

Efek Doping Ni dalam Sintesis Material Multiferroik BiFeO_3 Berbasis Pasir Besi dengan Metode Kopresipitasi

Hariyanto, Malik A B, Darminto,

Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arif Rahman Hakim, Surabaya 60111

E-mail: darminto@physics.its.ac.id

Abstrak-- Penelitian ini mempelajari efek dari pemanasan doping Ni dalam material multiferroik BiFeO_3 . Sintesis multiferroik BiFeO_3 didoping Ni telah dilakukan dengan metode kopresipitasi, berbasis pasir besi Blitar yang dikopresipitasi menjadi Fe_3O_4 . Dalam penelitian ini digunakan variasi konsentrasi doping Ni 25% dan 50%; suhu kalsinasi dan holding time. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD (X-ray Diffraction) dan magnetic susceptibility balance. Fase sekunder seperti $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ dan $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ sering muncul sebagai impuritas. Dengan Range fraksi volum fase primer yang diperoleh 15,87% - 70,34%, dimana fraksi tertinggi diperoleh pada perlakuan sampel 0% Ni, suhu 500°C dan holding time 1 jam. Ukuran Kristal yang diperoleh berkisar 29 – 54 nm.

Kata Kunci -- Multiferroik BiFeO_3 , kopresipitasi, doping Ni.

I. PENDAHULUAN

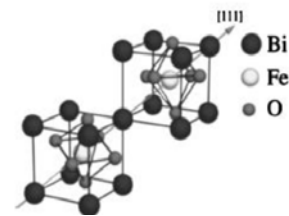
BAHAN multiferroik sangat menarik untuk dikaji karena multiferroik merupakan penggabungan antara dua bahan yang berbeda sifatnya yang mempunyai fungsi ganda. Multiferroik merupakan senyawa yang memiliki sifat ferroelektrik dan ferro magnetik sekaligus. Pertama kali, bahan multiferroik ditemukan adalah berupa ferro magnetik $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ (Nickel Iodone Baracite). Selanjutnya ditemukan bahan multiferroik seperti $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ $(x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{CoW})\text{O}_7$, BiFeO_3 , YMnO_3 dan RMn_2O_5 [1].

Sudah banyak penelitian yang mengkaji tentang pembuatan multiferroik BFO (BiFeO_3) namun kebanyakan hasil penelitian ini diperoleh dari bahan dasar FeO atau Fe_2O_3 dari bahan olahan pabrik dengan tingkat kemurnian yang tinggi, dan masih sedikit yang menggunakan bahan magnetik dari alam. Untuk itu peneliti memilih penelitian ini agar memperluas kajian tentang pembuatan multiferroik BFO dan pemanfaatan sumber daya alam yang ada di Indonesia.

Menurut definisi yang dikemukakan oleh martin, bahan multiferroik adalah bahan yang memiliki dua atau lebih parameter sifat ferroik secara serempak seperti ferroelektrik dan ferromagnetik [2].

Pada suhu ruang bismuth ferit memiliki struktur perovskit rhombohedral dengan grup ruang R3c. Ion-ion Bi dan O secara bersama membentuk bangunan *cubic close packing*

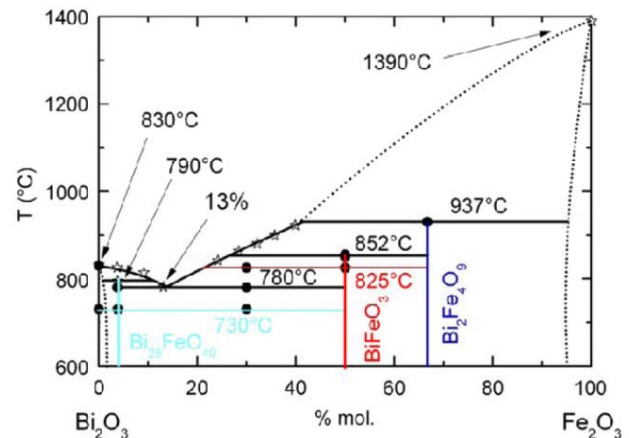
dengan ion Fe menempati posisi interstitial oktahedron. Struktur perovskit dari BiFeO_3 dapat dilihat pada Gambar. 1.



Gambar. 1. Struktur Perovskit BiFeO_3 R3c dalam ideal kubik struktur perovskit ion oksigen akan menempati situs face center [3].

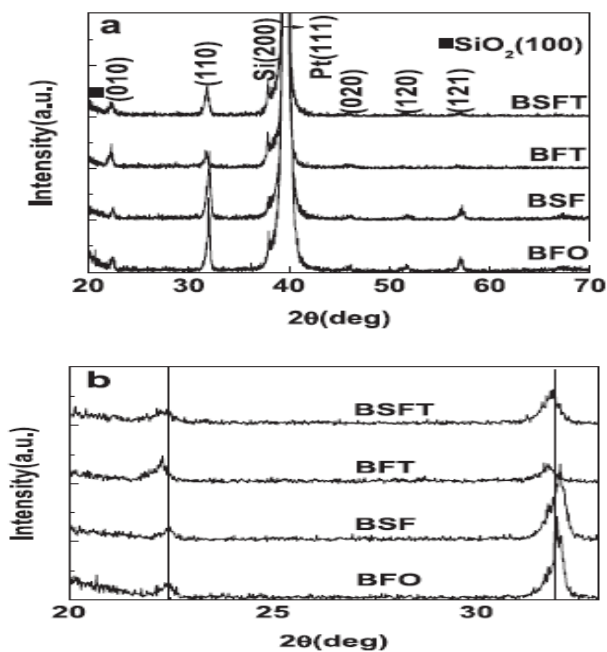
Secara umum Perovskit merupakan oksida logam yang memiliki rumus umum ABO_3 dengan A adalah ion-ion logam blok s-, d-, atau f- yang berukuran lebih besar sedangkan B merupakan ion-ion logam transisi. Jumlah muatan kation A dan B adalah +6, yang dapat tersusun dari kation yang bermuatan (1+5), (2+4) atau (3+3), hal tersebut agar terjadi keseimbangan muatan dengan muatan negatif 6 yang dibawa oleh tiga ion oksigen [4].

Diagram fase untuk sistem Bi_2O_3 - Fe_2O_3 telah dipetakan seperti ditunjukkan pada Gambar. 2 BiFeO_3 bisaanya disiapkan dari bagian yang sama dari Bi_2O_3 dan Fe_2O_3 , dan pada suhu tinggi dapat terurai kembali ke bahan-bahan awal, Diagram fasa Bi_2O_3 - Fe_2O_3 dapat dijadikan sebagai referensi dalam melakukan sintesis multiferroik BiFeO_3 .



Gambar. 2. Diagram fase BiFeO_3 [5].

Dalam sintesis fase tunggal bahan multiferroik, yang harus diperhatikan adalah menghindari adanya impuritas atau pengotor. Impuritas Bi_2O_3 sering muncul diakhir proses sintesis hal ini disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya: Pertama, evaporasi komponen Bi terjadi sangat mudah terbentuk diawal sintesis karena suhu dekomposisi garam bismuth sangat rendah sehingga komponen Bi_2O_3 muncul kembali di akhir produksi sebagai impuritas. Kedua, elektron valensi dari ion Fe yang dipengaruhi oleh oksigen dan atmosfer sehingga dengan mudahnya bereaksi menimbulkan muatan Fe^{2+} yang akan membentuk Fe_2O_3 . Ketiga, area sintesis fase BiFeO_3 berdasar kan diagram fase sangat beda tipis sekali, dimana ada dua impuritas $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ dan $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ atau $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ yang bisaanya merupakan fase substitusi sebelum membentuk fase BiFeO_3 [6].



Gambar. 3 Pola XRD, pergeseran puncak BiFeO_3 (BFO) [7].

Dari Gambar. 3 terlihat bahwa terjadi pergeseran posisi puncak pada bidang kisi (010) dan (110) hal ini disebabkan karena substitusi partikel doping yang berbeda jari – jarinya dengan partikel utama sehingga terjadi pergeseran bidang kristal. Puncak BiFeO_3 (BFO) sering muncul disekitar sudut $22,4^\circ$. Bila kita bandingkan keempat puncak tersebut, material dengan BiFeO_3 murni dengan BiFeO_3 doping Sm (BSF), puncak BiFeO_3 pada sample BSF sedikit bergeser ke kanan. Sebagaimana kita ketahui bahwa Sm mensubstitusi Bi dan jari – jari Sm jauh lebih kecil dari jari – jari Bi. Sehingga puncak BiFeO_3 pada BSF bergeser ke kanan. Berbeda dengan BiFeO_3 doping Ti (BFT), puncak BiFeO_3 malah bergeser ke kiri. Hal ini dikarenakan, atom Ti yang mensubstitusi Fe ukurannya lebih besar. Berbeda keadaannya bila kita tinjau BiFeO_3 yang didoping Ti dan Sm. Analisanya akan lebih rumit, di satu sisi Bi yang tergantikan oleh Sm dan di sisi lain Fe tergantikan oleh Ti. Perbedaan jari – jari antara Sm dan Bi sangat besar

dari pada Fe dan Ti. Kita tidak boleh langsung menyimpulkan bahwa puncak BiFeO_3 akan bergeser ke kanan. Karena hal itu tidak dibenarkan. Kita harus lebih teliti lagi bagian – bagian dari setiap puncaknya. Apalagi unsur Ti dan Sm yang didoping jumlahnya masing – masing 5%. Pada bidang (010) puncak kelihatan bergeser ke kiri sedangkan pada bidang (110) kelihatan di tengah [7]. Berdasarkan hukum bragg yang mengatakan bahwa:

$$2d \sin \theta_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

dengan dua persamaan tersebut menjelaskan bahwa parameter kisi berbanding terbalik dengan θ , maka pergantian atom yang lebih kecil mengakibatkan parameter kisi mengecil dan berdampak pada pergeseran θ yang semakin besar

II. METODE PENELITIAN

Pasir besi diekstrak 3 kali menggunakan magnet permanen. Hasil ekstraksi dikopresipitasi. Hasil kopresipitasi akan menjadi bahan dasar Fe untuk sintesis BiFeO_3 . Bahan dasar Fe dan Bi_2O_3 , masing – masing dilarutkan dalam larutan H_2SO_4 sedangkan NiSO_4 dilarutkan dalam Aquades. Larutan dari Fe, Bi dan Ni dicampur dan diaduk selama 15 menit. kemudian, larutan ditambahkan larutan NaOH secara perlahan sampai terbentuk endapan. Endapan dicuci sampai pH = 7, kemudian disaring.

Hasil saringan didrying pada suhu 80°C selama 12 jam. Kemudian diberi *heat treatment*.

Tabel. 1
Hasil Sintesis BFO

	Metode	Doping Ni	Suhu [$^\circ\text{C}$]	Holding time
BFO-A	kopresipitasi	0 %	500	1 jam
BFO-B	kopresipitasi	0 %	600	1 jam
BFO-C	kopresipitasi	0 %	700	1 jam
BFO-D	kopresipitasi	25 %	600	1 jam
BFO-E	kopresipitasi	25 %	600	2 jam
BFO-F	kopresipitasi	25 %	600	3 jam
BFO-G	kopresipitasi	50 %	600	1 jam
BFO-H	kopresipitasi	50 %	600	2 jam
BFO-I	kopresipitasi	50 %	600	3 jam

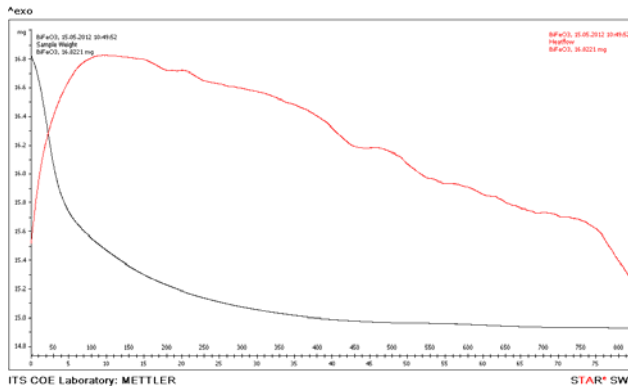
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Analisis Thermal (*Thermal Analysis*)

Thermogravimetri analisis (TGA) merupakan teknik untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari suhu ataupun waktu.

Terjadinya kehilangan massa pada serbuk dapat diindikasikan dengan beberapa hal, yaitu terjadinya transformasi dengan pelepasan ikatan kimianya sehingga pada saat ikatannya lepas atomnya terpisah dan menjadikan massa atom relatif berubah.

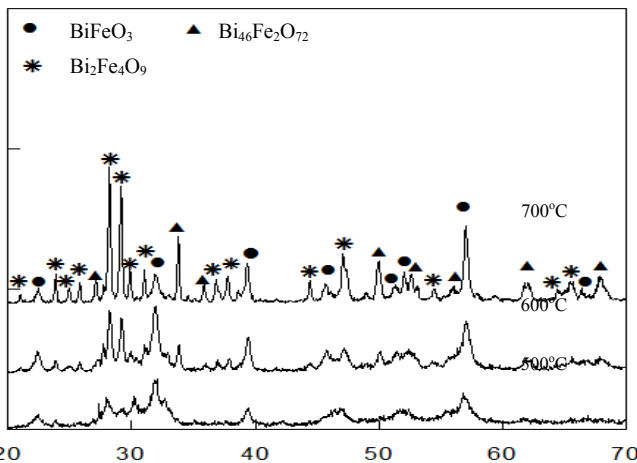
Kedua, menguapnya beberapa garam impuritas yang masih tersisa pada serbuk. Bila kita perhatikan bahwa massa lebih stabil di atas suhu 450°C. Sehingga diambil variasi suhu dimulai dari 500°C sampai 700°C.



Gambar. 4. Hasil TGA Sampel Prekursor

B. Identifikasi Fase

- BiFeO₃ Variasi Suhu



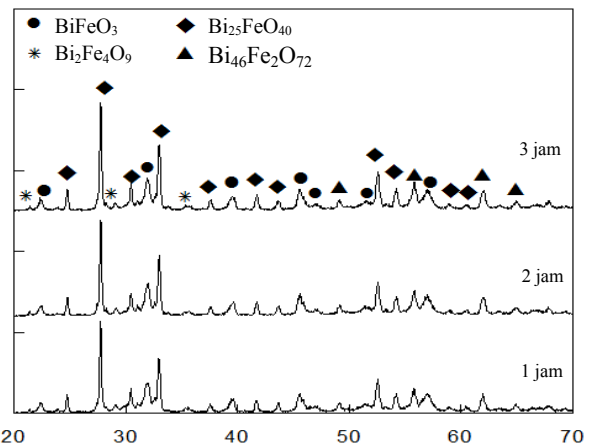
Gambar. 5. Pola XRD BFO suhu sintering 500°C, 600°C dan 700°C masing-masing selama 1 jam.

Berdasarkan hasil search and match menggunakan X'pert High Score Plus fase yang terkandung pada sampel BFO-A terdiri dari dua fase utama yakni BiFeO₃ dan Bi₂Fe₄O₉, sedangkan pada sampel BFO-B dan BFO-C muncul fase BiFeO₃, Bi₂Fe₄O₉ dan Bi₄₆Fe₂O₇₂. Adanya pengotor Bi₂Fe₄O₉ dan Bi₄₆Fe₂O₇₂ terbentuk ketika suhu dan oksigen tidak dikontrol secara akurat selama kristalisasi selama sintesis dari fasa BFO yang menyebabkan kinetika fasa formasi selalu menyebabkan tahapan impuritas lain di sistem Bi-Fe-O [8].

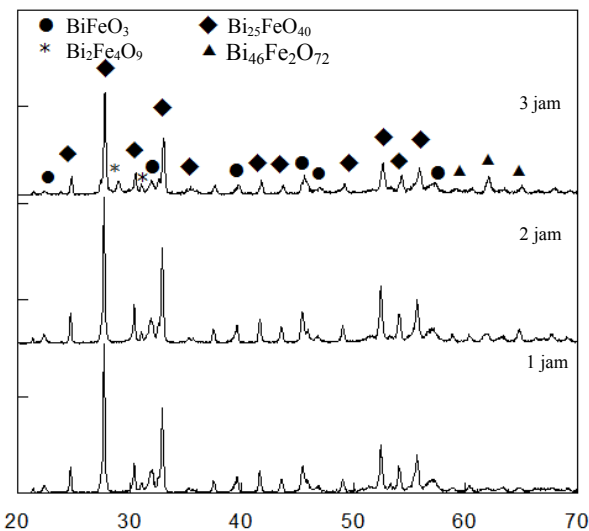
Fase Bi₄₆Fe₂O₇₂ ini bila disederhanakan rumus kimianya menjadi Bi₂₃FeO₃₆ akan mendekati fase Bi₂₅FeO₄₀, perbedaannya terletak pada banyaknya kandungan Bi dan O. Itu artinya ada Bi keluar dari struktur kristal utama membentuk Bi₂O₃. Fase Bi₄₆Fe₂O₇₂ sering muncul sebagai pengotor. Itu artinya reaksi antara fase substitusi Bi₂Fe₄O₉ dan

Bi₂₅FeO₄₀ tidak sempurna, ini bisa diakibatkan dari proses evaporasi Bi sehingga fase jumlah substitusinya menurun.

- BiFeO₃ doping Ni (25% dan 50%)



Gambar. 6. Pola XRD BFO doping 25% Ni suhu sintering 600°C selama 1 jam, 2 jam dan 3 jam.



Gambar. 7. Pola XRD BFO doping 50% Ni suhu sintering 600°C selama 1 jam, 2 jam dan 3 jam.

Pada sintesis BiFeO₃ dengan doping Ni muncul fase sekunder Bi₂₅FeO₄₀ yang tidak muncul pada sintesis BiFeO₃ tanpa doping. Memang sewajarnya fase Bi₂₅FeO₄₀ muncul karena merupakan fase substitusi dari fase BiFeO₃.



Keadaan fase Bi₂₅FeO₃₉ mirip dengan Bi₂₅FeO₄₀ hanya saja berbeda 1 oksida, ada beberapa jurnal yang mengata kan bahwa fase substitusinya itu adalah Bi₂Fe₄O₉ dan Bi₂₅FeO₃₉ namun di jurnal lain mengatakan Bi₂Fe₄O₉ dan Bi₂₅FeO₄₀ [9].

C. Perhitungan Fraksi Volum Fase dan Ukuran Kristal

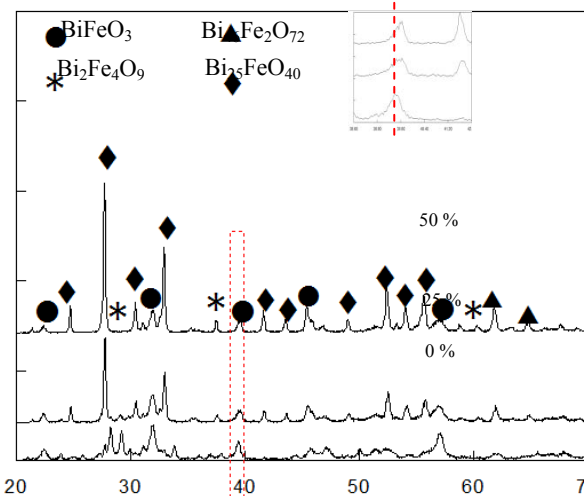
Tabel. 2

Persentase dan Ukuran Kristal BiFeO₃ dengan Metode Kopresipitasi

Sampel	BiFeO ₃ [%]	BFO sekunder [%]	Ukuran Kristal BiFeO ₃ [nm]
BFO-A	70,34	29,66	-
BFO-B	43,13	56,87	-
BFO-C	28,04	71,96	-
BFO-D	28,9	71,1	31
BFO-E	30,47	69,53	33
BFO-F	31,16	68,84	35
BFO-G	15,87	84,13	29
BFO-H	18,86	81,14	49
BFO-I	19,43	80,57	54

Variasi *holding time* berpengaruh terhadap ukuran Kristal yang terbentuk. Hal tersebut dapat dilihat dari perhitungan ukuran kristal dari data FWHM yang dihasilkan dari proses *search and match* dengan *software high score plus*. Ukuran kristal BiFeO₃ semakin besar seiring dengan naiknya *holding time* [1]. Hal tersebut menunjukkan adanya pertumbuhan kristal BiFeO₃.

D. Pengaruh Doping



Gambar. 8 Perbandingan Pola Difraksi BiFeO₃ 0% Ni, BiFeO₃ 25%Ni dan BiFeO₃ 50% Ni.

Fenomena pergeseran puncak ini bisa dijelaskan karena pergantian (substitusi) atom doping yang memiliki ukuran yang berbeda dengan atom inti. Seperti yang kita ketahui bahwa atom Ni menggantikan posisi Fe sedangkan jari-jari Ni lebih kecil dari pada Fe. Sehingga bentuk kristal tidak sempurna seperti tanpa doping atau bidang kisinya sedikit bergeser. Hasil ini sama persis seperti yang pernah dilakukan oleh peneliti-peneliti sebelumnya bahwa pergeseran puncak BiFeO₃ sedikit kekanan. Hal ini disebabkan oleh atom yang mensubstitusi ukurannya relatif lebih kecil dari atom awalnya.

E. Suseptibilitas Magnet

Alat *Magnetic Susceptibility Balance* yang digunakan memiliki nilai maksimum R = 1000. Sehingga untuk bahan yang bersifat ferromagnetik tidak dapat diketahui nilai R nya. Pada pengukuran nilai R bahan, semua sampel menunjukkan nilai yang melampaui batas maksimum alat yang digunakan sehingga bisa dikatakan bahwa sampel hasil sintesis yang dilakukan bersifat ferro-magnetik

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil disimpulkan bahwa:

1. BiFeO₃ telah berhasil disintesis menggunakan metode kopresipitasi meski terdapat fase sekunder seperti Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₄₀ dan Bi₄₆Fe₂O₇₂. Dengan Range fraksi volum fase primer 15,87% - 70.34%, dimana fraksi tertinggi diperoleh pada perlakuan sampel 0% Ni, suhu 500°C dan *holding time* 1 jam.
2. Penambahan Ni akan menggeser pola difraksi BiFeO₃ kekanan, karena atom Ni relatif lebih kecil dari atom Fe
3. Ukuran kristal yang terbentuk dipengaruhi oleh *holding time*. Semakin lama *holding time* maka akan didapat ukuran kristal yang semakin besar dan sebaliknya.
4. Semua sampel yang diperoleh pada sintesis ini bersifat ferromagnetik.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Hill A., Nicola,(2004), "*First Principles Study of Multiferroic Magnetolectric Manganites*", University of California Santa Barbara, Materials Department: California.
- [2] Martin, Lane W. and Darrell G. Schlom. 2012. *Advanced synthesis techniques and routes to new single-phase multiferroics*. Jurnal of Current Opinion in Solid State and Materials Science.
- [3] Neaton, J. b. (2005) . "*First Principles Study of Spontaneous Polarization in Multiferroic BiFeO₃*". Phys.Rev.B 71: 014113.
- [4] Wold, A. and Dwight, K.(1993). "*Solid State Chemistry, Sintesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides*". New York : Chapman & Hall, Inc.
- [5] Lu,J.2011."Phase Equilibrium of Bi2O3-Fe2O3 pseudo-binary system and growth of BiFeO3 Single Crystal". Journal of Crystal Growth 318 (2011) 936-941.
- [6] Hua et al.,(2010),"Factors Controlling Pure-phase Multiferroic BiFeO3 Powders Synthesized by Chemical Co-precipitation", Journal of Alloys and Compounds Vol.509,p.2192-2197.
- [7] Dong Hong et al.,(2011)."Sm-Ti co-substituted BiFeO3 thin films prepared by sol-gel technique", jurnal of Current Applied Physics xxx (2011) 1e5.
- [8] Kuk, Jong Kim. et al.2005. "Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO3". jurnal of Materials Letters ,59, pp. 4006 - 4009.
- [9] Prado-Gonjara et all., (2011). "Structural, microstructural and Mössbauer study of BiFeO3 synthesized at low temperature by a microwave-hydro thermal method". Jurnal of Solid State Sciences 13 (2011) 2030e2036.
- [10] Amrillah, Tahta.2012." Sintesis dan Karakterisasi Multiferroik BiFeO3 didoping Pb". Institut Teknologi Sepuluh Nopember : Surabaya. Indonesia