

STRUKTUR DAN SIFAT MAGNETIK NANOPARTIKEL MAGNETIK (Fe-R) (R = Fe, Tb, Dy, Co) DARI HASIL PROSES MILLING ENERGI TINGGI

Mujamilah, Grace Tj. Sulungbudi, Engkir Sukirman, Yosef Sarwanto dan Eko Yudho P.

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan
e-mail : ian@batan.go.id

ABSTRAK

STRUKTUR DAN SIFAT MAGNETIK NANOPARTIKEL MAGNETIK (Fe-R) (R = Fe, Tb, Dy, Co) DARI HASIL PROSES MILLING ENERGI TINGGI. Salah satu proses pembentukan bahan dalam ukuran nano yang mudah dan efektif adalah dengan proses *milling* energi tinggi (*High Energy Milling*). Dalam metode ini sifat akhir partikel yang diperoleh dapat dikendalikan dengan memvariasikan komposisi, waktu dan kondisi proses. Makalah ini menyampaikan hasil proses *milling* pada serbuk dengan komposisi utama Fe dengan fraksi minimal 95% w/w dan penambahan serbuk Co, Tb₄O₇ dan Dy₂O₃. Proses *milling* dilakukan dalam media campuran etanol/air selama 40 jam. Hasil analisis fasa pada pola difraksi sinar-X dengan metode analisis *Rietveld* menunjukkan terbentuknya fasa campuran Fe, Fe₃O₄/γFe₂O₃ dengan ukuran kristalin ~ 10 nm. Ukuran kristalin terkonfirmasi pada foto pengamatan dengan *Transmission Electron Microscope (TEM)* yang memastikan terbentuknya partikel berdomain tunggal (*single domain particle*) sebagai hasil proses *milling* ini. Atom Co cenderung menggantikan sebagian atom Fe pada salah satu posisi dalam unit sel kristalnya, sedangkan atom Tb dan Dy terinterstisi dan mendeformasi struktur oksida Fe. Kedua mekanisme ini terjadi secara homogen dalam cuplikan tanpa mengubah struktur awal fasa secara signifikan. Dua perubahan ini berimbas pada penurunan sifat magnetik nanopartikel dengan nilai magnetisasi terendah mencapai ~ 105 emu/gram pada penambahan Co.

Kata kunci : Milling energi tinggi, Nanopartikel magnetik, Fe, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Co

ABSTRACT

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF MAGNETIC NANOPARTICLES (Fe-R) (R = Fe, Tb, Dy, Co) FROM HIGH ENERGY MILLING PROCESS. One of the simple and effective preparation routes of nanosized magnetic particles is high-energy milling (HEM) process. In this method, the final properties of the particles obtained can be controlled by varying precursor composition, milling time and environment. This paper presents the results of HEM process on microsize Fe powder of at least 95% weight fraction mixed with each microsize Co, Tb₄O₇ and Dy₂O₃ powders. The milling process was carried out in ethanol/water media for 40 hours. The phase analysis on the X-ray diffraction pattern using Rietveld analysis method showed the formation of mixture phase of Fe, Fe₃O₄/γFe₂O₃ with crystalline size of ~ 10 nm. This crystalline size of nanoparticles was confirmed by Transmission Electron Microscope (TEM) observation ensuring the formation of a single domain particle as a result of this milling process. Co atoms tend to partially replace Fe atoms on one of the Fe-site in the phase unit cell, while Tb and Dy atoms will just interstitially deform amorphous Fe oxide. These two mechanisms homogeneously occur within the samples and give no significant change to the structure of the initial phase. These two changes just impact on the formation of nanoparticles magnetic properties with the lowest magnetisation value reaching ~ 105 emu/g on powders with Co addition.

Keywords : High Energy Milling, Magnetic nanoparticle, Fe, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Co

PENDAHULUAN

Bahan dalam ukuran nanometer atau dikenal sebagai nanomaterial dalam beberapa dekade terakhir ini menarik banyak perhatian dari sisi riset dan industri. Hasil berbagai riset menunjukkan bahwa sifat bahan dalam orde ini bisa sangat berbeda dengan sifat bahan

dalam orde mikronya [1]. Dengan adanya perbedaan ini banyak aplikasi dapat dikembangkan dari bidang elektronik hingga bidang aplikasi biomedis [2]. Salah satu jenis nanomaterial yang banyak dikembangkan adalah nanomaterial magnetik. Dalam ukuran nano, sifat material

ini dapat berubah dari bersifat feromagnetik dalam keadaan *bulk* menjadi superparamagnetik. Dengan perubahan ini dapat dibentuk sistem koloid stabil nanopartikel magnetik (*ferrofluid*) yang memiliki potensi aplikasi yang luas sebagai katalis [3], adsorben [4] hingga *agent* pendukung dalam proses diagnosis dan terapi kesehatan [5-6].

Untuk mendapatkan bahan magnetik berukuran nanometer, beberapa metode dikembangkan baik berbasis proses kimia [7] maupun proses fisis [8]. Secara kimia, proses sintesis nanopartikel magnetik dilakukan melalui proses presipitasi dari larutan, proses penguapan (*pyrolysis*) atau dekomposisi *precursor* organik pada suhu tinggi. Proses-proses ini terutama proses presipitasi merupakan proses yang sederhana yang memungkinkan dilakukannya pengendalian ukuran dan kondisi kimiawi permukaan nanopartikel secara organik. Namun demikian proses ini melibatkan bahan-bahan atau sistem pelarut yang dapat menjadi produk limbah yang seringkali tidak mudah ditangani.

Berbeda dengan proses kimia yang bersifat *bottom-up* yaitu penyusunan dari orde atomik dan tumbuh menjadi ukuran nano, proses fisis bersifat *top-down* dimana bahan awal yang berukuran besar diperkecil hingga tercapai ukuran nano. Salah satu metode yang digunakan dalam proses ini adalah metode *milling* energi tinggi [9]. Dalam proses ini serbuk awal yang berukuran mikrometer ditempatkan dalam wadah tertutup bersama-sama bola dan selanjutnya dikocok (*dimilling*) dengan kecepatan tinggi sehingga terjadi benturan antara bola-bola tersebut dengan serbuk dan terjadi proses penghancuran serbuk. Karakteristik akhir serbuk akan dipengaruhi oleh perbandingan berat bola dan serbuk awal, kecepatan pengocokan serta waktu proses. Kondisi kimiawi permukaan nanopartikel, sampai batas tertentu, dapat dicoba dikendalikan dengan pemberian larutan atau gas *inert* sebagai media proses *milling* [10]. Dengan metode ini juga lebih mudah dilakukan modifikasi dan pengendalian komposisi nanomaterial. Salah satu modifikasi adalah penggantian sebagian atom matriks dengan jumlah tertentu. Dengan proses *milling* berenergi tinggi ini atom-atom pengganti sampai jumlah tertentu dapat masuk dalam sistem kristal matriks awal tanpa melalui proses pelelehan dan pembentukan kembali seperti halnya pada proses pemaduan termal. Dalam hal tertentu penggantian sebagian kecil atom matriks ini dapat berdampak cukup signifikan pada sifat matriks awal [11].

Dalam makalah ini disampaikan hasil proses *milling* energi tinggi serbuk Fe yang dicampur dengan serbuk Tb (dalam bentuk Tb_4O_7), serbuk Dy (dalam bentuk Dy_2O_3) dan serbuk Co dengan % berat serbuk Fe minimal 95%. Atom-atom Tb, Dy dan Co ini dalam bentuk isotop dikenal sebagai atom-atom pemancar sinar- γ yang cukup kuat. Penggantian sebagian atom Fe dalam nanopartikel magnetik dengan atom-atom ini diharapkan memberikan nanopartikel dengan gabungan kemampuan

magnetik dan iradiasi sinar- γ yang dapat diaplikasikan misalnya dalam sistem separasi dan sensor atau *tracking*. Atom-atom tambahan ini haruslah tersebar secara homogen dalam nanopartikel magnetik hasil *milling* namun tidak mempengaruhi secara signifikan sifat magnetiknya. Untuk memenuhi harapan tersebut, serbuk awal Fe dan atom tambahan *dimilling* dalam suasana etanol yang diharapkan dapat mengendalikan proses oksidasi yang terjadi.

Karakteristik serbuk hasil *milling* yang meliputi fasa, morfologi dan sifat magnetik masing-masing dianalisis dari pola difraksi sinar X, foto *SEM/TEM* dan kurva histeresis *VSM*. Detail struktur kristal dianalisis menggunakan metode analisis *Rietveld* [12] dan dari spektrum Raman. Pembahasan diarahkan untuk menganalisis perubahan ketiga karakteristik tersebut sebagai akibat *milling* dan masuknya atom-atom tambahan serta mengevaluasi kemampuannya dalam memenuhi prospek aplikasi sebagai agen separator magnetik dan sensor berbasis deteksi sinar γ .

METODE PERCOBAAN

Bahan-bahan awal serbuk Fe (10 μm , 99,5%) dicampur masing-masing dengan 5 %w/w serbuk Co, Tb_4O_7 , Dy_2O_3 kemurnian rata-rata 99,9% berukuran mikrometer dan bola SS (diameter 5mm) dengan perbandingan berat sampel dan bola 1 : 5 dimasukkan dalam *vial* SS kecil (diameter = 2,2 cm, p anjang = 6,7 cm). Larutan campuran etanol (*pro analysis*) dan air (perbandingan volume 10 : 1) ditambahkan sebagai larutan media untuk mengendalikan proses oksidasi.



Gambar 1. Vial, bola dan fasilitas *milling* energi tinggi untuk proses penghalusan serbuk Fe, FeTb, FeDy dan FeCo

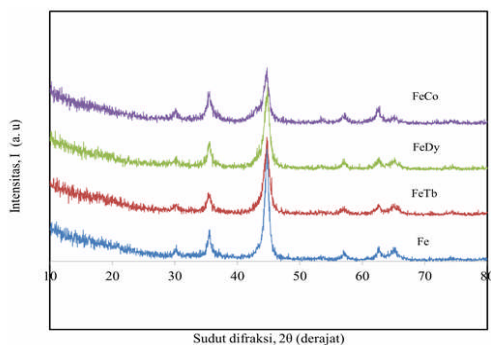
Selanjutnya 4 vial yang telah diisi dengan masing-masing serbuk ditempatkan dalam vial besar (diameter = 7,5 cm, tinggi = 9 cm). Proses *milling* dilakukan pada fasilitas *milling* energi tinggi (*High Energy Milling, HEM*) selama 40 jam dengan siklus 2 jam proses (*ON*) dan 0,5 jam *OFF* untuk menghindari panas berlebih (*overheating*). Sistem vial, bola dan fasilitas *HEM* yang digunakan dalam penelitian ini ditampilkan pada Gambar 1. Sebagai hasil akhir diperoleh serbuk nano dan disimpan dalam botol sampel untuk proses analisis lanjut.

Karakteristik nanopartikel yang dianalisis meliputi fasa dan struktur kristal, morfologi serta sifat magnetik. Karakteristik fasa dianalisis dari pola difraksi sinar-X hasil pengukuran dengan *X-Ray Diffractometer (XRD) PANalytical Xpert-Pro* (PTNBR-BATAN) dan analisis detail struktur kristal dilakukan menggunakan program analisis *Rietveld* dan spektroskopi Raman. Pengukuran pola difraksi sinar-X dilakukan pada kisaran sudut difraksi (2θ) = 10° hingga 80° dengan jarak antar data = 0,03° dan panjang gelombang sinar-X (λ) = 1,5405 Å. Spektrum Raman diukur pada rentang bilangan gelombang 85 cm⁻¹ hingga 1550 cm⁻¹ menggunakan *Raman Spectrometer* Bruker Senterra (PTBIN-BATAN), dengan menggunakan laser = 785 nm sebagai sumber eksitasi dan 10 mW *laser power* pada sampel. Morfologi nanopartikel diamati dengan fasilitas *Transmission Electron Microscope (TEM) JEOL 1400* di FMIPA-UGM. Keberadaan atom tambahan dalam serbuk hasil *milling* juga dianalisis dari data *EDS* menggunakan SEM-EDS JEOL JSM6510LA (PTBIN-BATAN) pada 20 kV. Untuk menganalisis sifat magnetik bahan, diukur kurva histeresis magnetik menggunakan fasilitas *Vibrating Sample Magnetometer (VSM) OXFORD Type 1.2T* (PTBIN-BATAN) pada suhu ruang dengan medan luar maksimum 1 Tesla.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Struktur Kristal

Pola difraksi sinar-X hasil pengukuran dari serbuk Fe, FeCo, FeDy dan FeTb yang telah dimilling ditampilkan pada Gambar 2. Secara umum terbentuk



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X hasil pengukuran dari cuplikan serbuk Fe, FeTb, FeDy dan FeCo hasil proses *milling* energi

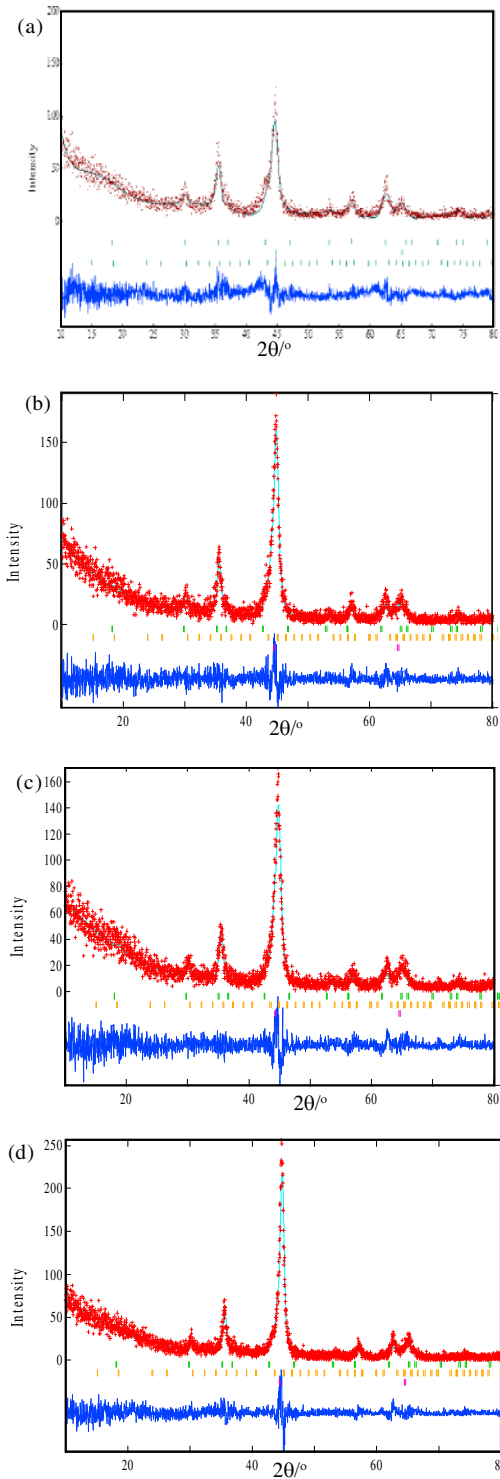
campuran fasa Fe/oksida Fe namun dengan puncak Fe yang masih lebih dominan, meski dengan puncak yang tidak tajam yang mengidentifikasi terbentuknya struktur amorf atau nanopartikel dengan derajat kistalinitas rendah. Namun demikian, hasil ini menunjukkan bahwa media etanol cukup baik dalam menghambat proses oksidasi dibanding media air [13], yang memberikan serbuk dengan total fasa Fe₃O₄ setelah 40 jam *milling* dalam media air menggunakan *planetary ball mill*. Penambahan Tb, Dy dan Co juga terbukti tidak memunculkan puncak baru, namun hanya meningkatkan pembentukan oksida Fe dengan efek terbesar dihasilkan dari penambahan Co sesuai dengan sifat Co sebagai reduktor.

Data selanjutnya dianalisis dengan metode *Rietveld* [12] dengan dugaan awal di dalam masing-masing cuplikan tersebut terdapat fasa Fe, Fe₃O₄ dan γFe₂O₃ yang berturut-turut memiliki grup ruang No. 213, 227 dan 229. Parameter kisi awal dan koordinat fraksi atom untuk masing-masing fasa ditunjukkan pada Tabel 1.

Pada cuplikan FeCo, diasumsikan sebagian kation Fe²⁺ pada fasa Fe₃O₄ diganti dengan 4,77 % mol (5% berat) kation Co²⁺. Asumsi ini diambil dengan pemikiran bahwa seperti halnya Fe, Co yang memiliki sifat fisis dan kimia mirip dengan Fe, akibat panas yang timbul selama *milling*, Co akan lebih mudah terionisasi menjadi Co²⁺ dengan energi ionisasi pertama 757 kJ.mol⁻¹. Pembentukan ion Co³⁺ dengan energi ionisasi kedua yang lebih besar (1648 kJ.mol⁻¹) akan lebih sulit bahkan bila dibandingkan dengan pembentukan ion Fe³⁺ (energi ionisasi kedua Fe untuk membentuk Fe³⁺ adalah 1562 kJ.mol⁻¹). Data energi ionisasi ini memberikan alasan naiknya puncak oksida pada sampel FeCo dibanding pada sampel *milling* Fe tanpa tambahan Co.

Tabel 1. Parameter struktur (g_j, x_j, y_j, z_j) dari fasa Fe, γFe₃O₄ dan Fe₂O₃

Atom	Faktor hunian atom		Koordinat fraksi atom	
	g_j	x_j	y_j	z_j
Fe (a=b=c= 2,89045 Å)				
Fe ³⁺ (1)	0,5	0,0	0,0	0,0
Fe ³⁺ (2)	0,5	0,5	0,5	0,5
Fe ₃ O ₄ (a=b=c= 8,46652 Å)				
Fe ³⁺ (A)	1,0	0,0	0,0	0,0
Fe ³⁺ (B)	0,5	0,625	0,625	0,625
Fe ²⁺ (B)	0,5	0,625	0,625	0,625
O	1,0	0,375	0,375	0,375
γFe ₂ O ₃ (a=b=c= 8,32833 Å)				
Fe ³⁺ (1)	1,0	0,9975	0,9975	0,9975
Fe ³⁺ (2)	1,0	0,8684	0,6184	0,875
Fe ³⁺ (3)	1,0	0,375	0,125	0,875
O ²⁻ (1)	1,0	0,389	0,389	0,389
O ²⁻ (2)	1,0	0,377	0,368	0,865



Gambar 3. Pola difraksi sinar-X dari cuplikan : (a). Fe, (b). FeCo, (c). FeDy dan (d) FeTb hasil analisis dengan metode Rietveld

Selanjutnya, mengacu pada struktur ion sistem Fe_3O_4 yang mengandung atom Fe^{2+} yang tidak hadir pada fasa γFe_2O_3 , maka atom Co^{2+} ini akan memiliki kemungkinan untuk masuk dalam kristal Fe dan Fe_3O_4 . Namun pada awal proses, Fe sebagai bahan baku telah memiliki struktur kristal BCC sempurna yang baru akan terdeformasi selama proses *milling*, sehingga Co^{2+} akan

sulit mensubstitusi pada fasa ini. Sebaliknya, untuk struktur Fe_3O_4 baru akan terbentuk dalam proses *milling* yang diharapkan makin terkrystalisasi dengan berjalannya waktu *milling*, sehingga ion Co^{2+} akan lebih mudah mensubstitusi posisi Fe^{2+} dalam struktur kristal FCC Fe_3O_4 .

Untuk serbuk dengan tambahan Tb dan Dy yang berawal dari bahan oksida, pada awal proses *milling*, saat serbuk Fe mengecil dan mulai membentuk oksida, panas *milling* akan digunakan serbuk Tb dan Dy untuk memutuskan ikatan oksida dan mencoba masuk dalam struktur oksida yang masih amorf. Karena ukuran atom keduanya yang jauh lebih besar dibanding Fe, maka atom-atom ini diasumsikan tidak menggantikan atom Fe pada salah satu posisinya seperti halnya pada kasus Co, namun hanya akan menginterstisi dan mendeformasi struktur oksida Fe. Berbasis pada pertimbangan-pertimbangan tersebut, maka untuk sampel FeTb dan FeDy, proses *refinement* dilakukan dengan asumsi terbentuk fasa Fe, Fe_3O_4 dan γFe_2O_3 .

Urutan *refinement* parameter dilakukan sebagai berikut : parameter cacahan latar belakang ($b_1, b_2, b_3, \dots, b_{12}$), parameter bentuk puncak (U, V, W), parameter kisi (a, b, c, α, β, γ), faktor skala (s) bersama dengan *preferred orientation* (s) dan *refinement* untuk seluruh parameter termasuk di dalamnya parameter koordinat fraksi dan faktor hunian atom. *Refinement* berlangsung secara iteratif dan dalam proses ini dirancang masing-masing sebanyak 20 iterasi. Hampir seluruh profil pola difraksi hasil kalkulasi (garis malar) berimpit dengan profil hasil pengukuran (data titik-titik), sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3. *The goodness of fitting*, yang biasa disebut faktor S dari cuplikan Fe, FeCo, FeDy dan FeTb berturut-turut adalah 1,118; 1,238; 1,133 dan 1,124. Tampak bahwa faktor S ke-4 cuplikan lebih kecil dari harga standar yang disyaratkan, yakni $S = 1,3$. Jadi parameter input koordinat fraksi atom, sudah

Tabel 2. Parameter kisi (a, b, c) dan fraksi berat (W) hasil *refinement* untuk serbuk *milling* Fe, FeCo, FeDy dan FeTb. Angka di dalam kurung adalah ketelitian yang dikenakan pada angka terakhir di belakang koma

No.	Parameter	Fe	Fe_3O_4	γFe_2O_3
Fe ($S = 1,118$)				
1.	$a = b = c [\text{\AA}]$	2,888(6)	8,471(1)	8,310(6)
2.	W [%]	55,84	32,61	11,55
FeCo ($S = 1,238$)				
1.	$a = b = c [\text{\AA}]$	2,861(7)	8,399(5)	8,334(4)
2.	W [%]	54,8	13,5	31,67
FeDy ($S = 1,133$)				
1.	$a = b = c [\text{\AA}]$	2,885(7)	8,479(6)	8,309(9)
2.	W [%]	58,63	34,29	7,08
FeTb ($S = 1,131$)				
1.	$a = b = c [\text{\AA}]$	2,885(5)	8,502(8)	8,320(4)
2.	W [%]	71,9	20,94	7,16

merupakan harga benar. Sedangkan garis-garis pendek vertikal di bawah pola, menunjukkan posisi-posisi puncak *Bragg*, dimana deretan garis vertikal paling atas menunjukkan posisi puncak *Bragg* Fe₃O₄ dan deretan garis vertikal dibawahnya adalah posisi puncak *Bragg* γFe₂O₃ dan Fe. Pola paling bawah adalah pola selisih antara intensitas pengukuran dan kalkulasi. Jika pola selisih ini semakin rata (semakin membentuk garis lurus tanpa puncak), berarti *fitting* pola kalkulasi terhadap pola pengukuran semakin baik.

Parameter kisi dan fraksi berat masing-masing fasa hasil analisis ditunjukkan pada Tabel 2 untuk masing-masing serbuk Fe, FeCo, FeDy dan FeTb. Secara umum terbentuk campuran fasa Fe/oksida Fe dengan fraksi Fe maksimal 50% pada serbuk awal Fe. Pembentukan oksida Fe sesuai dengan fakta bahwa energi standar *Gibbs* untuk reaksi pembentukan Fe₃O₄ lebih rendah dibanding γFe₂O₃, maka Fe₃O₄ akan mempunyai kemungkinan terbentuk lebih besar dibanding γFe₂O₃.

Pembahasan lebih lanjut pada puncak-puncak difraksi yang terjadi, dapat dihitung ukuran kristalin nanopartikel magnetik menggunakan persamaan *Debye-Scherrer* seperti Persamaan (1) [14]:

$$D = (0,94 \lambda) / (FWHM \cos \theta) \quad \dots\dots\dots (1)$$

Dimana :

$$\lambda_{CuK\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$$

FWHM = Lebar puncak pada setengah harga intensitas

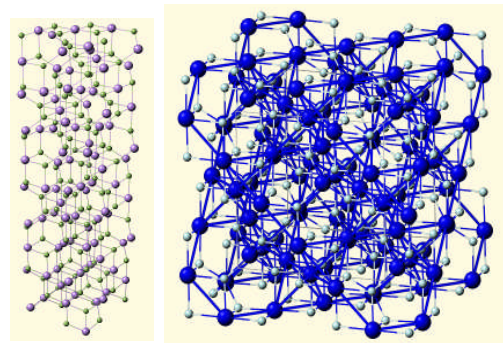
θ = Setengah sudut difraksi puncak

Hasil perhitungan dari beberapa puncak utama tiap fasa untuk masing-masing serbuk ditampilkan pada Tabel 3.

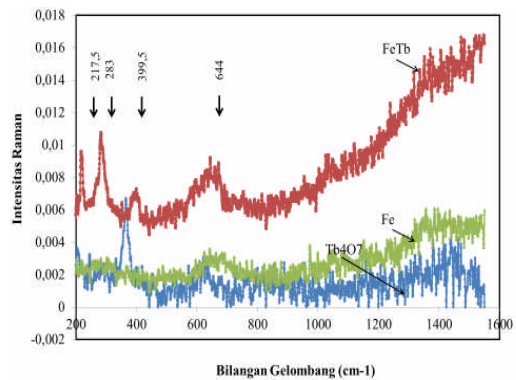
Dari data-data yang diperoleh di atas dapat dipelajari bahwa elemen aditif akan mengakibatkan perubahan ukuran unit sel maupun kristalin partikel. Dari data parameter kisi, terlihat bahwa untuk sistem FeCo terjadi kecenderungan penurunan parameter kisi terutama pada fasa Fe dan Fe₃O₄, yang mendukung asumsi masuknya atom Co dengan jari-jari yang lebih kecil dibanding atom Fe yang telah dibahas sebelumnya. Lebih besarnya fraksi fasa γFe₂O₃ menunjukkan Fe yang semakin mudah teroksidasi dan cenderung membentuk Fe³⁺. Sedangkan untuk FeDy dan FeTb, peningkatan kisi cenderung terjadi pada fasa oksida Fe. Mengacu pada bentuk struktur kristal Fe₃O₄ dan γFe₂O₃ yang ditampilkan

Tabel 3. Hasil pehitungan ukuran kristalin masing-masing fasa pada nanopartikel magnetik untuk serbuk *milling* Fe, FeCo, FeDy dan FeTb (data FWHM diambil dari hasil refinement)

No.	Serbuk	Ukuran kristalin (nm)		
		Fe (110)	Fe ₃ O ₄ (311)	γFe ₂ O ₃ (400)
1.	Fe	11,78	11,02	11,89
2.	FeTb	9,17	10,76	9,33
3.	FeDy	10,28	10,50	10,06
4.	FeCo	7,46	7,04	6,57



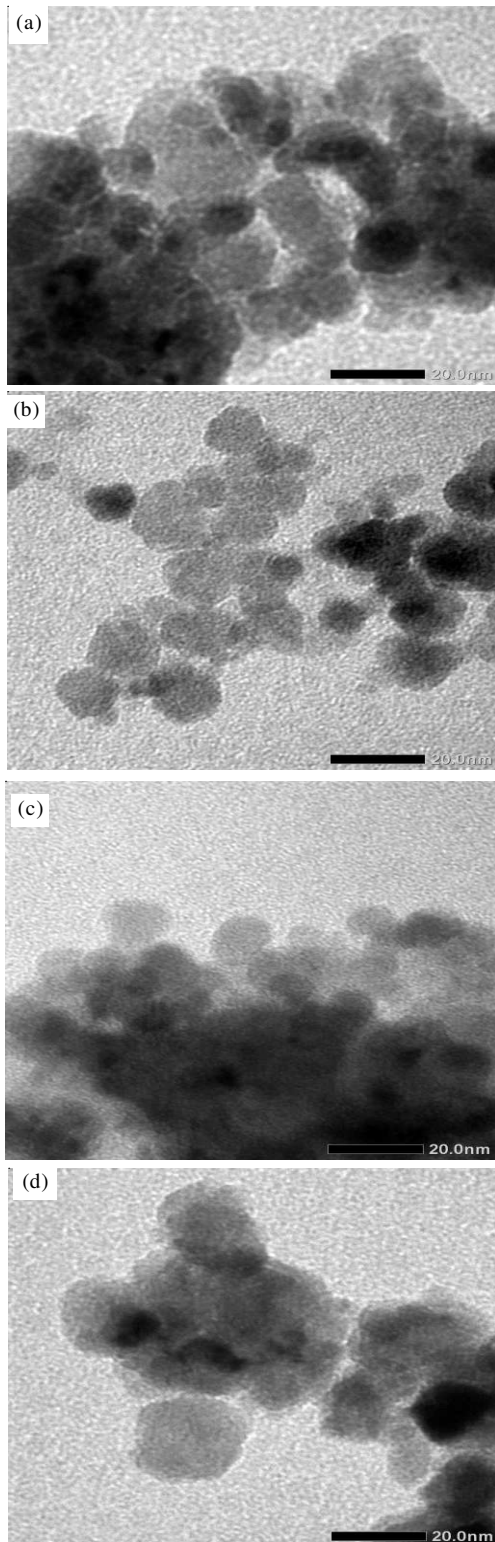
Gambar 4. Bentuk skematis struktur kristal Fe₃O₄ dan γFe₂O₃ (bulatan besar menyatakan atom Fe dan bulatan kecil menyatakan atom O).



Gambar 5. Spektrum Raman sampel FeTb dibandingkan dengan spektrum bahan awal Fe dan Tb₄O₇

secara skematis pada Gambar 4, terlihat bahwa kedua struktur mempunyai struktur spinel yang mengandung kation Fe²⁺ dan Fe³⁺ pada Fe₃O₄ dan hanya kation Fe²⁺ pada γFe₂O₃. Fe dapat membentuk ikatan dengan Fe maupun dengan O pada Fe₃O₄ dan hanya dengan O pada γFe₂O₃. Ikatan Fe-Fe mempunyai energi yang lebih besar dibanding ikatan Fe-O. Atom Tb dan Dy dengan ukuran atom lebih besar dari Fe akan lebih mudah masuk pada sistem dengan ikatan Fe-O yang mempunyai energi ikat antar atom lebih rendah.

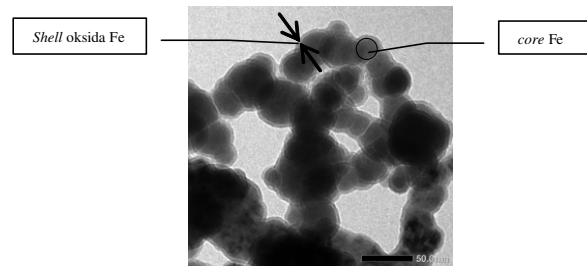
Kondisi ikatan antar atom akibat *milling* dicoba dianalisis lebih jauh dari spektrum Raman yang ditampilkan pada Gambar 5 untuk FeTb. Dari gambar terlihat tidak terdeteksinya puncak untuk Tb₄O₇ pada spektrum FeTb yang menunjukkan ikatan Tb-O telah terlepas. Puncak-puncak oksida Fe mengalami pergeseran dari puncak spesifik 662 cm⁻¹ untuk Fe₃O₄ menjadi 644 cm⁻¹ serta puncak-puncak spesifik hematit 225 cm⁻¹, 295 cm⁻¹ dan 412 cm⁻¹ [16] (terbentuk akibat transformasi fasa dari Fe₃O₄ dan γFe₂O₃ selama pengukuran) juga mengalami pergeseran menjadi 217,5 cm⁻¹, 283 cm⁻¹ dan 399,5 cm⁻¹. Data ini mengindikasikan adanya perubahan struktur pada oksida Fe yang mendukung analisis tentang adanya deformasi struktur kristal yang disebabkan masuknya atom Tb dalam struktur oksida Fe serbuk hasil proses *milling* terutama pada bagian permukaan yang masih bersifat amorf.



Gambar 6. Foto TEM hasil proses *milling* energi tinggi selama 40 jam pada serbuk (a).Fe, (b).FeTb, (c). FeDy dan (d). FeCo

Analisis Morfologi

Pada Gambar 6 ditampilkan foto hasil pengamatan dengan *Transmission Electron Microscope (TEM)* dari



Gambar 7. Nanopartikel dengan struktur *core/shell* Fe/oksida Fe hasil proses reduksi dan oksidasi secara kimia [16]

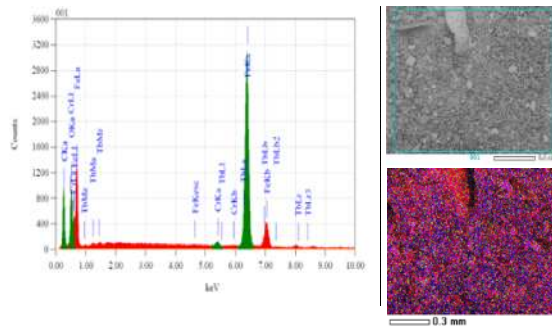
empat serbuk hasil *milling*. Foto menunjukkan bahwa dengan proses *milling* energi tinggi selama 40 jam telah terbentuk serbuk sferis berukuran nano dengan ukuran serbuk rata-rata (10-20) nm (skala pada gambar mewakili 20 nm). Hasil pengamatan ini memberikan nilai ukuran partikel yang sebanding dengan perhitungan ukuran kristalin. Dari kondisi ini dapat dibahas beberapa interpretasi struktur nanopartikel.

Pertama, nanopartikel memiliki kondisi *single domain particle* yaitu kondisi dimana satu nanopartikel hanya berisi satu domain kristalin. Kedua, nanopartikel Fe dan oksida Fe cenderung terbentuk sendiri-sendiri dan bukannya dalam bentuk struktur *core/shell* dimana nanopartikel Fe sebagai *core* terlapis oleh *shell* oksida Fe sebagai *passive layer* seperti yang terlihat lebih jelas terbentuk pada nanopartikel hasil proses reduksi dan oksidasi secara kimia yang ditampilkan pada Gambar 7 [17]. Pada foto TEM (Gambar 6), bulatan dengan warna gelap menyatakan nanopartikel Fe sedangkan bulatan terang menyatakan nanopartikel oksida Fe.

Mekanisme pembentukan nanopartikel Fe dan oksida Fe diasumsikan sebagai berikut. Pada awal proses terjadi penghalusan serbuk Fe yang makin mengecil dengan meningkatnya waktu *milling*. Semakin kecil serbuk, akan semakin mudah teroksidasi menjadi oksida Fe dan memberikan hasil akhir nanopartikel Fe dan nanopartikel Fe yang telah teroksidasi. Penambahan Co yang bersifat reduktor akan mempercepat terbentuknya oksida Fe yang telah terjadi sejak dari awal *milling*. Peningkatan waktu *milling* menyebabkan terjadinya *welding* antar partikel sehingga ukuran partikel menjadi lebih besar dibanding serbuk hasil *milling* Fe tanpa aditif.

Untuk sistem FeTb dan FeDy yang ditambahkan dalam bentuk oksidanya, dalam proses awal *milling* Fe akan mengecil dan elemen aditif mengalami proses pelepasan ikatan oksida. Peningkatan waktu *milling* akan memungkinkan proses substitusi/interstisi atom aditif dalam oksida Fe yang terbentuk. Dari spektrum EDS dan foto BSE hasil pengamatan dengan SEM dicoba dilakukan analisis sebaran Tb. Pada spektrum EDS pada Gambar 8 terdeteksi puncak-puncak pada nilai energi yang bisa diidentifikasi sebagai energi eksitasi Tb. Namun puncak tersebut terutama pada eksitasi kulit La berimpit dengan posisi puncak untuk Fe. Namun demikian masih terdeteksinya puncak-puncak eksitasi

Struktur dan Sifat Magnetik Nanopartikel Magnetik (Fe-R) (R = Fe, Tb, Dy, Co) Dari Hasil Proses Milling Energi Tinggi (Mujamilah)



Gambar 8. Spektrum EDS dan foto BSE hasil pengamatan dengan SEM

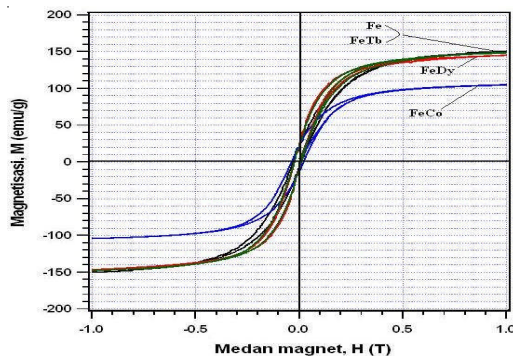
Tb dari kulit L dan M yang lebih lemah, mengindikasikan hadirnya puncak eksitasi La untuk Tb bersama-sama dengan Fe.

Mengacu pada data EDS tersebut dan tak terdeteksinya spektrum oksida Tb pada spektrum Raman nanopartikel Fe, serta tidak munculnya puncak spesifik Tb₄O₇ pada pola difraksi sinar-X, dapat diasumsikan bahwa setelah proses milling tidak ditemukan lagi fasa tersendiri yang dapat diidentifikasi secara mutlak sebagai fasa oksida Tb. Serbuk oksida Tb yang pada awalnya berukuran mikrometer telah mengecil dengan kemungkinan besar secara atomik telah tersebar dalam sampel secara merata.

Analisis Sifat Magnetik

Kurva magnetisasi hasil pengukuran dengan VSM ditampilkan pada Gambar 9, menunjukkan pola yang khas untuk bahan *soft ferromagnetic* atau superparamagnetik. Kepastian pembentukan perilaku superparamagnetik didukung dari adanya informasi pembentukan *single domain particle* dari hasil analisis XRD dan TEM di atas. Sejalan dengan hasil analisis fasa, juga terjadi perubahan nilai magnetisasi, M_s^m (pengukuran) serbuk hasil milling sebagaimana ditampilkan pada Tabel 4. Nilai perhitungan M_s^c pada tabel dihitung dengan menggunakan pendekatan :

$$M_s^c = f_{Fe} \times M_{max}^{Fe} + f_{Fe_3O_4} \times M_{max}^{Fe_3O_4} + f_{\gamma Fe_2O_3} \times M_{max}^{\gamma Fe_2O_3}$$



Gambar 9. Kurva magnetisasi dari cuplikan Fe, FeCo, FeDy dan FeTb

Tabel 4. Parameter sifat magnetik hasil analisis dari kurva histeresis dan hasil perhitungan dari serbuk Fe, FeTb, FeDy dan FeCo hasil proses milling energi tinggi selama 40 jam

No.	Serbuk	Hasil pengukuran		Hasil Perhitungan
		Koersivitas, H_c (kOe)	M_s^m (emu/gram)	M_s^c (emu/gram)
1.	Fe	0,15	150,00	153,25
2.	FeTb	0,15	148,75	172,10
3.	FeDy	0,15	144,53	157,12
4.	FeCo	0,3	104,20	148,83

Dengan f_i menyatakan fraksi fasa i yang diperoleh dari hasil analisis pola difraksi sinar-X (Tabel 2) dan M_{max}^i menyatakan nilai magnetisasi saturasi maksimum (*bulk*) untuk fasa i (205 emu/gram untuk Fe dari hasil pengukuran pada serbuk yang digunakan, 92 emu/gram untuk Fe₃O₄ dan 76 emu/gram untuk γ Fe₂O₃ dari perhitungan teoritis [18]).

Dari data pengukuran terlihat bahwa harga M_s untuk sistem FeTb dan FeDy tidak berbeda jauh dengan Fe. Perubahan fasa yang lebih signifikan terjadi pada fasa oksida yang memiliki nilai M_s (*bulk*) lebih kecil dibanding fasa Fe memang akan memberikan pengaruh yang lebih kecil terhadap total sifat magnetik bahan. Sedangkan Co yang mensubstitusi pada fasa Fe dan Fe₃O₄ akan memberikan dampak lebih signifikan terhadap penurunan sifat magnetik meski Co sendiri memiliki nilai momen magnetik namun lebih rendah dibanding Fe dan dapat membentuk interaksi antiferromagnetik dalam struktur CoO [19].

Terdapat perbedaan nilai M_s pengukuran dan perhitungan yang dianalisis disebabkan nilai M_{max} untuk Fe₃O₄ dan γ Fe₂O₃ yang terukur lebih rendah dibanding nilai M_{max} perhitungan teori di atas. Kembali pada hasil analisis struktur kristal dan fasa, perbedaan yang signifikan antara hasil pengukuran dan perhitungan makin menegaskan adanya deformasi struktur fasa oksida Fe pada sistem FeTb dan FeDy. Dengan adanya interstisi ion Tb dan Dy dalam struktur fasa oksida Fe akan menurunkan kuat interaksi magnetik antar atom Fe yang pada akhirnya akan menurunkan nilai magnetisasi oksida Fe.

Tinjauan pada nilai koersivitas H_c yang lebih tinggi pada sistem FeCo menunjukkan kemungkinan terbentuknya fasa anisotrop paduan FeCo [20]. Selain itu dari data analisis ukuran kristalin dan pengamatan TEM untuk FeCo, terlihat adanya kemungkinan satu partikel mengandung lebih dari satu kristalin, yang akan menyebabkan terjadinya *intra-particle magnetic interaction* yang pada akhirnya akan menaikkan nilai anisotropi magnetik.

Analisis Prospek Aplikasi

Secara umum dari kegiatan milling serbuk Fe dalam medium etanol/air selama 40 jam menggunakan

Tabel 5. Isotope abundance, thermal neutron capture cross section, $\sigma_{n,\gamma}$ dan waktu paruh beberapa isotop logam [21]

No.	Logam	Isotope abundance (%)	$\sigma_{n,\gamma}$ (barn)	Waktu paruh
1.	Fe	0,282 (^{58}Fe)	1,31	44,5 hari
2.	Co	100 (^{59}Co)	37,13	5,27 tahun
3.	Tb	100 (^{159}Tb)	23,8	72,3 hari
4.	Dy	28,20 (^{164}Dy)	2723	2,33 jam

fasilitas *milling* energi tinggi ini, diperoleh partikel berukuran ~10 nm dengan fasa campuran antara fasa Fe dan oksida Fe yang memiliki nilai magnetisasi ~150 emu/gram. Penambahan masing-masing 5 %w/w serbuk Co, Tb (dalam bentuk Tb_4O_7) dan Dy (dalam bentuk Dy_2O_3) pada serbuk awal Fe, memberikan serbuk akhir nanopartikel dengan karakteristik yang sebanding dengan nanopartikel Fe murni namun dengan penurunan pada sifat magnetiknya dengan nilai terendah diperoleh untuk sampel FeCo yaitu sebesar ~105 emu/gram. Dibanding nilai magnetisasi nanopartikel oksida Fe murni yang telah banyak diaplikasikan sebagai agen separasi dan sensor, nilai magnetisasi ini masih jauh lebih tinggi memberikan potensi agen separasi magnetik yang lebih efisien dan akurat.

Tambahan atom Co, Tb dan Dy yang tersebar secara merata dalam nanopartikel berbasis Fe ini akan memberikan potensi pembentukan nanopartikel radioaktif sumber pemancar gamma dengan intensitas tinggi. Hal ini terkait dengan fakta bahwa bila atom-atom ini diiradiasi maka akan terbentuk isotop dengan karakteristik seperti yang ditampilkan pada Tabel 5.

Hal ini berarti tambahan 5 %berat Co dalam fasa Fe akan meningkatkan potensi terbentuknya sumber pemancar sinar- γ dengan intensitas $(37,13/1,31) \times (5/0,282)$ atau 500 kali intensitas Fe murni. Dengan perhitungan yang sama akan dapat diperoleh peningkatan untuk penambahan atom Tb dan Dy.

Gabungan antara kedua potensi ini, akan memberikan prospek penggunaan nanopartikel ini dalam proses separasi unit biologi (virus dan bakteri berukuran nanometer) dan sekaligus proses deteksi kuantitatif keberadaan unit biologi yang terikat pada nanopartikel via pengukuran radioaktifitas yang dipancarkan oleh nanopartikel ini.

KESIMPULAN

Proses *milling* energi tinggi selama 40 jam dalam media etanol terhadap serbuk Fe berukuran awal mikrometer telah menghasilkan serbuk berukuran 10 nm hingga 20 nm dengan fasa campuran Fe, Fe_3O_4 dan $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Penambahan hingga 5 %w/w Co, Tb (dalam bentuk Tb_4O_7) dan Dy (dalam bentuk Dy_2O_3) tidak menimbulkan perubahan struktur dan fasa yang signifikan dibanding fasa *milling* Fe. Penambahan lebih berdampak pada sifat magnetik nanopartikel yang

menurun tajam dari nilai ~150 emu/gram untuk serbuk Fe tanpa elemen aditif menjadi ~105 emu/gram pada serbuk Fe dengan tambahan elemen Co. Hasil penelitian ini memberikan informasi teknik pembuatan nanopartikel magnetik dengan magnetisasi tinggi mengandung elemen aditif Co, Tb dan Dy yang memiliki prospek untuk digunakan dalam proses separasi magnetik dan sensor berbasis radioisotop.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini merupakan salah satu bagian dari kegiatan Program Insentif PKPP 2012 dengan judul Penelitian dan Pengembangan Nanopartikel Magnetik untuk MARIA (*Magnetic Radio Immuno Assay*). Untuk itu tim peneliti menyampaikan ucapan terima kasih kepada Kemenristek sebagai pendukung dana dan manajemen PTBIN atas dukungan fasilitas dalam kegiatan ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. EMIL RODUNER, *Chem. Soc. Rev.*, **35** (2006) 583-592
- [2]. ABOLFAZL AKBARZADEH, MOHAMAD SAMIEI and SOODABEH DAVARAN, *Nanoscale Research Letters*, **7** (2012) 144
- [3]. X. ZHANG, P. LI, Y. JI, L. ZHANG, L. WANG, *Synthesis*, (2011) 2975-2983
- [4]. XIAO-QIN LI, DANIEL W. ELLIOTT and WEI-XIAN ZHANG, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **31**(2006) 111-122,
- [5]. SUNGWOOK HONG, YONGMIN CHANG and ILSU RHEE, *Journal of the Korean Physical Society*, **56**(3) (2010) 868-873
- [6]. AN-HUILU, E. L. SALABAS and FERDI SCHÜTH, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 1222-1244
- [7]. V. M. CHAKKA, B. ALTUNCEVAHIR, Z. Q. JIN, Y. LI and J. P. LIU, *Journal of Applied Physics*, **99** (2006) 08E912
- [8]. THAKUR PRASAD YADAV, RAM MANOHAR YADAV, DINESH PRATAP SINGH, *Nanoscience and Nanotechnology*, **2**(3) (2012) 22-48
- [9]. JORGE E. MUNÓZ, JANETH CERVANTES, RODRIGO ESPARZA and GERARDO ROSAS, *J. Nanopart Res.*, **9** (2007) 945-950
- [10]. YIPING WANG, YANG LI, CHUANBING RONG and J. PING LIU, *Nanotechnology*, **18** (2007) 465701
- [11]. A. BOLLERO, B. GEBEL, O. GUTFLEISCH, K.-H. MÜLLER, L. SCHULTZ, P.J. MCGUINNESS, G. DRAZIC and S. KOBE, *Journal of Alloys and Compounds*, **315** (2001) 243-250
- [12]. F. IZUMI and T. IKEDA, *Mater. Sci. Forum*, **321-324** (2000) 198-203
- [13]. MUSA MUTLU CAN, SADAN OZCAN, ABDULLAH CEYLAN and TEZER FIRAT,

- Materials Science and Engineering B*, **172** (2010) 72-75
- [14]. J.I. LANGFORD and A.J.C. WILSON, *J. Appl. Cryst.*, **11** (1978) 102-113
- [15]. L. SLAVOV, M.V.ABRASHEV, T.MERODIISKA, CH.GELEV, R.E.VANDENBERGHE, I.MARKOVA-DENEVA and I. NEDKOV, *J. Magn. Mater.*, (2010) doi: 10.1016/j.jmmm.2010.01.005
- [16]. MUJAMILAH, GRACE TJ. S., AGUS S. AFROZI dan WILDAN Z.L., *Modifikasi Sintesis dan Peningkatan Karakteristik Nanopartikel Magnetik Struktur Core/Shell Fe/Oksida Fe*, akan dipublikasikan
- [17]. B.D. CULLITY, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publ. Co., (1972) 190-201
- [18]. C.F.J. FLIPSE, C.B. ROUWELAAR and F.M.F. DE GROOT, *Eur. Phys. J.*, **D9** (1999) 479-481
- [19]. DANGXIN WU, QIMING ZHANG, J. PING LIU, DINGWANG YUAN and RUQIAN WU, *Applied Physics Letter*, **92** (2008) 052503
- [20]. IAEA-TECDOC-564, *Practical Aspects of Operating A Neutron Activation Analysis Laboratory*, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1980).