

## EFEK SUBSTITUSI Fe<sup>2+</sup> DAN Fe<sup>3+</sup> TERHADAP STRUKTUR KRISTAL, SIFAT OPTIK DAN MAGNETIK PADA NANOPARTIKEL ANATASE Ti<sub>1-δ</sub>(δ %Fe<sup>2+</sup>)O<sub>2</sub>

Wisnu Ari Adi dan Adel Fisli

<sup>1</sup>Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM) - BATAN  
 Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan  
 E-mail: [dwisnuaa@batan.go.id](mailto:dwisnuaa@batan.go.id)

Diterima: 25 Januari 2017

Diperbaiki: 21 Juli 2017

Disetujui: 28 Juli 2017

### ABSTRAK

**EFEK SUBSTITUSI Fe<sup>2+</sup> DAN Fe<sup>3+</sup> TERHADAP STRUKTUR KRISTAL, SIFAT OPTIK DAN MAGNETIK PADA NANOPARTIKEL ANATASE Ti<sub>1-δ</sub>(δ %Fe<sup>2+</sup>)O<sub>2</sub>.** Bahan penyerap gelombang elektromagnetik sekarang ini menjadi kajian yang menarik untuk dipelajari lebih mendalam karena sifatnya yang unik ditinjau dari interaksinya dengan gelombang elektromagnetiknya itu sendiri. Syarat utama yang harus dipenuhi sebagai bahan penyerap gelombang elektromagnetik adalah bahan tersebut harus memiliki karakteristik *dielectric loss* dan *magnetic loss* yang tinggi. Anatase TiO<sub>2</sub> merupakan bahan dielektrik yang baik namun bahan ini adalah *diamagnetic*. Substitusi Fe ini diharapkan dapat merekayasa sifat magnetik bahan ini. Modifikasi dari TiO<sub>2</sub> anatase ini dibuat dengan metode presipitasi melalui prosedur sebagai berikut: 25 mL larutan garam besi 0,3M Fe<sup>2+</sup> dan 0,3M Fe<sup>3+</sup> (rasio mol 2:1) masing-masing dicampurkan ke dalam 50 mL larutan 3 M TiCl<sub>4</sub>. Larutan campuran titanium dan besi ini ditambahkan larutan 150 mL amonia 2,5 M dengan laju tetes 3 mL/menit. Setelah itu endapan yang terbentuk dicuci kemudian dipanaskan dalam oven dan dikalsinasi pada 500 °C selama 3 jam. Ada dua jenis sampel anatase yang diperoleh yaitu Ti<sub>1-δ</sub>(δ %Fe<sup>3+</sup>) dan Ti<sub>1-δ</sub>(δ %Fe<sup>2+</sup>) dimana (δ = 0; 0,5; 1; dan 5 %berat). Identifikasi fasa diukur dengan difraksi sinar-X dan struktur kristal dianalisis dengan menggunakan metode Rietveld. Hasil *refinement* menunjukkan bahwa sampel memiliki struktur kristal tetragonal fasa tunggal anatase TiO<sub>2</sub>. Atom Fe telah berhasil tersubstitusi ke dalam Ti tanpa mengubah struktur kristal bahan ini. Sementara berdasarkan hasil analisis sifat optik dan magnetik menunjukkan bahwa pengaruh substitusi baik Fe<sup>2+</sup> maupun Fe<sup>3+</sup> telah berhasil menurunkan *energy band gap* dan dapat mentransformasi fasa magnetik bahan ini dari diamagnetik menjadi paramagnetik di suhu kamar. Disimpulkan bahwa telah berhasil dilakukan rekayasa material bahan anatase TiO<sub>2</sub> dengan substitusi hingga 5 % berat baik ion Fe<sup>2+</sup> maupun Fe<sup>3+</sup> ke dalam ion Ti<sup>4+</sup> dengan metode presipitasi.

**Kata kunci:** TiO<sub>2</sub>, Anatase, Nanopartikel, Modifikasi, Struktur kristal, Sifat optik dan magnetik

### ABSTRACT

**EFFECT OF Fe<sup>2+</sup> AND Fe<sup>3+</sup> SUBSTITUTION ON THE CRYSTAL STRUCTURE, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF ANATASE Ti<sub>1-δ</sub>(δ %Fe<sup>2+</sup>)O<sub>2</sub> NANOPARTICLES.** Recently electromagnetic wave absorber materials are becoming a very interesting study to be studied more deeply because it is unique in terms of its interaction with electromagnetic waves itself. The main requirement to be met as an electromagnetic wave absorber material is that the material must have the characteristics of dielectric loss and magnetic loss are high. Anatase TiO<sub>2</sub> is a good dielectric material but these material is diamagnetic. Fe substitution was expected to manipulate the magnetic properties of this material. Modification of anatase TiO<sub>2</sub> was prepared by the precipitation method through the procedure as follows: 25 mL of iron salt solution containing 0.3M Fe<sup>2+</sup> and 0.3M Fe<sup>3+</sup> (mol ratio of 2: 1) respectively mixed into 50 mL of 3 M TiCl<sub>4</sub>. The mixture solution of titanium and iron was added to a 150 mL solution of 2.5 M ammonia with dropwise rate 3 ml/min. After that the precipitate was washed then heated in an oven and calcined at 500 °C for 3 hours. There are two types of samples obtained namely anatase Ti<sub>1-δ</sub>(δ %Fe<sup>3+</sup>) dan Ti<sub>1-δ</sub>(δ %Fe<sup>2+</sup>) where (δ = 0, 0.5, 1, and 5 wt%). Phase identification was measured by X-ray diffraction and crystal structure was analyzed by using the Rietveld method. Refinement result indicates that the sample has tetragonal crystal structure a single phase of anatase TiO<sub>2</sub>. Fe atoms have been successfully substituted into Ti without changing the crystal structure of this material. While based on the results of the analysis of optical and magnetic properties showed that the substitution effect of both Fe<sup>2+</sup> and

$Fe^{3+}$  has managed to reduce energy of band gap and can transform this magnetic phase of this material from diamagnetic becomes paramagnetic at room temperature. It was concluded that it has successfully carried out material engineering of anatase  $TiO_2$  with a substitution of up to 5 wt% of either  $Fe^{2+}$  or  $Fe^{3+}$  into ion  $Ti^{4+}$  by the precipitation method.

**Keywords:**  $TiO_2$ , Anatase, Nanoparticle, Modification, Crystal structure, Optical properties and magnetic

## PENDAHULUAN

Titanium dioksida ( $TiO_2$ ) merupakan salah satu senyawa oksida logam titanium (Ti).  $TiO_2$  memiliki beberapa macam alotrof diantaranya adalah baddeleyite, brookite, rutile dan *anatase*.  $TiO_2$  ini juga menjadi salah satu bahan baku pembuatan bahan keramik maju yang bersifat ringan, keras, tahan karat, memiliki massa jenis rendah, dan biokompatibel. Apabila ditinjau dari sifat listriknya,  $TiO_2$  adalah bahan semikonduktor yang memiliki sifat dielektrik yang sangat baik dan stabil secara termal [1]. Selain itu,  $TiO_2$  juga mudah untuk distabilkan oleh oksida logam lain untuk memodifikasi sifat fisik, mekanik, dan kimianya. Berdasarkan pada sifat-sifat yang dimiliki oleh  $TiO_2$  tersebut, maka bahan ini sangat menarik untuk dipelajari bila dikembangkan menjadi bahan penyerap gelombang elektromagnetik (*microwave absorbing material*) [2-7].

Bahan penyerap gelombang elektromagnetik adalah sebuah bahan yang mampu melemahkan bahkan menghilangkan intensitas refleksi dari pancaran gelombang elektromagnetik. Adapun syarat intrinsik yang harus dipenuhi agar bahan tersebut dapat berfungsi sebagai bahan penyerap gelombang elektromagnetik adalah bahan tersebut harus memiliki permitivitas dielektrik dan permeabilitas magnetik yang tinggi. Untuk itu dengan modifikasi bahan melalui rekayasa struktur diharapkan bahan ini menjadi kandidat bahan penyerap gelombang elektromagnetik. Soethe dan kawan-kawan telah berhasil membuat lapisan tipis berbasis titanium menggunakan teknik *sputtering* [8], sementara Kumar dan kawan-kawan membuat nanokomposit *metal dispersed*  $TiO_2$  dan mendapatkan kemampuan penyerapan gelombang mikro sebesar 13,7 dB pada 10,13 GHz [9]. Perkembangan terbaru telah dilaporkan oleh Ting Xia bahwa melalui nanokristal  $TiO_2$  terhidrogenasi penyerapan gelombang mikro dan nilai-nilai permitivitasnya lebih tinggi dari pada bahan penyerap seperti karbon saat ini. Bukan mengandalkan rotasi dipol atau mekanisme resonansi feromagnetik, nanokristal  $TiO_2$  terhidrogenasi bekerja berdasarkan pada gerakan kolektif dari hadirnya dipol antarmuka. Namun hipotesis ini masih belum mampu dijelaskan secara langsung dari efek antarmuka dari mekanisme gerakan kolektif hadirnya dipol antarmuka ini [10].

Pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi dan rekayasa struktur bahan  $TiO_2$  melalui substitusi ion  $Fe^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  ke dalam ion  $Ti^{4+}$  dengan cara menggantikan sebagian posisi atom Ti dengan atom Fe. Konsep ini bertujuan untuk membangun sifat permeabilitas

*magnetic* di dalam  $TiO_2$ . Studi awal digunakan  $TiO_2$  fasa *anatase*. Namun fokus dari pembahasan ini akan dipelajari efek substitusi  $Fe^{2+}$  dan  $Fe^{3+}$  terhadap perubahan struktur kristal dan sifat magnetik dari modifikasi bahan  $TiO_2$  tersebut.

## METODE PERCOBAAN

Sintesis nanopartikel semikonduktor oksida magnetik berbasis  $TiO_2$  terdoping logam transisi Fe untuk pengembangan bahan penyerap gelombang elektromagnetik dilakukan dengan metode presipitasi yang dikombinasikan dengan mekanokimia (sonikasi dan *wet mill*).

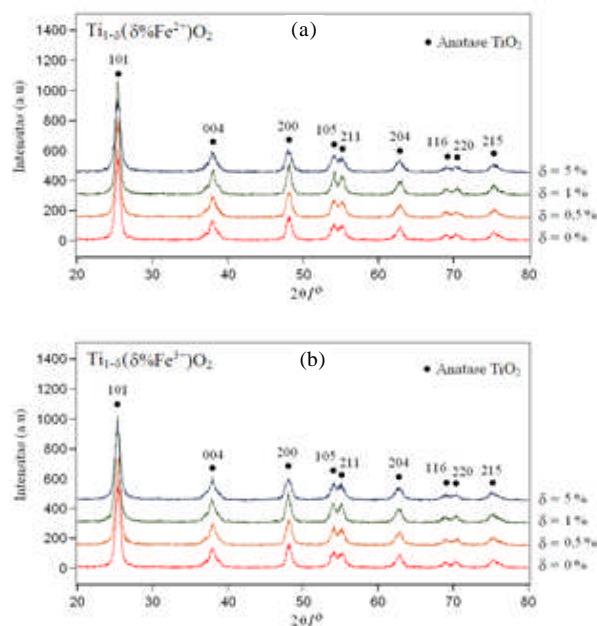
$Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{3+})O_2$  disintesis dengan prosedur sebagai berikut: 25 mL larutan garam besi 0,3M  $Fe^{2+}$  dan 0,3M  $Fe^{3+}$  (rasio mol 2:1) masing-masing dicampurkan ke dalam 50 mL larutan 3 M  $TiCl_4$ . Larutan campuran diencerkan menjadi 500 mL dan diaduk dengan magnet *stirrer*. Larutan campuran titanium dan besi ini ditambahkan larutan 150 mL amonia 2,5 M dengan laju tetes 3 mL/menit. Selanjutnya endapan yang terbentuk dicuci berulang kali dengan air demin untuk menghilangkan garam  $NH_4Cl$ . Endapan dipanaskan dalam *oven* dan dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 3 jam. Berdasarkan dengan jumlah dari variasi yang telah dibuat, ada dua jenis sampel *anatase* yang diperoleh yaitu  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{3+})O_2$  ( $\delta = 0; 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ).

Beberapa pengujian pada masing-masing sampel dilakukan untuk mengetahui karakteristik yang diperlukan sesuai dengan tujuan pada penelitian ini. Karakterisasi awal adalah identifikasi fasa dari masing-masing sampel menggunakan peralatan Difraktometer Sinar-X (*XRD*) merek *Phillips Panalytical Empyrean PW1710*. Analisis fasa baik secara kualitatif dan kuantitatif digunakan metode *Rietveld* (program GSAS) dengan parameter kesesuaian *refinement* adalah *Rwp* dan *Chi squared* [11]. Pengujian sifat optik dilakukan untuk mengetahui perubahan *band gap energy* dengan menggunakan Spektrofotometer *UV-Vis Lambda25 PERKIN ELMER*. Pengujian sifat magnetiknya dilakukan dengan menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* tipe OXFORD dengan kisaran medan magnet luar  $\pm 1$  Tesla pada suhu ruang. Sedangkan morfologi nanopartikel diamati dengan *Transmission Electron Microscope (TEM)* merek JEOL.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Analisis Fasa

Hasil sintesis pada penelitian ini telah diperoleh 7 buah sampel yaitu,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{2+})\text{O}_2$  dengan ( $\delta = 0; 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ) dan  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{3+})\text{O}_2$  dengan ( $\delta = 0; 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ). Pada Gambar 1 ditunjukkan hasil pengukuran dan identifikasi fasa dari pola difraksi sinar-X sampel *anatase* sistem  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{2+})\text{O}_2$  dan  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{3+})\text{O}_2$  dengan ( $\delta = 0; 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ).



**Gambar 1.** Hasil pengukuran dan identifikasi fasa dari pola difraksi sinar-X sampel (a).  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{2+})\text{O}_2$  dengan ( $\delta = 0; 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ), (b).  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{3+})\text{O}_2$  dengan ( $\delta = 0; 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ).

Berdasarkan hasil pengukuran dan identifikasi pola *XRD* menunjukkan bahwa sampel baik sistem  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{2+})\text{O}_2$  maupun  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{3+})\text{O}_2$  dengan ( $\delta = 0; 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ) memiliki fasa yang sama dengan struktur *anatase*  $\text{TiO}_2$  ( $\delta = 0\% \text{ Fe}$ ). Identifikasi fasa  $\text{TiO}_2$  ini merujuk pada *crystallography open database* (COD : 9015929). Hal ini berarti bahwa substitusi ion  $\text{Fe}^{2+}$  atau  $\text{Fe}^{3+}$  ke dalam ion  $\text{Ti}^{4+}$  telah terjadi. Sebagian dari posisi ion  $\text{Ti}^{4+}$  telah ditempati oleh ion  $\text{Fe}^{2+}$  atau  $\text{Fe}^{3+}$  namun kandungan ion  $\text{Fe}$  yang berhasil tersubstitusi ke dalam  $\text{Ti}^{4+}$  diperlukan analisis lebih lanjut terkait dengan parameter struktur dan analisis distribusi kationiknya.

### Analisis Struktur Kristal

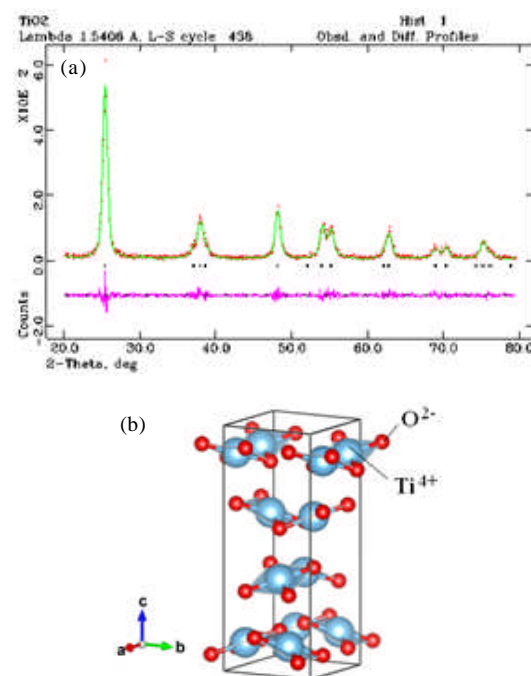
$\text{TiO}_2$  *anatase* memiliki sistem kristal tetragonal dengan *space group*  $I 41/a m d$  (141) dan parameter kisi  $a = b = 3.7845 \text{ \AA}$  dan  $c = 9.5143 \text{ \AA}$ . Pada awalnya posisi atom  $\text{Ti}$  berada pada site  $4a$  (0; 0; 0) dan atom  $\text{O}$  berada pada site  $8e$  (0; 0; 0,208) dengan masing-masing atom memiliki kebolehjadian *factor* hunian atomnya terisi penuh ( $\text{occ} = 1$ ). Namun hasil *refinement* menunjukkan

puncak difraksi bidang (200) tidak hadir, sehingga diperlukan transformasi koordinat atom dengan posisi ekuivalen yang berbeda seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

**Table 1.** Data kristalografi dari fasa *anatase*  $\text{TiO}_2$ .

Unsur	Site	Koordinat posisi atom			Faktor Hunian (occ)	$U_{\text{iso}}$
		x	Y	z		
$\text{Ti}^{4+}$	8c	0	-0,25	0,125	1	0,025
$\text{O}^{2-}$	16h	0	-0,25	0,333	1	0,025

Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X menggunakan program *GSAS* dan ilustrasi model struktur kristal untuk sampel  $\text{TiO}_2$  ( $\delta = 0$ ) ditunjukkan pada Gambar 2.



**Gamabr 2.** Analisis struktur kristal sampel  $\text{TiO}_2$  ( $\delta = 0$ ) (a). Hasil *refinement* pola *XRD*, (b). Model struktur kristal.

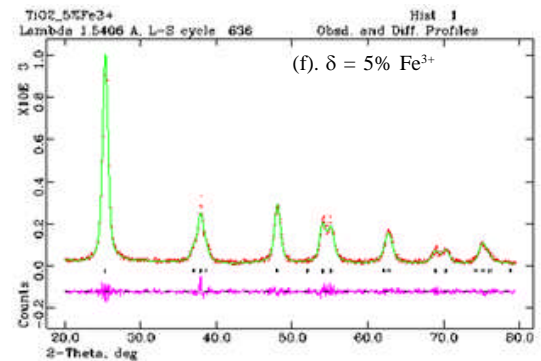
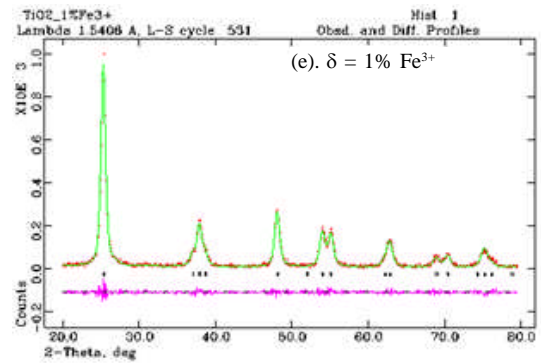
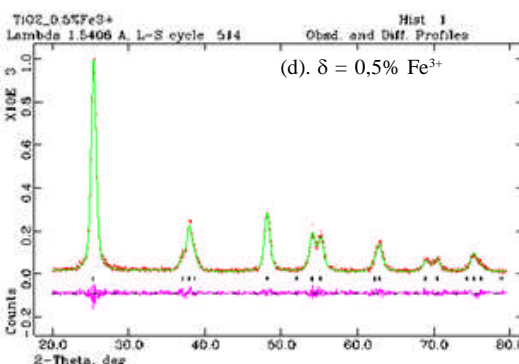
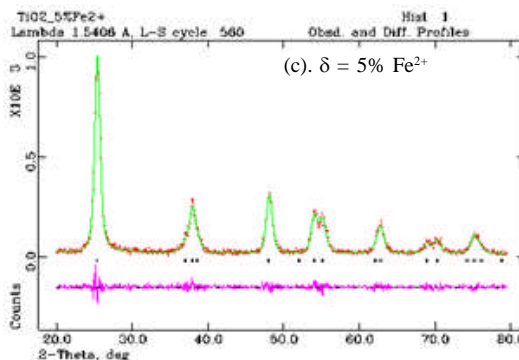
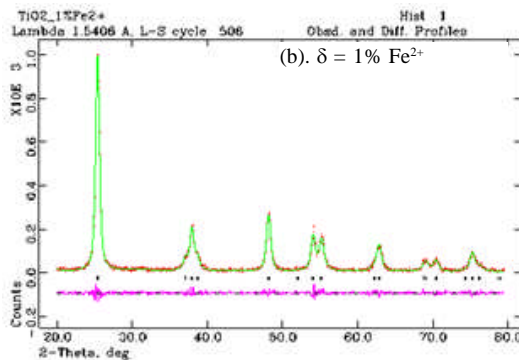
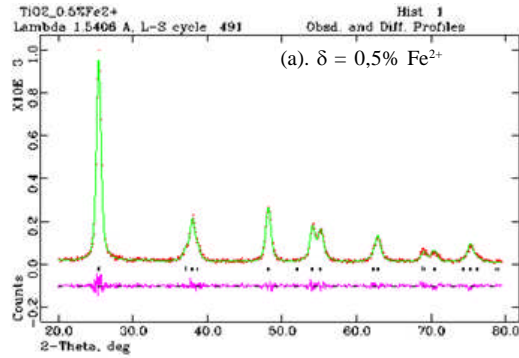
Sedangkan untuk kedua jenis sampel  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{2+})\text{O}_2$  dan  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{3+})\text{O}_2$  ( $\delta = 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ), posisi atom  $\text{Ti}$  dan  $\text{Fe}$  berada pada *site* yang sama di  $8c$  dan atom  $\text{O}$  tetap berada pada *site*  $16h$  dengan kebolehjadian *factor* hunian atom  $\text{Ti}$  tidak terisi penuh ( $\text{occ} < 1$ ) karena sebagian telah diisi atom  $\text{Fe}$  seperti diperlihatkan pada Tabel 2.

Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X sampel  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{2+})\text{O}_2$  dan  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta \% \text{Fe}^{3+})\text{O}_2$  ( $\delta = 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ) ditunjukkan pada Gambar 3.

Parameter kesesuaian hasil *refinement* dihitung berdasarkan *factor ratio weight profile* (*Rwp*) yang merupakan rasio bobot dari selisih antara pola *XRD* hasil observasi dan kalkulasi. Parameter lain adalah nilai *goodness of fit*  $\chi^2$  (*chi-squared*) yang merupakan rasio pola *XRD* hasil observasi sebanding dengan

Table 2. Data kristalografi dari fasa anatase  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe)O_2$ .

Unsur	Site	Koordinat posisi atom			Faktor Hunian (occ)	$U_{iso}$
		x	Y	z		
$Ti^{4+}$	8c	0	-0,25	0,125	$1 - \delta$	0,025
$Fe^{2+}/Fe^{3+}$	8c	0	-0,25	0,125	$\delta$	0,025
$O^{2-}$	16h	0	-0,25	0,333	1	0,025



Gambar 3. Hasil *refinement* pola XRD sampel (a-c):  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{2+})O_2$  ( $\delta = 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ) dan (d-f):  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{3+})O_2$  ( $\delta = 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ).

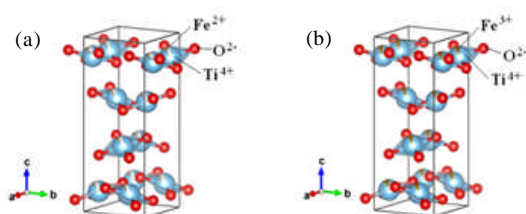
ekspektasinya (nilai ideal dari rasio ini adalah 1). Dari kurva tersebut menunjukkan bahwa kualitas *fitting* dari hasil *refinement* sudah relatif baik karena hanya meninggalkan pola *background*. Data rangkuman dari distribusi kationik, parameter struktur kristal dan parameter kesesuaian secara statistik ditunjukkan pada Tabel 3.

Hasil analisis struktur kristal yang diperoleh berdasarkan Gambar 3 dan Tabel 3 menunjukkan bahwa substitusi ion  $Fe^{2+}$  atau  $Fe^{3+}$  ke dalam ion  $Ti^{4+}$  telah berhasil dilakukan tanpa mengubah struktur dan fasa dari bahan ini seperti ilustrasi model struktur kristal pada Gambar 4.

Struktur kristal sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{3+})O_2$  tampak tidak berubah namun volume unit sel meningkat seiring dengan bertambahnya kandungan ion-ion baik  $Fe^{2+}$  maupun  $Fe^{3+}$ . Hal ini sangat wajar terjadi karena ion-ion Fe menempati koordinat *site* yang sama dengan ion Ti sehingga dapat mempengaruhi volume unit sel total dari masing-masing komposisi. Disamping itu tampak pula bahwa kerapatan atomik juga meningkat seiring dengan bertambahnya kandungan ion-ion Fe. Diketahui bahwa kerapatan sebuah atom Ti sebesar  $4,5 \text{ gram/cm}^3$  sementara kerapatan sebuah atom Fe sebesar  $7,86 \text{ gram/cm}^3$  sehingga kerapatan total dari hasil substitusi tersebut akan meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah ion-ion Fe yang tersubstitusi. Berdasarkan analisis distribusi kationik dengan *merefine* faktor hunian atom masing-masing *site* ditunjukkan

**Tabel 1.** Nilai dari distribusi kationik, parameter struktur, *criteria of fit* ( $R_{wp}$ ), dan *goodness of fit* ( $\chi^2$ ) sampel anatase sistem  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{3+})O_2$  dengan ( $\delta = 0; 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ).

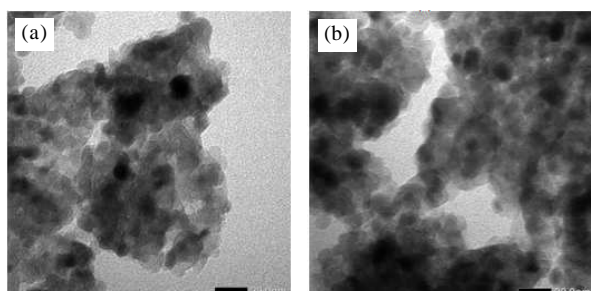
Sampel ( $\delta\%$ )	Distribusi Kationik			Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )		V ( $\text{\AA}^3$ )	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$R_{wp}$ (%)	$\chi^2$
	$Ti^{4+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$a = b$	$c$				
0	1	-	-	3,7831(9)	9,495(2)	135,90(8)	3,905	18,81	1,11
$Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{2+})O_2$ ( $\delta = 0,5; 1; \text{ dan } 5$ )									
0,5	0,994	0,006	-	3,7813(5)	9,490(1)	135,70(5)	3,907	14,51	1,07
1	0,985	0,015	-	3,7821(7)	9,490(1)	135,75(6)	3,916	14,36	1,08
5	0,975	0,025	-	3,7866(9)	9,497(2)	136,19(9)	3,923	15,03	1,32
$Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{3+})O_2$ ( $\delta = 0,5; 1; \text{ dan } 5$ )									
0,5	0,995	-	0,005	3,7812(6)	9,491(1)	135,70(6)	3,907	13,98	1,12
1	0,974	-	0,026	3,7826(7)	9,492(2)	135,82(7)	3,976	14,66	1,21
5	0,948	-	0,052	3,7862(8)	9,497(2)	136,15(8)	4,001	13,50	1,23



**Gambar 4.** Model struktur kristal sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{3+})O_2$  (a).  $\delta = 5\% Fe^{2+}$ , (b).  $\delta = 5\% Fe^{3+}$ .

bahwa komposisi yang terjadi pada masing-masing substitusi adalah sebagai berikut : sampel 0,5% $Fe^{2+}$  ( $Ti_{0,994}Fe_{0,006}O_2$ ), 1% $Fe^{2+}$  ( $Ti_{0,985}Fe_{0,015}O_2$ ), 5% $Fe^{2+}$  ( $Ti_{0,975}Fe_{0,025}O_2$ ), dan 0,5% $Fe^{3+}$  ( $Ti_{0,995}Fe_{0,005}O_2$ ), 1% $Fe^{3+}$  ( $Ti_{0,974}Fe_{0,026}O_2$ ), 5% $Fe^{3+}$  ( $Ti_{0,948}Fe_{0,052}O_2$ ).

Keberhasilan substitusi ion  $Fe^{2+}$  atau  $Fe^{3+}$  ke dalam ion  $Ti^{4+}$  ini tanpa mengubah struktur dan fasa dari bahan juga dapat dikonfirmasi secara mikroskopik berdasarkan hasil pengamatan *Transmission Electron Microscope (TEM)* seperti pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Morfologi nanopartikel sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{3+})O_2$ , (a).  $\delta = 5\% Fe^{2+}$ , (b).  $\delta = 5\% Fe^{3+}$ .

Tampak bahwa baik sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{3+})O_2$  telah memiliki ukuran nanopartikel dengan diameter rata-rata berkisar 10 nm hingga 20 nm. Morfologi partikel terlihat homogen diseluruh permukaan sehingga dapat mengkonfirmasi bahwa partikel tersebut memiliki struktur dan fasa yang sama. Disamping itu distribusi ukuran partikel juga terlihat hampir seragam baik pada sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{2+})O_2$

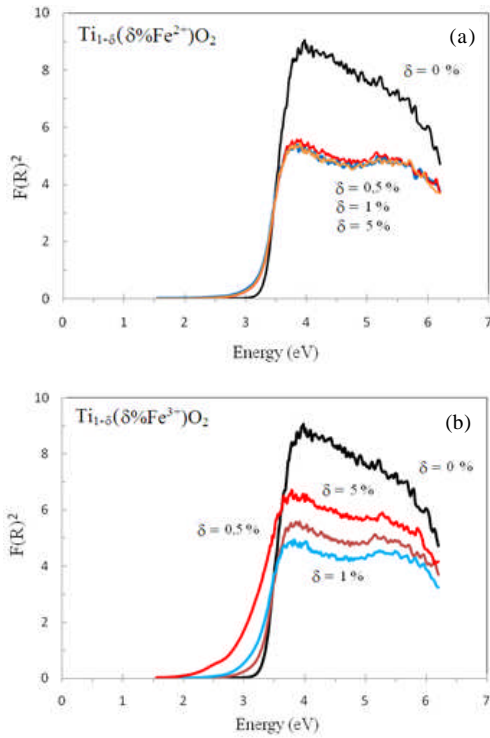
maupun  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{3+})O_2$ . Namun demikian yang perlu dikaji lebih jauh adalah efek dari substitusi baik ion  $Fe^{2+}$  maupun  $Fe^{3+}$  terhadap fenomena sifat optik (*band gap energy*) dan perubahan sifat magnetik dari bahan.

### Analisis Sifat Optik

Setiap bahan padat akan memiliki karakteristik struktur *energy-band* masing-masing. Lebar celah energi (*band gap energy*) ini merupakan karakteristik bahan semikonduktor terjadi perbedaan energi antara bagian pita valensi dan pita konduksi sehingga diperlukan celah energi tertentu agar elektron dapat melompat dari pita valensi ke pita konduksi. Elektron dapat memperoleh energi yang cukup untuk melompat ke pita konduksi dengan menyerap baik *phonon* (panas) atau foton (cahaya). Fenomena penyerapan cahaya ini yang digunakan sebagai dasar untuk menghitung lebar celah energi menggunakan spektrofotometer *UV-Vis* reflektan. Karakteristik lebar celah ini yang kemudian secara fundamental bertanggung jawab terhadap berbagai karakteristik sifat listrik bahan termasuk permitivitas atau sifat dielektrik bahan tersebut. Pada Gambar 6 ditunjukkan hasil pengujian penyerapan optik sebagai fungsi *band gap energy* untuk kedua jenis sampel.

Hasil perhitungan dari pengujian spektrofotometer *UV-Vis* reflektan sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta \%Fe^{3+})O_2$  diperlihatkan pada Tabel 4.

Korelasi antara konstanta dielektrik dan lebar celah energi ini pertama kali ditunjukkan oleh Moss dan kawan kawan [12] mengikuti hubungan  $\epsilon^{-2} = \text{konstanta} \cdot \Delta E$ , dimana  $\epsilon$  adalah relatif statis konstanta dielektrik dan  $\Delta E$  adalah lebar celah energi. Dengan demikian pengaruh substitusi Fe ini sangat mempengaruhi berkurangnya lebar celah energi yang berarti pula dapat meningkatkan kuadrat sifat dielektrik bahan tersebut. Kehadiran sifat dielektrik yang baik ini merupakan salah satu karakteristik yang harus dipenuhi apabila bahan tersebut akan digunakan sebagai bahan penyerap gelombang elektromagnetik disamping juga harus memiliki sifat



**Gambar 6.** Hasil pengujian spektrofotometer *UV-Vis* reflektan sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{3+})O_2$  (a). Efek substitusi  $Fe^{2+}$ , (b). Efek substitusi  $Fe^{3+}$ .

**Tabel 4.** Hasil pengujian *band gap energy* sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{3+})O_2$ .

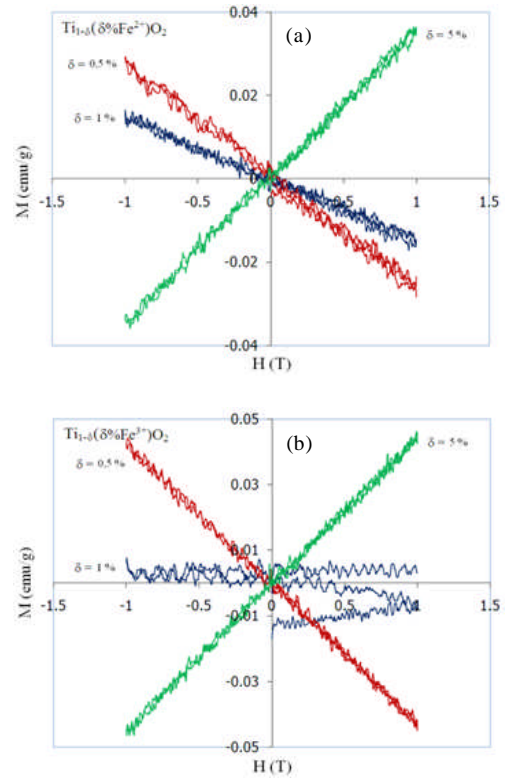
Sampel ( $\delta$ )	$\Delta E$ untuk substitusi $Fe^{2+}$	$\Delta E$ untuk substitusi $Fe^{3+}$
0 %	3,31 eV	3,31 eV
0,5 %	3,23 eV	3,23 eV
1 %	3,23 eV	3,12 eV
5 %	3,23 eV	2,88 eV

magnetik yang baik pula. Untuk itu karakteristik selanjutnya adalah mengetahui perubahan sifat magnetik dari bahan ini akibat adanya substitusi baik ion  $Fe^{2+}$  maupun ion  $Fe^{3+}$  ke dalam ion  $Ti^{4+}$ .

### Analisis Sifat Magnetik

Pada Gambar 7 ditunjukkan hasil pengujian sifat magnetik sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{3+})O_2$  menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* dengan medan magnet luar  $\pm 1$  Tesla pada suhu ruang. Hasil pengujian sifat magnetik ini berupa kurva *loop hysteresis* antara magnetisasi (emu/gram) sebagai fungsi medan magnet luar (Tesla). Pola dari kurva *loop hysteresis* ini menjadi dasar untuk menentukan sifat magnetik bahan baik bersifat diamagnetik, antiferomagnetik, paramagnetik maupun feromagnetik.

Parameter yang diperlukan pada studi sifat magnetik ini adalah karakteristik perubahan magnetisasi (dM) terhadap perubahan medan magnet terapan (dH) yang dikenal dengan karakteristik *susceptibility*



**Gambar 7.** Hasil pengujian sifat magnetik menggunakan *VSM* pada sampel  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{2+})O_2$  dan  $Ti_{1-\delta}(\delta\%Fe^{3+})O_2$  (a). Efek substitusi  $Fe^{2+}$ , (b). Efek substitusi  $Fe^{3+}$ .

*magnetic* ( $\chi = dM/dH$ ). Pada sampel  $\delta = 0,5\%$  baik untuk substitusi  $Fe^{2+}$  maupun  $Fe^{3+}$  menunjukkan bahwa  $\chi$  bernilai negatif yang artinya bahwa bahan tersebut bersifat diamagnetik. Seiring dengan meningkatnya kandungan ion Fe dalam bahan, nilai  $\chi$  mulai berubah menjadi bernilai positif. Hal ini mengindikasikan bahwa telah terjadi transformasi fasa magnetik dari diamagnetik menjadi paramagnetik.

Hal ini terjadi karena perubahan *moment dipole magnetic* pada bahan ini. Berdasarkan kaidah konfigurasi elektron dimana awal dari bahan ini hanya mengandung  $Ti^{4+}$  yang berada pada konfigurasi  $3d^0$  (artinya nilai magneton efektif,  $p = 0$  sehingga bersifat *diamagnetic*) disubstitusi sejumlah ion  $Fe^{2+}$  yang memiliki konfigurasi  $3d^6$  (nilai  $p = 5,4$  sehingga *moment dipole magnetic* totalnya menjadi  $5,4 \mu_B$  (*magneton Bohr*) atau disubstitusi sejumlah ion  $Fe^{3+}$  yang memiliki konfigurasi  $3d^5$  (*moment dipole magnetic* totalnya sebesar  $5,9 \mu_B$ ), maka dengan demikian *moment dipole magnetic* total hasil substitusi akan memiliki nilai positif sebanding dengan jumlah ion-ion Fe yang tersubstitusi. Tampak pula bahwa nilai  $k$  pada sampel  $5\% Fe^{2+}$  lebih besar dibanding dengan sampel  $5\% Fe^{3+}$ . Hal ini jelas karena nilai *moment dipole* total dari  $Fe^{3+}$  lebih besar dibanding dengan  $Fe^{2+}$  sehingga terlihat nilai magnetisasi dari sampel  $5\% Fe^{3+}$  jauh lebih tinggi dibanding dengan  $5\% Fe^{2+}$ . Sementara interaksi magnetik yang muncul diduga adalah mekanisme

*superexchange* bahwa interaksi magnetik antara ion  $\text{Fe}^{3+}$  atau  $\text{Fe}^{3+}$  yang berdekatan dimediasi oleh ion non magnetik  $\text{O}^{2-}$  dengan *spin* elektron yang berpasangan. Dalam hal ini, ion  $\text{Fe}^{3+}$  atau  $\text{Fe}^{3+}$  berada berturut-turut pada konfigurasi  $3d^6$  atau  $3d^5$  yang terdiri dari orbital  $t_{2g}$  (*triply degenerate orbital*) dengan level energi yang lebih rendah dan orbital  $e_g$  (*excited degenerate orbital*) yang memiliki level energi lebih tinggi. Dengan demikian orbital yang terlibat adalah orbital  $e_g$  (*excited degenerate orbital*) yang kosong dari ion  $\text{Fe}^{3+}$  atau  $\text{Fe}^{3+}$  dan orbital  $2p$  ion  $\text{O}^{2-}$  yang terisi. Jadi elektron pada orbital  $2p$  ion  $\text{O}^{2-}$  terbagi diantara dua ion  $\text{Fe}^{3+}$  atau  $\text{Fe}^{3+}$  yang berdekatan yang mengisi orbital  $e_g$  yang kosong. Ini merupakan transfer elektron secara tidak nyata (*virtual transfer*) yang menjadi ciri khas dari mekanisme interaksi *superexchange*.

## KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil disintesis dan dikarakterisasi sampel nanopartikel *anatase* sistem  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta\% \text{Fe}^{2+})\text{O}_2$  dan  $\text{Ti}_{1-\delta}(\delta\% \text{Fe}^{3+})\text{O}_2$  dimana ( $\delta = 0; 0,5; 1; \text{ dan } 5$ ) sekaligus telah diketahui efek dari substitusi  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  terhadap struktur kristal, sifat optik dan magnetik dari bahan ini. Berdasarkan analisis fasa diperoleh bahwa semua sampel merupakan fasa tunggal *anatase*  $\text{TiO}_2$  dengan komposisi sampel  $0,5\% \text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Ti}_{0,994}\text{Fe}_{0,006}\text{O}_2$ ),  $1\% \text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Ti}_{0,985}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_2$ ),  $5\% \text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Ti}_{0,975}\text{Fe}_{0,025}\text{O}_2$ ), dan  $0,5\% \text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Ti}_{0,995}\text{Fe}_{0,005}\text{O}_2$ ),  $1\% \text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Ti}_{0,974}\text{Fe}_{0,026}\text{O}_2$ ),  $5\% \text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Ti}_{0,948}\text{Fe}_{0,052}\text{O}_2$ ). Hasil analisis sifat optik diperoleh bahan efek substitusi ion Fe ke dalam ion Ti dapat menurunkan lebar celah energi yang berarti bahwa bahan memiliki sifat dielektrik meningkat seiring dengan bertambahnya kandungan ion Fe. Sedangkan hasil analisis sifat magnetik menunjukkan bahwa sampel mengalami transformasi fasa magnetik dari diamagnetik menjadi paramagnetik seiring dengan bertambahnya kandungan ion Fe. Dengan demikian diharapkan hasil sintesis nanopartikel sistem ini dapat digunakan sebagai salah satu kandidat bahan penyerap gelombang elektromagnetik berdasarkan dengan hipotesis yang ada.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Bapak Drs. Gunawan selaku Kepala Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju yang telah memberikan kesempatan dan dukungannya pada penelitian ini, juga kepada Bapak Drs. Bambang Sugeng dan Ibu Dra. Mujamilah, M.Sc. yang telah membantu dalam mengkarakterisasi sampel.

## DAFTAR ACUAN

[1]. A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadlubowski, A. Krzywania-Kaliszewska, J. Grobelny, and P. Wojciechowski, "Dielectric properties and characterisation of titanium dioxide

obtained by different chemistry methods." J. Nanomater., vol. 2014, ID 124814, 2014.

[2]. Biao Zhao, Gang Shao, Bingbing Fan, Wanyu Zhao and Rui Zhang. "Investigation of the Electromagnetic Absorption Properties of Ni@TiO<sub>2</sub> and Ni@SiO<sub>2</sub> Composite Microspheres with Core-Shell Structure." Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 17, pp. 2531-2539, 2015.

[3]. Gengping Wan, Lei Yu, Xiange Peng, Guizhen Wang, Xianqin Huang, Haonan Zhao and Yong Qin. "Preparation and Microwave Absorption Properties of Uniform TiO<sub>2</sub>@C Core-Shell Nanocrystals, RSC Adv., vol. 5, pp. 77443-77448, 2015.

[4]. Wanchun Jiang, Yu Wang, Aming Xie and Fan Wu. "Microwave Absorption of a TiO<sub>2</sub>@PPy Hybrid and Its Nonlinear Dielectric Resonant Attenuation Mechanism." Journal of Physics D: Applied Physics., vol. 49, no. 38, 2016.

[5]. Junye Dong, Rohan Ulla, Jie Han, Shanghai Wei, Xin Ouyang, Junzhe Dong and Wei Gao. "Partially Crystallized TiO<sub>2</sub> for Microwave Absorption." J. Mater. Chem. A, vol. 3, 5285-5288, 2015.

[6]. Kexue Li, Jilian Xu, Xiaodong Yan, Lei Liu, Xiaobo Chen, Yongshi Luo, Jun He and D. Z. Shen. "The Origin of the Strong Microwave Absorption in Black TiO<sub>2</sub>." Appl. Phys. Lett. 108, 183102, 2016; <http://dx.doi.org/10.1063/1.4948456>.

[7]. Sukanta Das, G. C. Nayak, S. K. Sahu, P. C. Routray, A. K. Roy & H. Baskey. "Titania-Coated Magnetite and Ni-Ferrite Nanocomposite-Based RADAR Absorbing Materials for Camouflaging Application." Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering, vol. 54, Issue 14, pp. 1483-1493, 2015, <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2015.1010217>.

[8]. V. L. Soethe, E. L. Nohara, L. C. Fontana, and M. C. Rezende. "Radar Absorbing Materials Based on Titanium Thin Film Obtained by Sputtering Technique, vol. 3, 279-286, 2011.

[9]. A. Kumar, V. Agarwala, and D. Singh. "Microwave Absorbing Behavior of Metal Dispersed TiO<sub>2</sub> Nanocomposites, vol. 25, pp. 483-489, 2014.

[10]. Ting Xia, Chi Zhang, Nathan A. Oyler and Xiaobo Chen. "Enhancing Microwave Absorption of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals via Hydrogenation, Journal of Materials Research, vo. 29, Issue 18, pp. 2198-2210, 2014.

[11]. Toby B. H. "EXPGUI A Graphical User Interface for GSAS." J. Appl. Crystallogr. 34, pp. 210-221, 2001.

[12]. Haiming Lu, Xiangkang Meng, Correlation between band gap, dielectric constant, Young's modulus and melting temperature of GaN nanocrystals and their size and shape dependences, Scientific Reports 5, Article number: 16939, 2015, doi:10.1038/srep16939.