada temperature 600°C memperlihatkan adanya fasa  $\text{BiFeO}_3$  dan fasa kedua  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  dan  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  sebagai impuritas. Bertambahnya temperatur sintering, impuritas fasa  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  berkurang disertai hilangnya impuritas fasa  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Morphologi material  $\text{BiFeO}_3$  memiliki ukuran butir 700.1 nm. Analisis elemen permukaan material  $\text{BiFeO}_3$  dengan spektroskopi photoelectron sinar X pada pengukuran energi binding 0 – 1400 eV memperlihatkan munculnya elemen permukaan Bi pada orbital  $4f_{7/2}$  dan  $4f_{5/2}$  dengan energi binding 158 eV dan 164 eV, elemen permukaan Fe orbital  $2p_{3/2}$  dan  $2p_{1/2}$  dengan energi binding 710 eV dan 724 eV, elemen permukaan O orbital 1s dengan energi binding 528 eV, dan elemen permukaan C orbital 1s sebagai elemen impuritas yang memiliki energi binding 284,5 eV.

*Kata kunci :  $\text{BiFeO}_3$ , Sol-gel, kristal, morphologi, photoelectron sinar X, sintering, impuritas, energi binding*

### ABSTRACT

Synthesis material  $\text{BiFeO}_3$  doping Yttrium by sol-gel combustion method. Crystal growth  $\text{BiFeO}_3$  material at 600°C show single phase  $\text{BiFeO}_3$  and secondly phase is  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  as impurity. Increased sinter, second phase  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  decreased he follow loss pahse impurity  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Morphology  $\text{BiFeO}_3$  material have grand size at 700.1 nm . The analysis surface element  $\text{BiFeO}_3$  at binding energy 0 – 1400 eV with XPS show peak element surface Bi  $4f_{7/2}$  at binding energy 158 eV and  $4f_{5/2}$  at binding energy 164 eV, furthermore there is peak element surface Fe  $2p_{3/2}$  at binding energy 710 eV and  $2p_{1/2}$  at binding energy 724 eV, element surface O1s at binding energy 528 eV, and element surface C1s as impurity element at binding energy 284,5 eV.

*Key words :  $\text{BiFeO}_3$ , sol-gel, crystal, morphology, XPS, sinter, impurity, binding energy*

## 1. Pendahuluan

Material multiferroic adalah senyawa yang memperlihatkan sifat ferroic atau antiferroic, seperti ferromagnetic dan ferroelektrik pada fasa tunggal. Dengan kata lain material multiferroic di sini memiliki sifat ferroelektrik (antiferroelektrik) dan ferromagnetic (antiferromagnetik) atau disebut juga material magnetoelektrik. Sifat kopling material magnetoelektrik membuat sangat penting tidak hanya diterapkan di dunia industry tetapi juga untuk mendalami sifat fisika[1,2]. Material multiferroic memiliki sifat ferroic pada temperatur ruang atau di atas temperatur ruang.

Salah satu contoh material multiferroic adalah Bismuth ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ). Bismuth ferrite memperlihatkan antiferromagnetik type G di bawah temperature Neel  $T_N = 643$  K dan ferroelektrik di bawah 1103 K [3,4].  $\text{BiFeO}_3$  dalam bentuk bulk memperlihatkan magnetisasi yang lemah [5].

Perubahan sifat magnetik dan sifat elektrik pada fasa tunggal  $\text{BiFeO}_3$  diperoleh dengan adanya doping pada site A (Bi) seperti unsur tanah jarang valensi 3+ seperti (La, Y, Gd) dan unsur alkali tanah valensi 2+ seperti Ca, Ba, Sr) sedangkan doping pada site B (Fe) adalah anggota logam transisi seperti (Cr, Mn, Zn, Ni)[6].  $\text{BiFeO}_3$  doping Gd menunjukkan semakin besar material doping memperkecil ukuran butir dan tidak mempengaruhi energy binding elemen atom  $\text{BiFeO}_3$  tetapi muncul elemen baru dari material doping[7].

$\text{BiFeO}_3$  disintesis dengan beberapa tehnik seperti sol-gel dan solid state reaction[8], sucrose, glycine nitrat combustion[9]. Nanopartikel  $\text{BiFeO}_3$  tidak hanya untuk memahami gejala magnetoelektrik tetapi juga diterapkan pada cahaya tampak fotokatalis, absorpsi gelombang mikro[10], dan sensor gas. Pertumbuhan kristal  $\text{BiFeO}_3$  ke arah fasa tunggal disertai dengan fasa kedua  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  dan  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  sebagai fasa impuritas[11].

## 2. Eksperimen

### Sintesis material

BiFeO<sub>3</sub> dibuat dengan metode combustion menggunakan logam nitrat dan asam citric (sebagai fuel). Bismuth nitrat Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O dan Ferri nitrat Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O dibuat dalam bentuk larutan dengan penambahan asam citric C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> dicampur secara stoikiometri ke dalam gelas kimia dan dipanaskan pada suhu 80-90°C di atas hot-plate selama beberapa jam sampai diperoleh gel. Selanjutnya dikeringkan pada temperature 150°C selama 2 jam menjadi berwarna coklat. Perkusor digrounded menjadi powder menggunakan mortar dan postel. Perkusor powder dilakukan annealing pada suhu 750°C selama 3 jam ke dalam furnace dengan heating rate 40°C per jam dan secara perlahan didinginkan pada temperatur ruang

### Karakterisasi

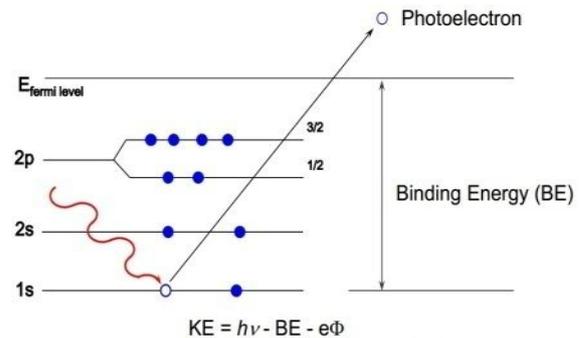
Powder yang sudah dipanaskan pada 750°C selama 3 jam dipress diameter 12 mm ketebalan 3 mm tekanan 7 ton selama 1 menit dan dikarakterisasi dengan difraksi sinar X (XRD) Cu-Kα λ = 1.54053 Å type Philips. Studi Morphologi material menggunakan Scanning electron microscopy (SEM) menggunakan type Hitachi S-3400N. Studi komposisi material menggunakan EDAX TSL AMATEX-Advance microanalysis solution. Studi Elemen permukaan BiFeO<sub>3</sub> menggunakan analisis XPS type A VG ESCALAB 220i-XL.

### Spektroskopi Photoelektron sinar X

Teknik spektroskopi photoelektron sinar X adalah menembakkan foton ke permukaan atom dan energy dari photoelektron dideteksi dan diukur. Permukaan atom ditembak dengan energi rendah Kα sinar X dari sebuah sumber aluminium dan magnesium. Pada proses photoelektron sinar X permukaan atom ditembak foton dengan energy  $E = h\nu$  dan electron masuk dari suatu electron valensi atau sebuah inti electron. Energi injeksi electron  $E$  diberikan :

$$E = h\nu - E_1 - q\phi \quad (1)$$

dimana  $\nu$  adalah frekuensi foton yang datang  $E_1$  = binding energy electron dan  $\phi$  = fungsi kerja spectrometer (3 – 4 eV). Pengukuran  $E$  dan energy photoelektron diketahui maka binding energy dapat dihitung. Aplikasi dengan teknik ini adalah studi reaksi kimia dimana dapat terjadi pada lapisan atom suatu material. Spektroskopi photoelektron sinar X (XPS) adalah sangat baik untuk mendeteksi elemen atom dari pengukuran binding energy. Gambar 1 memperlihatkan interaksi electron ditembak oleh foton pada proses photoelektron sinar X (XPS).



Gb.1. Interaksi Foton dan Elektron pada photoelektron sinar X

XPS digunakan untuk memeriksa permukaan lapisan dan permukaan senyawa oksida. Pemeriksaan dengan XPS dengan binding energi 1 eV – 1200 eV. Komposisi elemen suatu material dapat dihitung dengan :

$$\%X = \frac{\left(\frac{A_x}{S_x}\right)}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{A_i}{S_i}\right)} \quad (2)$$

Dimana  $X$  adalah elemen atom,  $A_x$  = area di bawah puncak elemen  $X$  pada spectrum dan  $S_x$  = faktor sensitivitas elemen. Evaluasi grafik spectrum menggunakan Surface Science Instrumen Software.

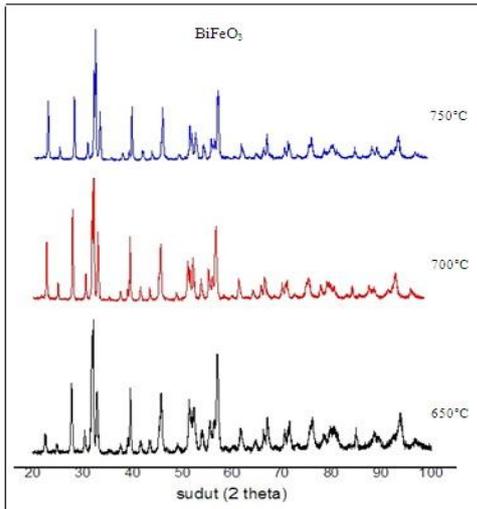
## 3. Hasil dan Pembahasan

### Pertumbuhan kristal

Gambar 2, hasil studi difraksi sinar X memperlihatkan pertumbuhan kristal BiFeO<sub>3</sub> murni dengan perbedaan calcinasi. Pada temperatur 650°C sudah mulai muncul fasa BiFeO<sub>3</sub> tetapi fasa kedua Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> sebagai fasa impuritas juga ditemukan dalam jumlah yang banyak dan satu fasa impuritas lain yaitu Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Pada temperatur 700°C menunjukkan kenaikan intensitas puncak fasa BiFeO<sub>3</sub> yaitu pada sudut 22.473° dan fasa impuritas Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> juga masih ditemukan tetapi menunjukkan penurunan intensitas puncak difraksi, pada temperature ini juga memperlihatkan fasa impuritas Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> hilang. Pada temperatur 750°C terjadi penurunan intensitas puncak baik pada fasa BiFeO<sub>3</sub> dan fasa impuritas Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub>.

### Morphologi BiFeO<sub>3</sub>

Karakterisasi dengan SEM seperti ditunjukkan pada gambar 3 memperlihatkan bentuk dan ukuran butir BiFeO<sub>3</sub>. Ukuran butir BiFeO<sub>3</sub> diamati 700.6 nm dengan lama penggerusan 30 menit. Penurunan ukuran butir mungkin akan tercapai dengan penggerusan yang lebih lama. Karena semakin kecil ukuran butir akan mempengaruhi sifat magnetik maupun sifat elektrik suatu material.

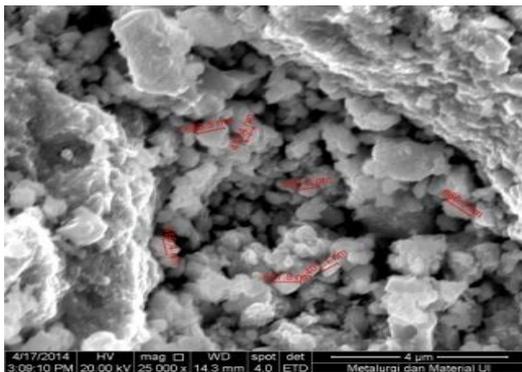


Gb.2. Pertumbuhan kristal  $\text{BiFeO}_3$  dengan difraksi sinar X  $\text{BiFeO}_3$  ( ),  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  ( ),  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( )

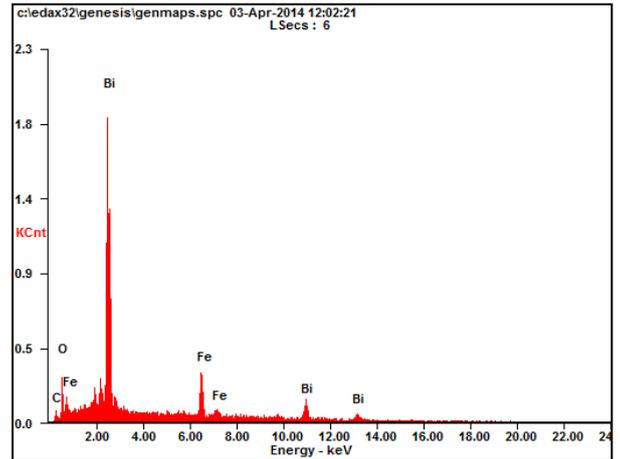
*Komposisi  $\text{BiFeO}_3$*

Hasil karakterisasi  $\text{BiFeO}_3$  dengan EDS seperti ditunjukkan pada tabel 1. Kandungan berat Bi pada  $\text{BiFeO}_3$  dominan yaitu sebesar 70.88% sedangkan kandungan berat Fe hanya 11.71%. Hal ini menunjukkan material  $\text{BiFeO}_3$  sifat elektriknya lebih kuat atau dominan dibanding sifat magnetiknya, hal ini dikarenakan atom Bi bersifat diamagnetik dan atom Fe bersifat ferromagnetik. Namun pada material  $\text{BiFeO}_3$  muncul unsur diluar campuran yang dibuat yaitu unsur carbon meskipun hanya 4.06%. Munculnya unsur Carbon dikarenakan alat pembuat pellet terdapat unsur carbon dan  $\text{BiFeO}_3$  bersifat menyerap unsur carbon tersebut.

Pada peper ini, sifat magnetik dan elektrik tidak dilaporkan. Komposisi unsur pembentuk material  $\text{BiFeO}_3$  diperlihatkan pada gambar 4.



Gb.3. Morphologi  $\text{BiFeO}_3$

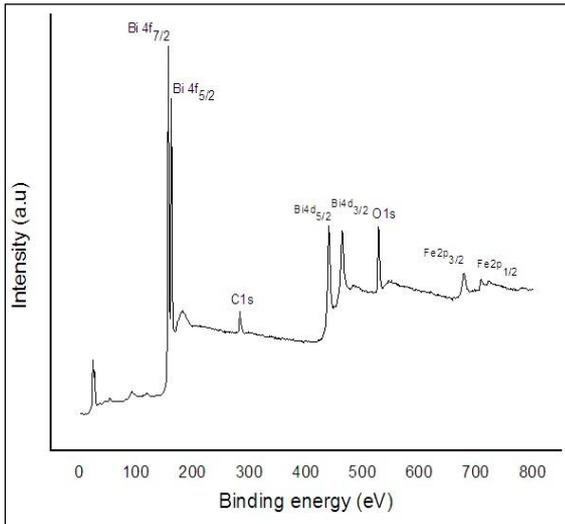


Gb.4. Komposisi  $\text{BiFeO}_3$  dengan EDS

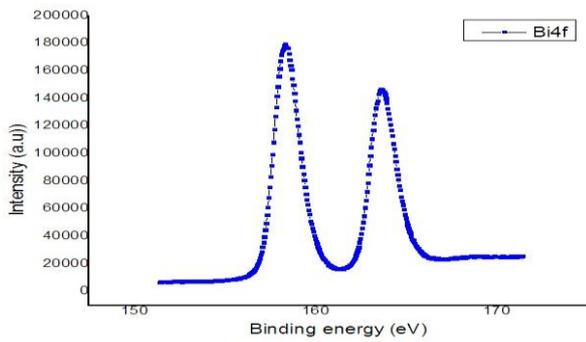
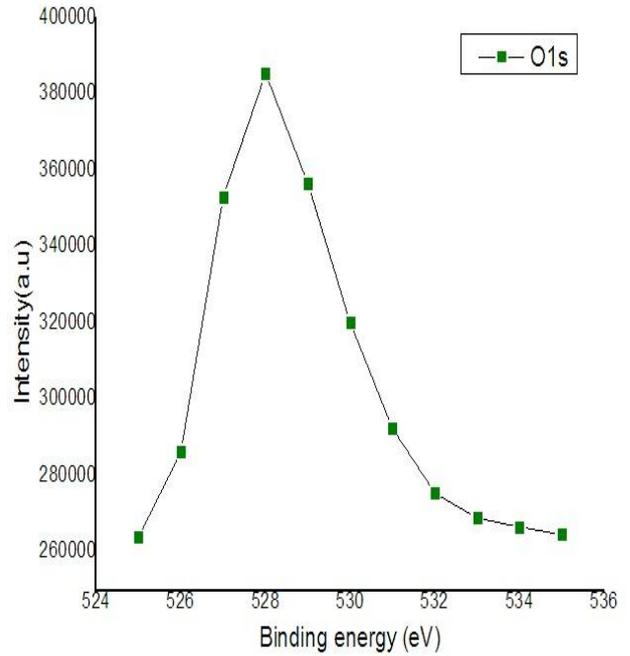
*Analisis Elemen Permukaan  $\text{BiFeO}_3$  dengan Photoelektron sinar X (XPS)*

Senyawa kimia dan oksidasi dari Bi, Fe, O dianalisis dengan XPS pada interval spectrum 0 – 1400 eV seperti diperlihatkan pada gambar 5. Pada gambar 6, diamati adanya dua puncak dengan energi binding 158 eV dan 164 eV berhubungan dengan elemen permukaan  $\text{Bi}4f_{7/2}$  dan  $\text{Bi}4f_{5/2}$ . Pada gambar 7 ditemukan dua puncak pada energi binding 710 eV dan 724 eV dengan elemen permukaan  $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$  dan  $2p_{1/2}$ . Pada proses ini, ketika sampel ditembak terjadi photoelectron dari sel 2p dan energy kinetik photoelectron telah berkurang selama elektron bergerak dari orbital 3d ke orbital 4s yang kosong dan hasilnya di sini sebuah puncak berhubungan dengan energy loss. Tidak ada tambahan puncak yang berhubungan oksidasi  $\text{Fe}^{2+}$  melalui studi XPS.

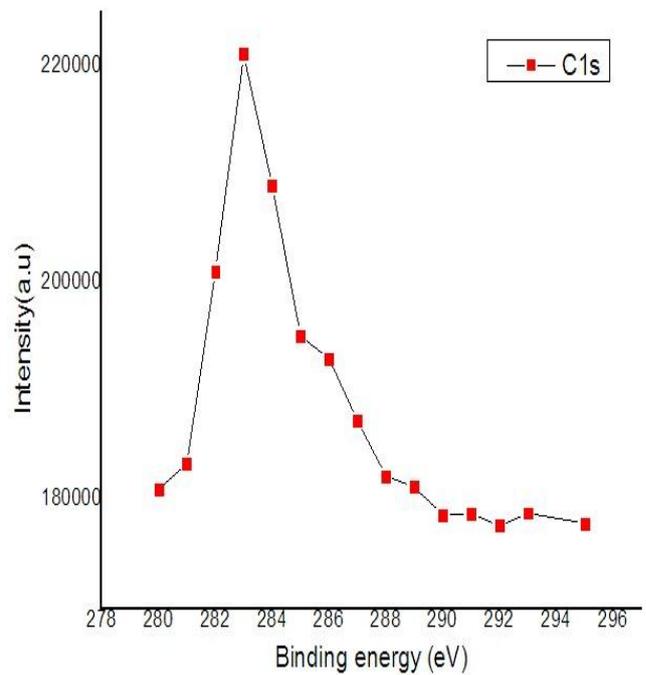
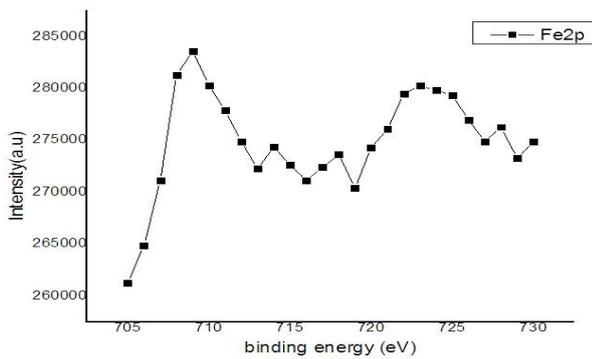
Pada gambar 8 puncak elemen permukaan O1s diamati pada 528 eV dalam bentuk oksida  $\text{O}^{2-}$  dalam jumlah 13.35%. Hasil spectrum XPS dari campuran Bi, Fe, dan O ditemukan adanya atom C sebagai impuritas. Hal ini memperlihatkan  $\text{BiFeO}_3$  menyerap carbon meskipun dalam jumlah yang kecil. Puncak spectrum elemen permukaan C1s seperti diperlihatkan pada gambar 9 meskipun sebagai fasa impuritas memiliki komposisi 4.06% dari  $\text{BiFeO}_3$  diamati pada 284,5 eV. Selanjutnya tidak puncak elemen yang lain sebagai impuritas atau sebagai fasa kedua dari spectrum  $\text{BiFeO}_3$ .



Gb.5. Analisis spektrum BiFeO<sub>3</sub> dengan XPS



Gb. 6. Elemen permukaan Bi4f



#### 4. Kesimpulan

Pertumbuhan Kristal BiFeO<sub>3</sub> dipengaruhi oleh temperatur. Semakin tinggi temperature pemanasan fasa tunggal BiFeO<sub>3</sub> muncul secara dominan dan hilangnya fasa impuritas sebagai fasa kedua. Perlu dilakukan pemanasan lebih tinggi sampai ditemukan hilangnya fasa impuritas. Jumlah komposisi unsur pembentuk BiFeO<sub>3</sub> mempengaruhi sifat magnetik dan elektrik. Penambahan

doping pada BiFeO<sub>3</sub> dimungkinkan akan mempengaruhi perubahan spektrum dan puncak elemen permukaan Bi, Fe, dan O.

#### Penghargaan

Terima kasih Pengelola Laboratorium Departemen Fisika Universitas Indonesia dan Laboratorium Departemen

Fisika Universitas National Chungbuk, Cheongju Korea Selatan

## Daftar Referensi

- [1] Fiebig, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, 38, R 123, DOI : 10.1088/0022-3727/38/8/R01
- [2] Van Aken, B.B., Rivera, J., Schmid, H. *Nature*, 2007, 449, 702. DOI : 10.1038/nature06139
- [3] Kiselev, S.V., Ozerov, R.P., Zhandanov, G.S. *Sov Phys Dokl.* 1963, 7, 742
- [4] Michel, C., Moreau, J.M., Achenback, G.D., Gerson, R., James, W.J., *Solid State Commun*, 1969, 7, 701
- [5] Cai, S. *Bismuth-Containing Multiferroic: Synthesis, struktur and Magnetic Properties*, Chalmers University of Technology, Gothenburg Sweden, 2013
- [6] Madhu, C., Bellakki, M.B., Mannivannan, V. *Synthesis and Characterization of Cation-doped BiFeO<sub>3</sub> material for photocatalytic applications*, Indian Journal of Engineering and Material Sciences, vol.17(20100), pp.131-139
- [7] Lotey, G.S., Verma, N.K., *Structural, Magnetic, and Electric Properties of Gd-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticle with Reduced particle size*, J Nanopart Res (2012)14:742. DOI 10.1007/s11051-012-0742-7
- [8] Suresh, P., Srinath, S., *A Comparative study of sol-gel and Solid state solution Prepared La<sup>3+</sup> doped Multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*, Advanced Materials Letters, 2013, Hyderabad 500046, India, DOI : 10.5185/amlett.2013.fdm.34
- [9] Layek, S., Vera, H.C., *Magnetic and Dielectric properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by a novel citrate combustion method*, Adv. Mat. Lett. 2012, 3(6), 533-538. DOI : 10.5185/amlett.2012.icnano.242
- [10] Zhi-Ling, H., Hai-Feng, Z., Yu-Qing, K., *Enhanced Ferromagnetism and Microwave Dielectric properties of Bi<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub> Nanocrystal*, Chin. Phys. Lett. vol. 28, No. 3, 2011, 037702
- [11] Bernado, M.S., Jardiel, T., Villegas, M., *Sintering And microstructural characterization of W, Nb, and Ti Iron-substituted BiFeO<sub>3</sub>*, Departement of Electroceramics, 2010, Madrid Spain