

**ANALISIS STRUKTUR KRISTALIN *HEMATITE*  
YANG DISUBSTITUSI ION MANGANES DAN ION TITANIUM**

**Skripsi**

Untuk memenuhi persyaratan mencapai derajat Sarjana S-1



**Disusun oleh :**

**Maria Yashinta**

**J2D005180**

**JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS DIPONEGORO  
SEMARANG  
2011**

## ABSTRACT

*Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is ceramic oxide which is largely used as the basic material of soft magnet and hard magnet. One effort to increase the characteristic of hematite magnet is continuously implemented through cation substitution; by using two and four valence ions like Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ti<sup>4+</sup> to replace the position of Fe<sup>3+</sup>. This research is aimed for observing the influence of substitution between Mn and Ti towards the formulation of Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> by using Rietveld analysis and GSAS (General Structure Analysis System) software.*

*The Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> powder was synthesized by using milling method prior to solid solution process at the temperature of 1300°C. The x-ray diffraction (XRD) data was used for crystal analyzes by observing the diffraction intensity at the angle of 2 $\theta$  = 20° until 80°. The composition of phase and lattice parameter was analyzed by using Rietveld method-based GSAS-EXPGUI program. The composition data validation of phase Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> used x-ray fluorescence (XRF) utilities in order to know the composition of each component. A refinement was implemented towards crystallized parameter such as crystal structure, lattice parameter and sample density to result in measurement validity. The grain size of crystal was calculated by using Scherer equation at five highest peaks for each composition.*

*The refinement result showed the formulation of two phases; they were Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> as the primary phase and Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> as the secondary phase. Phase Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> was similar to phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after the parameter was changed from  $a = 5,0355 \text{ \AA}$  until  $5.0453 \text{ \AA}$  and the  $c$  value from  $13.7410 \text{ \AA}$  until  $13.7646 \text{ \AA}$ . The substitution process at the same temperature changed the size of crystalline size from 540 nm until 560 nm.*

**Key words : hematite, rietveld, phase, lattice parameter, refinement**

## INTISARI

*Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) merupakan oksida keramik yang banyak digunakan sebagai bahan dasar pembuatan material magnet kelas *soft magnet* (magnet tak permanen) dan *hard magnet* (magnet permanen). Berbagai usaha dilakukan untuk meningkatkan daya guna dari material ini antara lain dengan substitusi kation menggunakan ion bervalensi dua dan empat seperti Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, dan Ti<sup>4+</sup> untuk menggantikan kedudukan ion Fe<sup>3+</sup>. Penelitian ini mengamati pengaruh substitusi Mn dan Ti untuk membentuk fasa Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> menggunakan analisis Rietveld dengan software GSAS (*General Structure Analysis System*).*

*Serbuk Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> disintesis menggunakan metode *milling* yang diikuti proses *solid solution* pada temperatur 1300°C. Analisis kristal dilakukan menggunakan *x-ray diffraction* (XRD) dengan pengamatan intensitas difraksi pada sudut 2 $\theta$  = 20° sampai dengan 80°. Komposisi fasa dan parameter kisi dianalisis menggunakan program GSAS-EXPGUI berbasis metode *rietveld*. Perangkat *x-ray fluorescence* (XRF) digunakan untuk validasi data komposisi fasa Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. *Refinement* dilakukan pada struktur kristal seperti parameter kisi dan komposisi fasa. Ukuran butir (*grain size*) kristal dihitung menggunakan persamaan Scherrer pada 5 puncak tertinggi untuk masing-masing komposisi.*

*Hasil *refinement* menunjukkan terbentuknya dua fasa yaitu Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> sebagai fasa primer dan fasa Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> sebagai fasa sekunder. Fe<sub>2-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> yang mempunyai fasa  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> telah mengalami perubahan parameter dari  $a = 5,0355 \text{ \AA}$  hingga  $5.0453 \text{ \AA}$  sedangkan nilai  $c$  dari  $13.7410 \text{ \AA}$  sampai dengan  $13.7646 \text{ \AA}$ . Proses substitusi pada temperatur yang sama terjadi perubahan ukuran butir kristal dari 540 nm sampai dengan 560 nm.*

**Kata kunci : hematite, rietveld, fasa, parameter kisi, refinement**

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

*Hematite* ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) merupakan salah satu jenis magnet ferrite dan termasuk dalam golongan oksida sederhana (Skomski, 1999). *Hematite* ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) mempunyai struktur heksagonal (rhombohedral) yang sesuai dengan *space group*  $R\bar{3}c$  (Cornell, 2003). Seperti magnet ferrite lainnya, *hematite* ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) mempunyai sifat mekanik yang kuat dan tidak mudah terkorosi karena memiliki ketahanan kimia yang baik terhadap lingkungan. Disamping itu magnet ferrit mempunyai koersivitas magnetik sangat stabil terhadap pengaruh medan luar serta temperatur yang cukup baik (Priyono, 2004). *Hematite* ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) banyak digunakan sebagai material awal pada pembentukan senyawa magnet ferrite (Smallman, 1999).

Usaha untuk meningkatkan sifat magnet *hematite* terus dilakukan. Kation logam transisi seperti  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , dan  $\text{Ga}^{3+}$  sering digunakan untuk mensubstitusi kedudukan  $\text{Fe}^{3+}$ . Pada penelitian ini *hematite* disubstitusi menggunakan ion  $\text{Mn}^{2+}$  dan  $\text{Ti}^{4+}$ . Substitusi tersebut dimungkinkan karena persamaan jari-jari ionik dan valensi dari kation (Cornell, 2003). Substitusi kation (Mn dan Ti) dalam *hematite* dapat merubah konstanta kisi juga ukuran partikel (Raming, 2002) yang akan mempengaruhi sifat magnetnya.

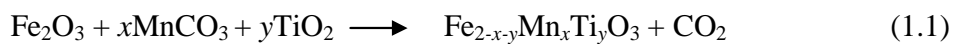
Sifat *hematite* yang elektronegatif membuat material ini stabil dan tidak mudah bereaksi dengan senyawa lain. *Hematite* mempunyai titik lebur yang tinggi, yaitu sekitar  $1350^\circ\text{C}$  (Cornell, 2003). Sifat tersebut menyebabkan dibutuhkan temperatur yang tinggi untuk memecah ikatan Fe dalam proses substitusi.

Proses substitusi dilakukan dengan metode metalurgi serbuk melalui pencampuran beberapa senyawa penyusun *hematite*. Metode metalurgi telah sering digunakan karena relatif ekonomis dan mudah dilakukan. Namun, metode ini memiliki beberapa kelemahan diantaranya: ketidakseragaman kimia, ukuran partikel kasar dan kontaminasi pengotor selama proses *milling* (Tang dkk, 2005). Hal tersebut dapat mempengaruhi struktur dan komposisi fasa yang terbentuk dalam *hematite*. Untuk itu dalam penelitian ini telah dilakukan analisis struktur *hematite* yang disubstitusi kation  $\text{Mn}^{2+}$  dan  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ ), sehingga dapat diperoleh bahan magnet dengan sifat magnet yang lebih baik.

Struktur kristalin *hematite* dianalisis menggunakan data *X-Ray Diffraction* (XRD). Data XRD diolah menggunakan program *General Structure Analysis System* (GSAS) yang berbasis pada metode *rietveld*. Metode *rietveld* memiliki kelebihan dalam menganalisis data keluaran XRD yaitu dengan mencocokkan lebih dari 1 fasa yang ada secara bersamaan dan mampu mengidentifikasi fasa yang saling bertumpukan. Program ini digunakan untuk melihat komposisi fasa (perubahan struktur) dan parameter kisi  $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ .

## 1.2 Perumusan Masalah

Substitusi kation  $\text{Mn}^{2+}$  dan  $\text{Ti}^{4+}$  pada  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dapat mengubah konstanta kisi, ukuran bulir serta menghasilkan fasa lain selain fasa *hematite* sebagai fasa tunggal. Pembentukan fasa lain akibat substitusi kation tidak diharapkan, karena akan mengubah struktur yang akan mengakibatkan sifat magnet tidak menjadi lebih baik. Pada penelitian ini telah dilakukan analisis struktur  $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  dengan membandingkan struktur serbuk  $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  hasil sintesis dengan fasa standar yang diperoleh dari COD (*Crystallographi Open Database*). Serbuk  $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  dihasilkan dari pencampuran serbuk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan  $\text{MnCO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  menggunakan *ball mill*. Pembentukan  $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  dapat dinyatakan dengan persamaan (1.1)



Untuk mengetahui struktur kristalin yang terbentuk dari proses tersebut dilakukan menggunakan *software* GSAS-EXPGUI. *Software* ini mampu menganalisis puncak-puncak yang bertumpukan dan memberikan informasi kuantitatif dan kualitatif yang dibutuhkan seperti parameter kisi, komposisi fasa dll. GSAS akan melakukan *refinement* yaitu pencocokan antara parameter standar dan parameter sampel, kemudian melakukan perhitungan teoritis dan membandingkan dengan data eksperimen. Apabila ada konvergensi, maka GSAS mengusulkan parameter yang lebih baik. Kesesuaian antara data teoritis dan eksperimen dapat dilihat pada nilai *goodness of fit* ( $\chi^2$ ),  $R_p$  dan  $R_{wp}$ .

## 1.3 Pembatasan Masalah

Penelitian ini menekankan pada analisis pengaruh komposisi  $\text{Mn}^{2+}$  dan  $\text{Ti}^{4+}$  terhadap komposisi fasa, parameter kisi, dan ukuran butir kristal  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  yang disintesis menggunakan metode mekanika *milling* melalui reaksi padat pada temperatur 1300 °C. Variabel yang divariasikan yaitu komposisi  $\text{Mn} > \text{Ti}$ ,  $\text{Mn} = \text{Ti}$ , dan  $\text{Mn} < \text{Ti}$ . Pada penelitian ini digunakan data difraksi sinar-X serbuk  $\text{Fe}_{2-x-y}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ . Penentuan komposisi fasa dan parameter kisi dilakukan dengan metode

Rietveld menggunakan perangkat lunak GSAS-EXPGUI. Parameter sementara yang diusulkan diperoleh dari data COD (*Crystallographi Open Database*). Hasil refining dikatakan telah sesuai dengan data sebelumnya jika *goodness of fit* ( $\chi^2$ ) < 2,  $R_p$  dan  $R_{wp}$  < 10%. Selain itu dilakukan perhitungan ukuran butir menggunakan persamaan Scherer.

#### **1.4 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk mengamati pengaruh substitusi  $Mn^{2+}$  dan  $Ti^{4+}$  terhadap struktur, komposisi fasa, parameter kisi dan ukuran butir serbuk  $Fe_{2-x-y}Mn_xTi_yO_3$  untuk berbagai nilai  $x$  dan  $y$ .

#### **1.5 Manfaat Penelitian**

Hasil penelitian ini dapat memberikan informasi tentang pengaruh komposisi  $Mn^{2+}$  dan  $Ti^{4+}$  terhadap perubahan struktur dan fasa material serbuk  $Fe_{2-x-y}Mn_xTi_yO_3$  yang disintesis melalui proses *milling*, sehingga dapat diperoleh nilai  $x$  dan  $y$  yang tepat.

## DAFTAR PUSTAKA

- Callister, William D. 1997. *Material Science and Engineering An Introduction*. USA : John Willey & Son, Inc
- Cornell, R.M. and U. Schwertmann. 2003. *The Iron Oxides*. Weinheim: WILEY-VCH
- Cullity, B.D. 1959. *Element of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wiley Inc
- Cullity, B.D. and Graham, C.D. 2009. *Introduction to Magnetic Materials* . USA: Addison-Wiley Inc
- Hikam, Muhammad. 1993.”Analisis Kualitatif dan Kuantitatif dengan Fluoresensi Sinar-X (XRF)”. Makalah disampaikan pada *In House Training Sucofindo* tanggal 11 Desember.
- Kittel, Charles. 2005. *Introduction to Solid State Physics Eighth Edition*. USA : John Willey & Son, Inc.
- K, Rosika & Arif Nugroho. 2005. “Aplikasi XRF (X-Ray Fluorescence) Untuk Analisis Unsur dalam Bahan”. Seminar Nasional FMIPA Universitas Indonesia Depok, 24-26 November.
- Morrish, A. H. 1965. *Physical Principles of Magnetism*. New York: Wiley
- Moto, Keba. Setiarini, Lia dan Abubakar, Zufar. 2003. *Analisis Komposisi Fasa Dengan Metode Rietveld dan Pengaruhnya Terhadap Kekerasan Nanokomposit Ti-Si-N*. MAKARA, TEKNOLOGI, VOL. 7, NO. 1, April 2003.
- Priyono. Yuli Astanto. Happy Traningsih & Ainie Khuriati R.S. 2004. *Efek Aditiv  $Al_2O_3$  Terhadap Struktur dan Sifat Fisis Magnet Permanen  $BaO.6(Fe_2O_3)$* . Jurnal Berkala Fisika. Vol. 7, No. 2, April 2004, hal 69-73.
- Raming, T.P. Winnubst, van Kats, and Phlipse. 2002. *The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) Particles*. Journal of Colloid and Interface Science 249, 346-350.
- Schroder, Dieter K. 2006. *Semiconductor Materials and Device Characterization Third Edition*. New Jersey:A John Wiley & Sons, Inc. Publication.
- Skomski, Ralph dan Coey, JMD.1999. *Permanent Magnetism*. London : The Institute of Physic.
- Smallman, R. E. dan R. J. Bishop. 1991. *Metalurgi Fisik Modern dan Rekayasa Material*. Edisi keenam. Terj. Sriati Djaprie. Jakarta: Erlangga.
- Smit, J dan Wijn, H. P. J. 1959. *Ferrites : Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications*. Eindhoven : N. V. Philips
- Suryanarayana, C & M. Grant Norton. 1998. *X-Ray Diffraction A Practical Approach*. New York : Plenam Press.
- 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.
- Van Vlack, Lawrence H., 1985, *Elements of Material Science and Engineering, 5th edition*, USA: Addison-Wesley.
- Zhao, Yimin et al. 2007. *Low-Temperature Magnetic Properties of Hematite Nanorods*. Chem. Mater. 19, 916-921