

PENUMBUHAN LAPISAN TIPIS a-SiGe-H DENGAN METODE PECVD DAN HWC-PECVD : PENGARUH LAJU ALIRAN GAS GeH₄ TERHADAP SIFAT OPTOELEKTRONIK

Mursal^{1,2}, I. Usman^{1,3}, T. Winata¹, Sukirno¹ dan M. Barmawi¹

¹Laboratorium Fisika Material Elektronik - ITB

Jl. Ganesha 10, Bandung 40132

²Jurusan Fisika FMIPA - Universitas Syiah Kuala
Darussalam, Banda Aceh 23111

³Jurusan Fisika FPMIPA - Universitas Haluoleo
Kendari

ABSTRAK

PENUMBUHAN LAPISAN TIPIS a-SiGe-H DENGAN METODE PECVD DAN HWC-PECVD: PENGARUH LAJU ALIRAN GAS GeH₄ TERHADAP SIFAT OPTOELEKTRONIK. Lapisan tipis a-SiGe-H telah berhasil ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD pada laju aliran gas GeH₄ yang berbeda. Lapisan ditumbuhkan di atas substrat gelas *corning 7059* dengan menggunakan campuran gas SiH₄ dan GeH₄, masing-masing dengan konsentrasi 10% dalam gas H₂. Laju aliran gas GeH₄ divariasikan dari 1 sccm hingga 3,5 sccm, sedangkan laju aliran gas SiH₄ 70 sccm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD memiliki koefisien absorpsi yang lebih tinggi dibandingkan dengan lapisan yang ditumbuhkan dengan metode PECVD. Celah pita optik lapisan tipis a-SiGe-H, baik yang ditumbuhkan dengan PECVD maupun HWC-PECVD menyempit akibat meningkatnya kandungan Ge dalam lapisan seiring dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄ dari 1 sccm hingga 3,5 sccm. Sensitivitas penyinaran lapisan tipis a-SiGe:H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD menurun, sebaliknya sensitivitas penyinaran lapisan yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD pada suhu filamen 800 °C mengalami peningkatan yang cukup berarti dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄ dari 1 sccm hingga 2,5 sccm.

Kata Kunci : a-SiGe-H, PECVD, HWC-PECVD, celah pita optik, sensitivitas penyinaran

ABSTRACT

GROWTH OF a-SiGe-H THIN FILMS BY PECVD AND HWC-PECVD METHODS : THE EFFECT OF GeH₄ GAS FLOW RATE ON OPTOELECTRONIC PROPERTIES. Hydrogenated amorphous silicon germanium (a-SiGe-H) thin films have been successfully grown by both PECVD and HWC-PECVD methods at different of GeH₄ gas flow rate. The films were grown on *corning glass 7059* substrate from a gas mixture of SiH₄ and GeH₄ 10% diluted in H₂, respectively. The GeH₄ gas flow rate was varied from 1 – 3.5 sccm, while the flow rate of SiH₄ gas was kept constant at 70 sccm. The results showed that the absorption coefficient of a-SiGe-H thin films grown by HWC-PECVD higher than those grown by PECVD method. The optical band gap of a-SiGe-H thin films grown by both PECVD and HWC-PECVD methods decrease due to the increasing of Ge content with the increasing of GeH₄ flow rate from 1 – 3.5 sccm. Photo sensitivity of a-SiGe-H thin films grown by PECVD decrease, whereas photo sensitivity of those grown by HWC-PECVD at filament temperature of 800 °C increase with the increasing of GeH₄ gas flow rate from 1 – 2.5 sccm.

Key words : a-SiGe-H, PECVD, HWC-PECVD, optical band gap, photo sensitivity

PENDAHULUAN

Silikon germanium amorf terhidrogenasi (a-SiGe-H) merupakan salah satu material semikonduktor paduan yang secara intensif telah diteliti dan masih menjadi salah satu material yang sangat menjanjikan untuk diaplikasikan pada berbagai divais opto elektronik, terutama sekali sebagai penyerap optik (*optical absorber*) lapisan bawah pada sel surya

double junction atau *multi junction* [1]. Hal ini dikarenakan celah pita optik (*optical band gap*) lapisan tipis a-SiGe-H dapat dikontrol atau dipersempit dengan menambahkan atom Ge kedalam komposisi paduan.

Namun demikian, sifat elektronik dari lapisan a-SiGe-H ini akan mengalami degradasi dengan menyempitnya celah pita optik akibat penambahan atom

Ge [2-4]. Hal ini disebabkan oleh kecenderungan atom H untuk berikatan dengan atom Si dari pada atom Ge atau terbentuknya ikatan *cluster* Ge-Ge [2]. Disamping itu, energi ikat Si-H (3,35 eV) lebih besar dibandingkan dengan energi ikat Ge-H (2,29 eV), sehingga ikatan lepas (*dangling bond*) pada atom Ge (10^{17} cm^{-3}) menjadi lebih besar dibandingkan dengan ikatan lepas pada atom Si (10^{15} cm^{-3}) [5].

Untuk memperbaiki kualitas material a-SiGe-H, berbagai usaha telah dilakukan, termasuk penggunaan bermacam-macam teknik penumbuhan, diantaranya *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) dan *Hot Wire – Chemical Vapor Deposition* (HW-CVD). Masing-masing metode tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan. Kekurangan dari metode HW-CVD adalah kandungan H dalam lapisan yang dihasilkan sangat rendah (<4%) karena suhu penumbuhan yang tinggi. Hal ini menyebabkan tingginya kerapatan cacat (*dangling bond*) dalam lapisan. Disamping itu, pada metode HW-CVD, suhu filamen (*hot wire*) akan mempengaruhi suhu, karena filamen ditempatkan di atas substrat. Sebaliknya, metode PECVD menghasilkan lapisan dengan kandungan H yang relatif tinggi (10 % hingga 20 %), sehingga bila material ini diaplikasikan pada sel surya akan menimbulkan cacat metastabil pada saat disinari, yang pada akhirnya dapat menurunkan efisiensi sel surya [6].

Dalam penelitian ini, sebuah metode yang masih baru dan sangat menjanjikan, yaitu metode *Hot Wire Cell PECVD* (HWC-PECVD) telah digunakan untuk menumbuhkan lapisan tipis a-SiGe-H. Metode HWC-PECVD merupakan pengembangan dari metode PECVD dengan menambahkan filamen panas didalam *chamber* dan ditempatkan paralel dengan sistem gas masukan. Dengan metode ini, laju

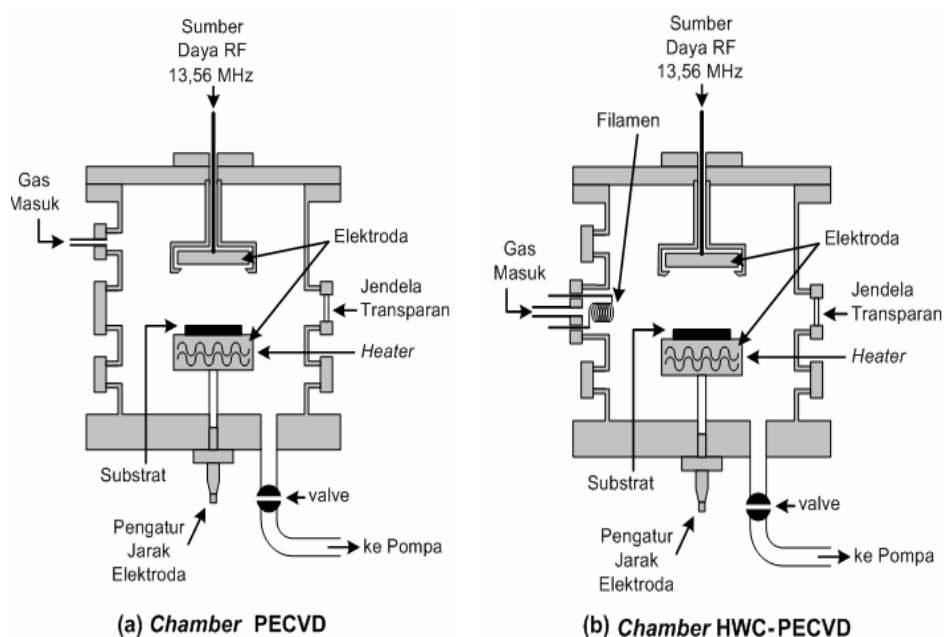
dekomposisi gas sumber lebih tinggi, karena gas akan terdekomposisi terlebih dahulu saat melewati filamen panas sebelum memasuki daerah elektoda. Disamping itu, dengan metode ini juga akan dihasilkan atom hidrogen yang lebih banyak sebagai hasil dekomposisi gas sumber [7]. Dengan demikian diharapkan lapisan tipis a-SiGe-H yang dihasilkan akan memiliki sifat opto elektronik yang lebih baik dibandingkan dengan metode HW-CVD maupun PECVD.

Sifat-sifat opto elektronik lapisan a-SiGe-H sangat bergantung pada rasio atomik [Ge]/[Si] dan kandungan H. Namun, pada proses penumbuhan, karakteristik tersebut dapat dikontrol secara empiris melalui optimasi parameter penumbuhan, termasuk laju aliran gas sumber (SiH_4 dan GeH_4) [8]. Beberapa studi telah dilakukan untuk mendapatkan hubungan antara karakteristik a-SiGe-H dengan kandungan Ge (C_{Ge}) [9], [10] melaporkan bahwa celah pita optik a-SiGe-H memiliki hubungan linier negatif terhadap C_{Ge} . Namun penelitian lain mendapatkan hasil yang berbeda [11].

Dalam makalah ini, akan ditampilkan hasil yang kami peroleh mengenai pengaruh laju aliran gas GeH_4 terhadap kandungan Ge dan karakteristik lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD.

METODE PERCOBAAN

Lapisan tipis a-SiGe-H ditumbuhkan di atas substrat gelas *corning 7059* dengan menggunakan reaktor PECVD dan HWC-PECVD. Reaktor PECVD ini memiliki empat bagian utama, yaitu : sistem pemvakuman, sistem pemanasan terkontrol, sistem



Gambar 1. Skema chamber reaktor (A) PECVD konvensional dan (B) HWC-PECVD.

pengaliran gas, dan *chamber*. Reaktor ini juga dilengkapi dengan pembangkit frekuensi radio (rf) 13,56 MHz, yang berfungsi untuk mendekomposisi gas sumber, sehingga menghasilkan plasma di antara elektroda rf dan elektroda substrat. Skema *chamber* sistem reaktor PECVD dan HWC-PECVD diperlihatkan pada Gambar 1.

Metode HWC-PECVD merupakan pengembangan dari metode PECVD, yaitu dengan menambahkan filamen panas yang ditempatkan paralel dengan sistem gas masukan di dalam *chamber*. Filamen terbuat dari kawat tungsten dengan diameter 1,2 mm dan digulung membentuk spiral dengan panjang 20 mm dan diameter 5 mm. Jarak antara filamen dengan elektroda RF 10 mm. Suhu filamen dapat dikontrol dengan mengatur tegangan keluaran pada *power supply*.

Nilai masing-masing parameter yang digunakan pada penumbuhan lapisan tipis a-SiGe-H dengan kedua metode tersebut ditampilkan dalam Tabel 1. Gas *silane* (SiH₄) dan *germane* (GeH₄), masing-masing dengan konsentrasi 10 % dalam gas hidrogen (H₂) digunakan sebagai gas sumber. Untuk mengetahui pengaruh laju aliran gas GeH₄ terhadap sifat opto elektronik lapisan tipis a-SiGe:H, maka laju aliran gas GeH₄ divariasikan dari 1 sccm hingga 3,5 sccm. Sedangkan laju aliran gas SiH₄ dibuat konstan pada 70 sccm.

Tabel 1. Nilai parameter penumbuhan lapisan tipis a-SiGe:H.

Parameter	Metode PECVD	Metode HWC-PECVD
Temperatur filamen	-	800 °C
Temperatur substrat	200 °C	200 °C
Tekanan deposisi	500 mTorr	500 mTorr
Daya rf	30 watt	30 watt
Laju aliran gas :		
SiH ₄	70 sccm	70 sccm
GeH ₄	1 – 3,5 sccm	1 – 3,5 sccm

Lapisan tipis a-SiGe-H yang telah ditumbuhkan, selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan *Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDXs)* untuk mengetahui kandungan atom Ge (C_{Ge}). Untuk mengetahui sifat optik lapisan ini dilakukan pengukuran dengan spektroskopi *Ultraviolet-Visible-Near Infrared (UV-Vis-NIR)*. Dari data spektrum UV-Vis-NIR ini dapat dihitung nilai koefisien absorpsi (α) dengan persamaan :

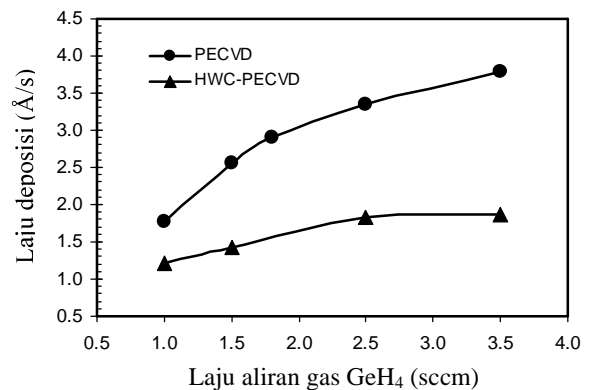
$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T(\lambda) \dots\dots\dots (1)$$

dimana d menyatakan ketebalan lapisan dan $T(\lambda)$ menyatakan transmitansi sebagai fungsi dari panjang gelombang cahaya. Sebelumnya ketebalan lapisan ditentukan dari pengukuran spektrum transmitansi dengan menggunakan spektrometer UV-Vis-NIR.

Selanjutnya, celah pita optik (E_{opt}) dapat diperoleh dengan menggunakan metode *Tauc plot* berdasarkan *plot* kurva hn terhadap $(ahn)^{1/2}$, dimana hn menyatakan energi foton. Konduktivitas lapisan diukur dengan metode dua titik (*two point probe*) menggunakan elektrometer Keithley 617.

HASIL DAN PEMBAHASAN

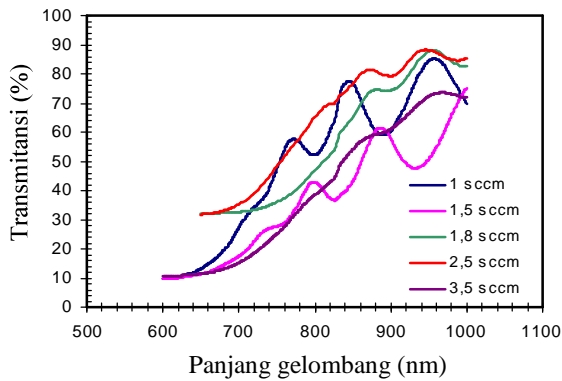
Gambar 2 memperlihatkan laju deposisi lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD sebagai fungsi laju aliran gas GeH₄. Laju deposisi a-SiGe-H baik yang ditumbuhkan dengan metode PECVD maupun HWC-PECVD meningkat seiring dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄. Laju deposisi a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan PECVD meningkat dari 1,76 Å/s hingga 3,78 Å/s, dan laju deposisi a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan HWC-PECVD meningkat dari 1,21 sampai 1,86 Å/s dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄ dari 1 sccm hingga 3,5 sccm. Ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄, telah menyebabkan meningkatnya jumlah molekul GeH₄ yang terdekomposisi menjadi radikal-radikal yang lebih sederhana. Akibatnya, jumlah radikal yang berdifusi ke permukaan substrat juga mengalami peningkatan.



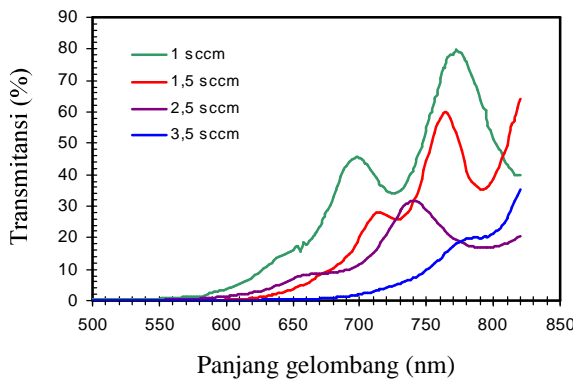
Gambar 2. Laju deposisi lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD sebagai fungsi laju aliran gas GeH₄.

Spektrum transmitansi dari a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD menunjukkan respon optik di daerah panjang gelombang antara 600 nm sampai dengan 700 nm, seperti diperlihatkan dalam Gambar 3. Ini menandakan bahwa lapisan tipis a-SiGe-H memiliki respon yang cukup baik di daerah panjang gelombang infra merah. Respon optik a-SiGe-H bergeser ke daerah panjang gelombang yang lebih panjang atau daerah energi foton yang lebih rendah dengan meningkatnya laju aliran GeH₄. Hasil ini sesuai dengan yang diperoleh sebelumnya [9, 12]. Osilasi yang muncul pada spektrum transmitansi disebabkan oleh efek interferensi dalam lapisan tipis.

Absorpsi foton oleh material fotovoltaik akan mempengaruhi sifat-sifat optik lapisan tipis. Nilai



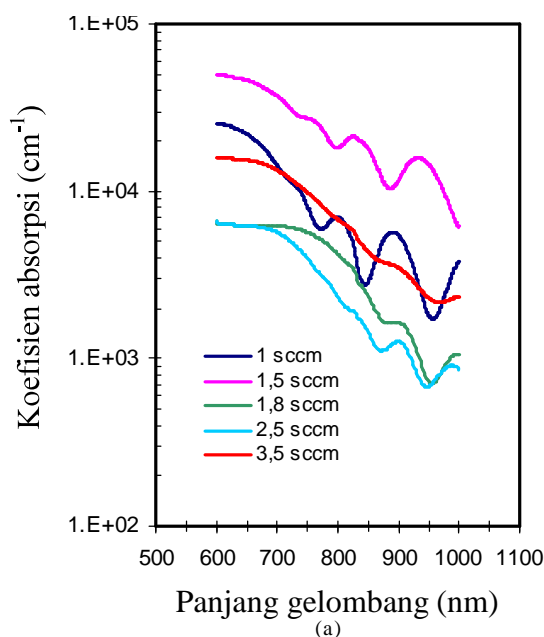
(a)



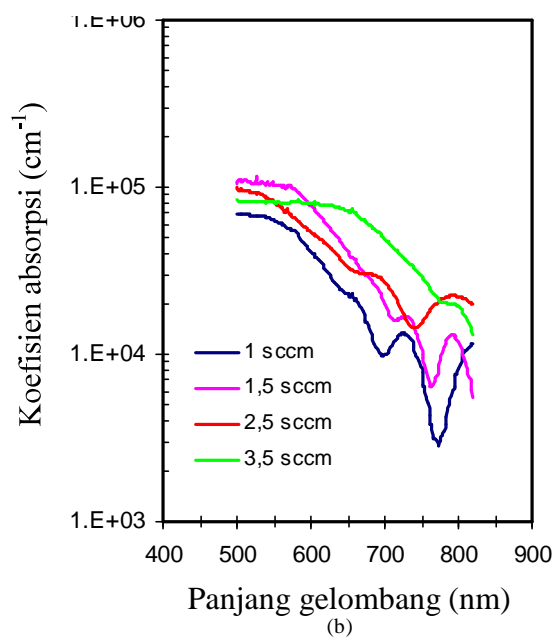
(b)

Gambar 3. Spektrum transmittansi lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode (a) PECVD dan (b) HWC-PECVD pada laju aliran gas GeH₄ 1 sccm hingga 3,5 sccm.

koefisien absorpsi lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD (> 10⁵) relatif lebih tinggi satu orde dibandingkan dengan koefisien absorpsi lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan



(a)



(b)

Gambar 4. Koefisien absorpsi lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode (a) PECVD dan (b) HWC-PECVD pada laju aliran gas GeH₄ 1 sccm hingga 3,5 sccm.

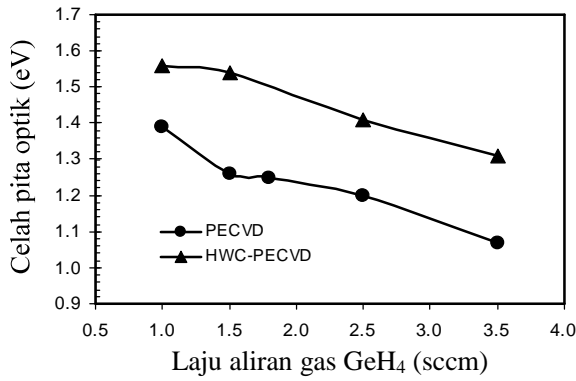
dengan metode PECVD (> 10⁴), seperti terlihat pada Gambar 4. Koefisien absorpsi lapisan tipis a-SiGe-H ditentukan oleh struktur jaringan. Pada struktur jaringan yang acak, absorpsi foton menghasilkan potensial kisi non-periodik. Akibatnya, hamburan inelastik elektron yang terjadi akan menurunkan mobilitas pembawa muatan. Pada keadaan ini, bilangan gelombang dan momentum tidak berubah, sehingga energi foton (dalam rentang cahaya tampak) akan diserap melalui transisi langsung, sehingga menghasilkan koefisien absorpsi yang tinggi.

Karakteristik sel surya berbasis a-Si:H sangat dipengaruhi oleh celah pita optik material fotovoltaik [4]. Pendekatan konvensional untuk menentukan celah pita optik adalah dengan metode *Tauc plot*, dengan menggunakan persamaan :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = a (h\nu - E_{opt}) \dots\dots\dots (2)$$

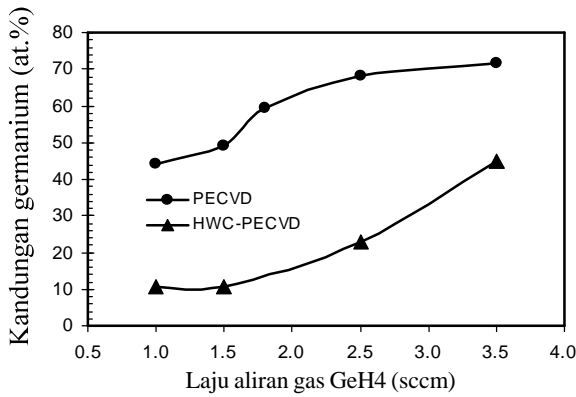
dimana celah pita optik diperoleh melalui ekstrapolasi plot grafik $(\alpha h\nu)^{1/2}$ terhadap titik nol ordinat ($h\nu$).

Gambar 5 memperlihatkan celah pita optik (E_{opt}) lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD sebagai fungsi dari laju aliran gas GeH₄. Lebar celah pita optik a-SiGe-H ditentukan oleh komposisi atomik [Si, Ge] dan kandungan hidrogen yang terkandung di dalam lapisan. Pada gambar terlihat bahwa celah pita optik lapisan a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD lebih lebar dibandingkan dengan celah pita optik lapisan a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD. Hal ini dikarenakan kandungan Ge dalam lapisan yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD lebih rendah dibandingkan dengan kandungan Ge dalam lapisan yang ditumbuhkan dengan metode PECVD. Namun demikian,



Gambar 5. Celah pita optik lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD sebagai fungsi dari laju aliran gas GeH₄.

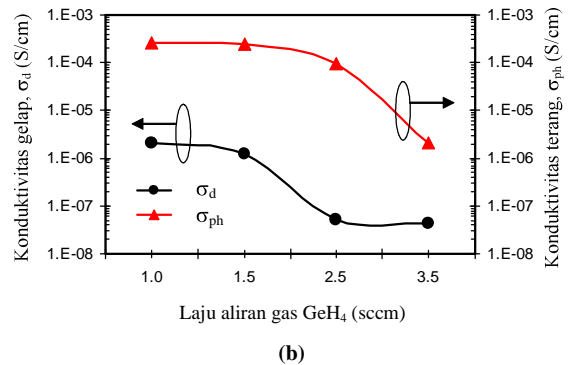
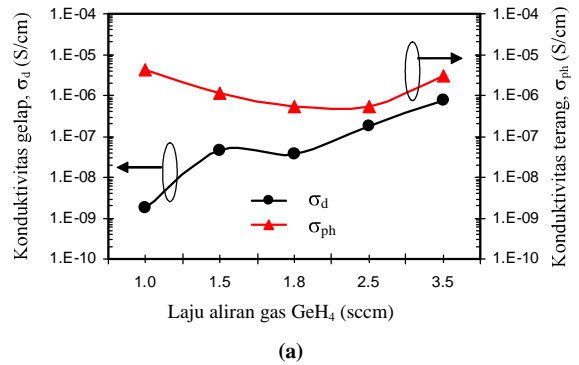
kedua grafik E_{opt} tersebut memperlihatkan kecenderungan yang serupa, yaitu mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄. Celah pita optik (E_{opt}) lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD menyempit dari 1,39 eV hingga 1,07 eV, dan E_{opt} lapisan a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD menyempit dari 1,56 eV hingga 1,32 eV dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄ dari 1 sccm sampai dengan 3,5 sccm. Penyempitan celah pita optik dengan meningkatnya jumlah kandungan atom Ge dalam lapisan, disebabkan oleh energi ikat Ge-Ge (1,63 eV) dan Ge-H (2,99 eV) lebih kecil dibandingkan dengan energi ikat Si-Si (1,83 eV) dan Si-H (3,35 eV).



Gambar 6. Kandungan atom Ge lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD sebagai fungsi laju aliran gas GeH₄.

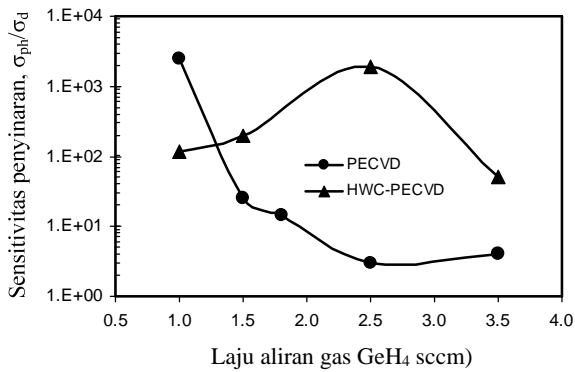
Meningkatnya laju aliran gas GeH₄ menyebabkan kandungan atom Ge dalam lapisan meningkat, seperti diperlihatkan dalam Gambar 6. Lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD pada temperatur filamen 800 °C memiliki kandungan Ge lebih rendah dan E_{opt} lebih lebar dibandingkan dengan lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD. Kandungan Ge lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD meningkat dari 44,17 at.% hingga 71,72 at.%, dan kandungan a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD meningkat dari 10,7 at.% hingga 45,10 at.% seiring dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄ dari 1 sccm hingga

3,5 sccm. Dalam penelitian ini diperoleh bahwa kandungan atom Ge tidak memiliki hubungan linier dengan meningkatnya laju aliran GeH₄. Hasil serupa juga didapatkan [11]. Hal ini disebabkan oleh perbedaan rasio inkorporasi atom Si, Ge, dan H dari gas sumber ke dalam lapisan. Meningkatnya kandungan Ge juga dipengaruhi oleh kecenderungan atom Ge untuk berinkorporasi di atas permukaan tumbuh lebih besar (5 kali) dibandingkan dengan atom Si [3].



Gambar 7. Konduktivitas gelap, σ_d dan konduktivitas terang, σ_{ph} lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode (a) PECVD dan (b) HWC-PECVD sebagai fungsi dari laju aliran gas GeH₄.

Pengaruh laju aliran gas GeH₄ terhadap konduktivitas lapisan tipis a-SiGe-H diperlihatkan pada Gambar 7. Konduktivitas gelap lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD secara umum meningkat dari $1,74 \times 10^{-9}$ S/cm sampai dengan $7,71 \times 10^{-7}$ S/cm, sedangkan konduktivitas terang menurun dari $4,36 \times 10^{-6}$ S/cm hingga $5,40 \times 10^{-7}$ S/cm dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄ dari 1 sccm sampai dengan 2,5 sccm, namun meningkat kembali hingga mencapai $3,08 \times 10^{-6}$ S/cm pada laju aliran gas GeH₄ 3,5 sccm. Untuk lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD, konduktivitas gelap secara umum menurun dari $2,15 \times 10^{-6}$ S/cm hingga $4,30 \times 10^{-8}$ S/cm dan konduktivitas terang menurun dari $2,53 \times 10^{-4}$ S/cm hingga $2,15 \times 10^{-6}$ S/cm seiring dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄.



Gambar 8. Sensitivitas penyinaran lapisan tipis a-SiGe:H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD sebagai fungsi laju aliran gas GeH₄.

Sensitivitas penyinaran (σ_{ph}/σ_d) tertinggi ($2,51 \times 10^3$) untuk lapisan a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan PECVD diperoleh pada laju aliran gas GeH₄ 1 sccm, sedangkan nilai (σ_{ph}/σ_d) tertinggi ($1,90 \times 10^3$) untuk lapisan a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan HWC-PECVD diperoleh pada laju aliran gas GeH₄ 2,5 sccm, seperti diperlihatkan pada Gambar 8.

Konduktivitas dan sensitivitas penyinaran lapisan tipis a-SiGe-H ditentukan oleh struktur jaringan dan kerapatan cacat (*defect density*) dalam lapisan. Penambahan atom Ge ke dalam paduan a-SiGe-H memungkinkan terbentuknya kerapatan cacat yang semakin besar. Hal ini disebabkan oleh kecenderungan atom H untuk berikatan dengan atom Si dari pada atom Ge, sehingga ikatan lepas (*dangling bond*) pada atom Ge lebih besar dari pada ikatan lepas pada atom Si. Namun hal ini tidak terjadi pada lapisan yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD, dimana (σ_{ph}/σ_d) meningkat dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄ dari 1 sccm hingga 2,5 sccm. Dengan kata lain, lapisan a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD pada suhu filamen 800 °C memiliki struktur jaringan yang relatif lebih baik dan kerapatan cacat relatif lebih rendah dibandingkan dengan lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD.

KESIMPULAN

Lapisan tipis a-SiGe-H telah berhasil ditumbuhkan dengan metode PECVD dan HWC-PECVD pada laju aliran gas GeH₄ yang berbeda. Hasil penelitian menunjukkan bahwa laju deposisi lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan kedua metode meningkat seiring dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄. Lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD memiliki nilai koefisien absorpsi yang lebih tinggi dibandingkan dengan lapisan tipis yang ditumbuhkan dengan metode PECVD. Kandungan atom Ge (C_{Ge}) dalam lapisan tipis a-SiGe-H baik yang ditumbuhkan dengan metode PECVD maupun HWC-PECVD meningkat, sehingga E_{opt} menyempit seiring dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄.

Sensitivitas penyinaran lapisan tipis a-SiGe-H yang ditumbuhkan dengan metode PECVD menurun, sebaliknya sensitivitas penyinaran lapisan yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD pada suhu filamen 800 °C mengalami peningkatan yang cukup berarti dengan meningkatnya laju aliran gas GeH₄ dari 1 sccm hingga 2,5 sccm. Ini menunjukkan bahwa pada lapisan yang ditumbuhkan dengan metode HWC-PECVD, meningkatnya laju aliran gas GeH₄ dan kandungan Ge dalam lapisan tidak serta merta menyebabkan peningkatan jumlah cacat (*dangling bond*) dalam lapisan.

DAFTARACUAN

- [1]. A. TERAKAWA, M. SHIMA, K. SAYAMA, H. TARUI, H. NISHIWAKI, and S. TSUDA, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 1741-1747.
- [2]. S. HAZRA, A.R. MIDDYA, S. Ray, C. MALDEN, and F. FINGER, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34** (2001) 2475-2481
- [3]. A. TERAKAWA, and H. MATSUNAMI, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 6207-6212
- [4]. A. TERAKAWA, M. SHIMA, K. SAYAMA, H. TARUI, S. TSUDA, H. NISHIWAKI, and S. NAKANO, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 4894-4899
- [5]. K. TANAKA, *Optoelectronics-Devices and Technologies*, **4**(2) (1989) 143-153
- [6]. R.A. STREET, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, London, (1991)
- [7]. M. ICHIKAWA, T. TSUSHIMA, A. YAMADA, and M. KONAGAI, *J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 4712-4715
- [8]. C.R. WRONSKY, J.M. PEARCE, R.J. KOVAL, A.S. VERLAUTO, and R.W. COLLINS, *Progress in Amorphous Silicon Based Solar Cell Technology, RIO 02- World Climate & Energy Event*, (2002)
- [9]. K.D. MACKENZIE, J.R. EGGERT, D.J. LEOPOLD, Y.M. LI, S. LIN, and W. PAUL, *Physical Review B*, **31** (4) (1985) 2198-2212
- [10]. M. STUTZMANN, R.A. STREET, C.C. TSAI, J.B. BOYCE, and S.E. READY, *J. Appl. Phys.*, **66**(2) (1989) 569-592
- [11]. A. TERAKAWA, *Hydrogenated Amorphous Silicon Germanium Alloys for High Efficiency and Stable Solar Cells, Ph.D Thesis*, Kyoto University, Japan, (1999)
- [12]. J. SOTIROPOULOS, and W. FUHS, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **186** (1994) 427 - 436

STUDI DIFRAKSI SINAR-X PADA PADUAN Mg-Co-Ni YANG DIBUAT DENGAN METODE PEMADUAN MEKANIK (MECHANICAL ALLOYING)

Andon Insani^{1,2}, Hadi Suwarno³, Johny Wahyuadi¹,
Wisnu Ari Adi² dan Eddy S. Siradj¹

¹Teknik Metalurgi dan Material, FT - UI
Kampus Baru UI, Depok

² Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

³ Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (PTBBN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

STUDI DIFRAKSI SINAR-X PADUAN Mg-Co-Ni YANG DIBUAT DENGAN METODE PEMADUAN MEKANIK. Telah dilakukan pembuatan paduan Mg-Co-Ni berskala nano sebagai bahan penyerap hidrogen dengan metode pemaduan mekanik. Paduan dibuat dari serbuk logam magnesium, kobalt dan nikel murni dengan menggunakan SPEX 8000 *High Energy Milling (HEM)*. Vial dan bola yang digunakan terbuat dari bahan SS. Rasio berat bola terhadap sampel (B/S) yang digunakan adalah 1:1. Intensitas puncak-puncak difraksi dan fraksi volume dari Mg berkurang dengan bertambahnya waktu milling, yang disebabkan terbentuknya fasa amorf MgO, MgNi₂ dan Mg. Perubahan fraksi volume yang cukup signifikan terjadi pada Mg dari 62,52 % pada 0 jam menjadi 23,91 % pada 40 jam, sedangkan Co dan Ni berubah berturut-turut dari 7,63 % ke 8,61 % dan dari 25,23 % ke 31,24 %. Kecuali Mg, parameter kisi Co dan Ni relatif stabil. Sedangkan ukuran kristal berkurang dengan bertambahnya waktu *milling*, yaitu Mg dari 29,7 nm pada 0 jam menjadi 6 nm pada 40 jam, Co dari 11 nm menjadi 9,8 nm dan Ni dari 24,5 nm menjadi 22,8 nm. Tetapi paduan Mg₃CoNi₂ yang diinginkan belum terbentuk yang kemungkinan disebabkan oleh rendahnya energi tumbukan.

Kata kunci : Pemaduan mekanik, nanokristalin, paduan Mg-Co-Ni

ABSTRACT

X-RAY DIFFRACTION STUDY ON MECHANICAL ALLOYED Mg-Co-Ni ALLOY. Nano-scale Mg-Co-Ni alloys have been synthesized from Mg, Co and Ni pure metal powder by using SPEX 8000 High Energy Milling with its vial and ball made of stainless steel. A weight ratio of ball to sample was set at 1:1. The diffraction intensities and volume fraction of Mg decreased with increasing milling time due to the formation of MgO, MgNi₂ phases and amorphous phase of Mg. A significant change of volume fraction was observed in Mg, where it changed from 62.52 % at 0 h to 23.91 % at 40 h. While Co and Ni increased from 7.63 % to 8.61 % and from 25.23 % to 31.24 % respectively. Except Mg, lattice parameter of Co and Mg were relatively stable. Crystallite size of Mg decreased with increasing milling time, i.e. from 29.7 nm at 0 h to 6 nm at 40 h. While changed in Co is from 11 nm to 9.8 nm and Ni changed from 24.5 nm to 22.8 nm. However, the expected phase of Mg₃CoNi₂ has not been formed yet due to the fact that collision energy produced was insufficient to form the phase.

Key words : Mechanical alloying, nanocrystalline, Mg-Co-Ni alloys

PENDAHULUAN

Penemuan teknologi *fuel cell* (sel tunam) merupakan salah satu pemecahan masalah energi dewasa ini. *Fuel cell* adalah perangkat elektrokimia yang mengkonversi bahan bakar langsung menjadi energi listrik secara berkesinambungan selama masih ada pasokan bahan bakar. Bahan bakar yang dapat digunakan pada teknologi *fuel cell* adalah hidrogen, metanol, gas alam dan bahan bakar cair. Kecuali gas hidrogen bahan bakar lain harus melalui serangkaian proses perubahan

(*reforming*) terlebih dahulu untuk bisa digunakan pada teknologi ini [1].

Hidrogen sebagai bahan bakar memiliki banyak kelebihan, diantaranya adalah ringan, tersedia melimpah di alam, ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Tetapi karena sifat hidrogen yang mudah terbakar dan meledak maka masalah penyimpanannya menjadi persoalan tersendiri. Beberapa alternatif penyimpanan yang sudah dilakukan diantaranya adalah dengan mengkompres di

dalam tabung, (*compressed hydrogen gas / CHG*), hidrida logam (*metal hydride*), hidrogen cair dalam tangki, karbon penyerap hidrogen, dan di dalam ammonia.

Cara penyimpanan berupa hidrida logam sesuai untuk transportasi karena memiliki banyak kelebihan, yaitu paling ringkas karena padat, paling aman, tingkat kemurnian yang tinggi, kandungan oksigen yang rendah dan mudah dipindahkan. Walaupun begitu cara penyimpanan berupa hidrida logam ini masih menyisakan persoalan yaitu harga, berat, *volume*, efisiensi, ketahanan, dan waktu reaksi hidrogenasi-dehidrogenasi.

Logam magnesium merupakan logam yang memiliki kapasitas penyerapan hidrogen yang cukup besar. Logam magnesium murni mampu menyerap gas hidrogen sebesar 7,6 wt %, tetapi memiliki kelemahan yaitu waktu penyerapan dan pelepasan hidrogen yang lambat serta kuatnya ikatan antara magnesium dan hidrogen [1]. Untuk melepaskan ikatan ini diperlukan suhu yang cukup tinggi yaitu 350 °C [2]. Oleh karena itu berbagai cara perbaikan sifat-sifat magnesium dilakukan. Penambahan unsur 3d pada magnesium mampu meningkatkan terbentuknya MgH₂. Dan diantara unsur 3d tersebut kobalt memiliki kemampuan tertinggi [3].

Cara lain adalah dengan membuat paduan, dan yang paling populer adalah paduan berbasis Mg-Ni [3-8]. Efek paduan Mg-Ni berskala nano terhadap absorpsi dan desorpsi hidrogen di dalam paduan [10]. Atom-atom hidrogen menjadi mudah lebur dan bergerak di batas butir dibandingkan di dalam butir [7,8]. Hal ini disebabkan karena paduan yang berskala nano partikel memiliki luas permukaan yang lebih besar sehingga kapasitas penyerapan dan kinetiknya lebih baik dibandingkan dengan paduan berukuran besar dan amorf [11-13].

Diantara paduan berbasis Mg-Ni yang menarik adalah paduan yang memiliki formulasi A₃BC₂ dimana A adalah Mg, C adalah Ni, sedangkan B adalah campuran logam transisi Ti dan Mn. Paduan ini memiliki kinetika desorpsi yang baik karena panjang ikatan Mg-Ni 0,2921 nm lebih panjang dari Mg₂Ni (0,2642 nm dan 0,2682 nm) sehingga hidrogen menjadi lebih mudah melakukan penetrasi ke dalam bahan [14]. Paduan lain yang memiliki formulasi sama yaitu Mg₃AlNi₂ yang disintesis dengan metode difusi juga menunjukkan dinamika desorpsi yang baik tetapi kapasitas absorpsinya kurang baik [15].

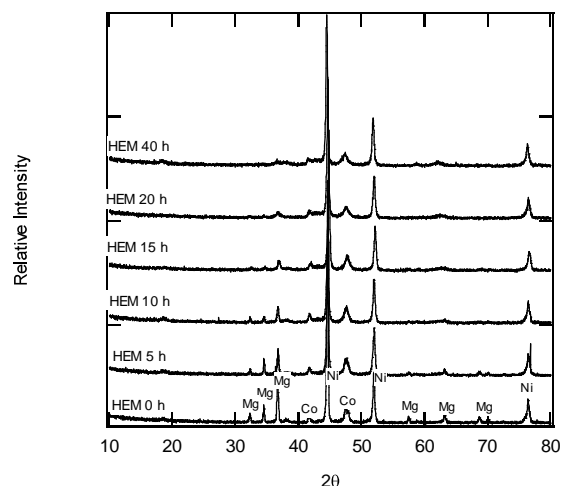
Penelitian ini merupakan studi awal dari pembuatan paduan Mg₃CoNi₂ dengan metode pemaduan mekanik. Sehingga informasi tentang fasa-fasa yang ada selama proses pembuatan merupakan informasi yang penting. Diharapkan pula dengan metode ini diperoleh paduan nanokristalin sehingga mampu menyerap hidrogen lebih banyak.

METODE PERCOBAAN

Paduan Mg-Co-Ni dibuat dari serbuk magnesium (Aremco, 99.8%, -270 mesh), serbuk nikel (Merck, 99.5%, < 10 μm) dan serbuk kobalt (MHO, 99.88 %, -400 mesh). Bahan ditimbang dengan perbandingan stoikiometri sehingga membentuk Mg₃CoNi₂ kemudian *dimilling* dalam atmosfer argon dengan menggunakan *SPEX 8000 High Energy Milling (HEM)*. *Vial* dan bola yang digunakan terbuat dari *stainless steel*. Diameter bola 12 mm. Jumlah bola yang digunakan adalah dengan rasio berat bola dan sampel (B/S) 1:1. Persiapan dan pengadukan sampel dilakukan dalam *glove box* dalam atmosfer argon untuk menghindari terjadinya oksidasi. Untuk mengidentifikasi struktur yang terbentuk dilakukan karakterisasi dengan XRD Philips 1710 dan sebagai sumber target adalah CuKα1, sedangkan analisis data dilakukan dengan menggunakan program *MAUD (Material Analysis Using Diffraction)* versi Februari 2006.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi paduan Mg-Co-Ni yang dibuat dengan metode *mechanical alloying* diperlihatkan pada Gambar 1. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa dengan bertambahnya waktu *milling* intensitas puncak-puncak magnesium semakin berkurang sedangkan puncak-puncak kobalt dan nikel tidak mengalami banyak perubahan.



Gambar 1. Pola difraksi Mg-Co-Ni dari berbagai waktu *milling*.

Hal ini disebabkan oleh sifat dasar dari masing-masing unsur, dimana nikel dan kobalt memiliki *modulus Young* yang besar yaitu berturut-turut 211 X 10⁹ Nm⁻² dan 207 X 10⁹ Nm⁻², sedangkan magnesium sebesar 64,5 X 10⁹ Nm⁻² sehingga magnesium relatif lebih getas dibandingkan dengan kobalt dan nikel [16]. Dengan sifat getasnya ini, partikel-partikel magnesium menjadi mudah terpecah-pecah menjadi partikel-partikel yang lebih kecil.

Dari data difraksi sinar-X hasil analisis dengan program MAUD dapat diperoleh informasi tentang fasa-fasa yang terbentuk, parameter kisi masing-masing fasa dan fraksi volume. Gambar 2 menunjukkan hasil *refinement* setelah waktu *milling* 40 jam dengan menggunakan program MAUD.

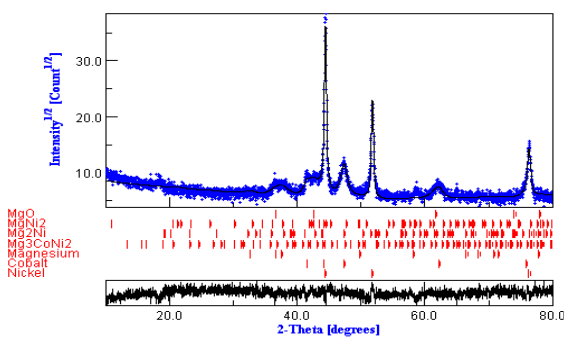
Data kualitas *refinement* dari berbagai waktu *milling* diperlihatkan pada Tabel 1 berikut:

Tabel 1. Data kualitas *refinement* pola difraksi Mg-Co-Ni terhadap waktu *milling*.

Waktu Milling (jam)	S	Rw (%)
0	1,3847	19,1431
5	1,3522	17,8825
10	1,3062	17,6985
15	1,1994	16,3794
20	1,2215	16,4573
40	1,3351	17,4698

S: kualitas fitting, Rw: bobot reliabilitas

Dari analisis fasa pola difraksi pada Gambar 1 dapat diketahui bahwa selain fasa Mg, Co dan Ni terdapat fasa $MgNi_2$ dan MgO. Fasa $MgNi_2$ merupakan fasa antara yang akan berkurang dengan bertambahnya waktu *milling* [17]. Dalam penelitian ini fasa $MgNi_2$ terbentuk sebesar 3,07 % fraksi volume pada waktu *milling* 0 jam (15 menit) menjadi 1,36 % fraksi volume pada 40 jam. Sedangkan MgO terbentuk sebesar 1,39 % fraksi volume pada waktu *milling* 0 jam dan sebesar 35,15 % fraksi volume pada 40 jam. Hal ini disebabkan logam magnesium merupakan unsur yang mudah teroksidasi.

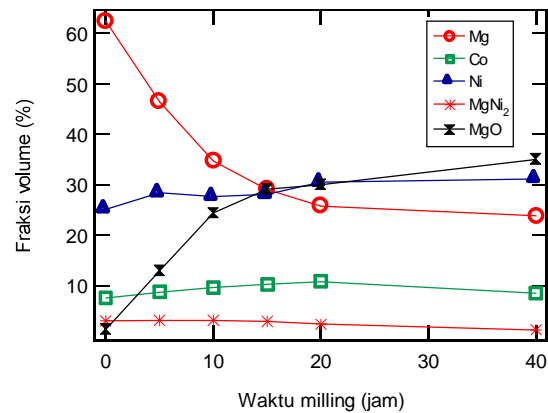


Gambar 2. Hasil *refinement* pola difraksi Mg-Co-Ni setelah *dimilling* 40 jam.

Walaupun pada waktu proses *milling* dilakukan dalam atmosfer argon tetapi ketika pengamatan dengan XRD dilakukan dalam atmosfer udara sehingga dimungkinkan oksigen mengoksidasi magnesium. Dengan bertambahnya waktu *milling* semakin banyak oksida yang terbentuk karena ukuran butir semakin kecil yang berarti luas permukaan semakin besar.

Hasil perubahan fraksi volume fasa-fasa diperlihatkan pada Gambar 3. Perubahan fraksi volume yang cukup signifikan terjadi pada magnesium dari 62,52 % pada 0 jam menjadi 23,91 % pada 40 jam,

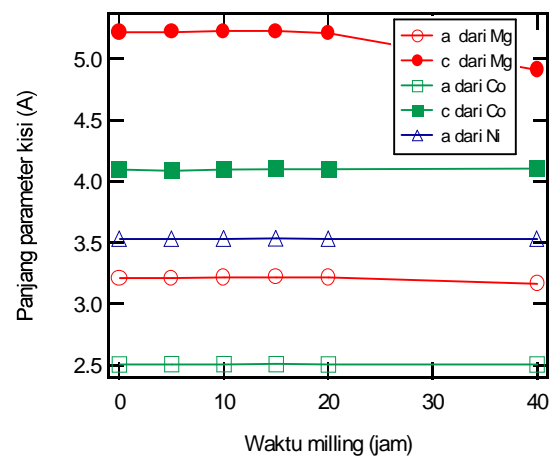
sedangkan kobalt dan nikel fraksi volumenya bertambah, berturut-turut dari 7,63 % ke 8,61 % dan dari 25,23 % ke 31,24 %.



Gambar 3. Perubahan fraksi volume terhadap waktu *milling*.

Sedangkan fasa Mg_3CoNi_2 yang diinginkan dan fasa Mg_2Ni yang merupakan fasa stabil masing-masing terbentuk kurang dari 1 % fraksi volume sehingga dapat dikatakan belum terbentuk. Hal ini kemungkinan dikarenakan energi tumbukan yang dihasilkan bola dan *vial* belum cukup untuk membentuk paduan tersebut sehingga perlu ditambahkan waktu *milling*nya atau rasio berat bola terhadap sampel [18].

Perubahan parameter kisi diperlihatkan pada Gambar 4. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa parameter kisi hanya sedikit mengalami perubahan.



Gambar 4. Perubahan parameter kisi terhadap waktu *milling*

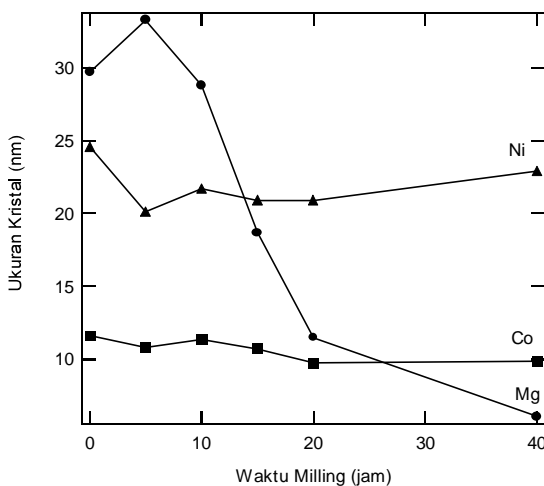
Pada waktu *milling* 0 jam parameter kisi magnesium a = 3,2135(8) nm dan c = 5,2161(2) nm setelah *dimilling* selama 40 jam menjadi a = 3,1655(9) nm dan c = 4,9099(2) nm, kobalt dari a = 2,5085(7) nm dan c = 4,0935(2) nm menjadi a = 2,5085(6) dan c = 4,1024(2) nm serta nikel dari 3,5298(8) nm menjadi 5,5289(8) nm. Perubahan parameter kisi dari magnesium pada waktu *milling* 40 jam disebabkan penghitungan yang kurang sempurna karena puncak-puncak

difraksinya tidak tampak dengan jelas. Kestabilan parameter kisi ini memperjelas kesimpulan di atas bahwa *milling* dengan rasio berat bola terhadap sampel 1:1 belum mampu membentuk paduan baru.

Adapun secara mikro perubahan yang terjadi pada proses pembuatan paduan Mg-Co-Ni adalah adanya perubahan ukuran kristal. Dengan menggunakan persamaan *Scherrer* (persamaan 1) berikut, ukuran kristal sampel dapat dihitung.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

dimana D adalah ukuran kristal, K konstanta yang proporsional unit sel, yaitu sebesar 0,9, λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, β adalah *FWHM* puncak dalam radian dan θ adalah sudut difraksi pada puncak tersebut.



Gambar 5. Ukuran kristal masing-masing unsur terhadap waktu *milling*.

Hasil perhitungan ukuran kristal masing-masing unsur dengan menggunakan metode *Scherrer* diperlihatkan pada Gambar 4. Perhitungan dilakukan pada Mg (101), Ni (200) dan Co(101). Pada nikel penghitungan ukuran kristal tidak dilakukan pada puncak tertinggi yaitu bidang (111), karena pada sudut tersebut terdapat juga puncak kobalt bidang (002). Magnesium mengalami pengurangan ukuran kristal yang cukup signifikan dari 29 nm pada waktu *milling* 0 jam menjadi 6 nm pada 40 jam. Sedangkan kobalt dan nikel hanya mengalami perubahan kecil, yaitu dari 11 nm menjadi 9,8 nm dan nikel dari 24,5 nm menjadi 22,8 nm. Hal ini memperkuat kesimpulan di atas bahwa magnesium lebih getas dibandingkan dengan nikel dan kobalt.

KESIMPULAN

1. Intensitas puncak-puncak difraksi dan fraksi volume dari magnesium berkurang dengan bertambahnya waktu *milling*, yang disebabkan terbentuknya fasa MgO, MgNi₂ dan fasa amorf magnesium. Tetapi

puncak-puncak kobalt dan nikel tidak banyak mengalami perubahan karena lebih ulet dibanding magnesium.

2. Pada waktu *milling* 40 jam paduan Mg₃CoNi₂ dan Mg₂Ni baru terbentuk kurang dari 1 % fraksi volume disebabkan tenaga tumbukan yang dihasilkan dari bola-bola SS belum cukup, oleh karena itu perlu ditambahkan jumlah rasio berat bola terhadap sampel atau waktu *milling*
3. Kestabilan parameter kisi dari fasa magnesium, kobalt dan nikel memperkuat kesimpulan bahwa ratio berat bola terhadap sampel 1:1 masih kurang untuk pembentukan paduan.
4. Ukuran kristal magnesium berkurang dari 29 nm menjadi 6 nm setelah di-*milling* selama 40 jam sedangkan kobalt dan nikel berturut-turut menjadi 9,8 nm dan 24,5 nm karena Mg lebih getas dibandingkan dengan Co dan Ni.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada KNRT yang telah membiayai penelitian ini dan PTBIN-BATAN yang telah memfasilitasi penelitian.

DAFTARACUAN

- [1]. GUNTER R. SIMADER, http://www.eva.ac.at/publ/pdf/fuelcell_hydro1, April 2002.
- [2]. R. GRIESEN and T. RIESTER, in " Hydrogen in Intermetallic Compounds I", ed. By L. Schlapbach, Topics Appl.Phys., Vol 63, (Springer, Berlin, (1988) 219.
- [3]. J.L BOBET, E.AKIBA, B.DARRIEL, *J. Hydrogen Energy*, **26** (2001) 493-501
- [4]. K.IKEDA, S.ORIMO, A.ZUTTEL, L.SCHLAPBACH, *J. Alloys and Compounds*, **280** (1998) 279-283.
- [5]. TONY SPASSOV, UWE KOTSER, *J. Alloys and Compounds*, **279** (1998) 279-286
- [6]. S.BOVARICHA, J.PDODELET, D.GUAY, J.HUOT, S.BOILY, R.SCHULZ, *J. Alloys and Compounds*, **307** (2001) 226-233
- [7]. LIQUAN LI, I. SAITO, K. SAITO, T. AKIYAMA, *J. Alloys and Compounds*, **345** (2002) 189-195
- [8]. Z.DEHOICHE, T.KLASSEN, W.ODERICH, *J. Alloys and Compounds*, **347** (2002) 319-323S
- [9]. S. ORIMO, K. IKEDA, H. FUJII, Y. FUJIKAWA, Y. GITANO, K. YAMAMOTO, *Acta Materials*, **45** (6) (1997) 2271-2278
- [10]. S. ORIMO and H. FUJII, *Intermetallics*, **6** (1998) 185-192
- [11]. A.ZALUSKA, L.ZALUSKI, J.O STROM OLSEN, *J. Alloys and Compounds*, **288** (1999) 217-225
- [12]. TONY SPASSOV, P. SOLSONA, S.BLIZNAKOV, S.SURINACH, M.D. BARO, *J. Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 639-643

- [13]. M.JURCZYK, *Bulletin of the polish academy of sciences*, **52** (1) 2004
- [14]. HUANG-TANG YUAN, RUI CO, LIAN-BANG WANG, *J. Alloys and Compounds*, **322** (2001) 246-248
- [15]. L.B.WANG, J.B.WANG, H.T. YUAN, Y.J.WANG, Q.D.LI, *J. Alloys and Compounds*, **385** (2004) 304-308
- [16]. KUBOU, *Bukkagaku Jitten (Japenese)*, Iwanami Shoten Publisher, 4th edition, 1995
- [17]. G. LIANG, R. SCHULZ, *J. Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 612-616
- [18]. T. SPASSOV, P.SOLSONA, S.SURINACH, M.D.BARO, *J. Alloys and Compounds*, **349** (2003) 242-254

PENGHALUSAN BUTIR FASA MAGNETIK SmCo_5 DENGAN *VIBRATION BALL MILL* UNTUK PEMBUATAN KRISTAL BERSKALA NANOMETER

E. Handoko¹ dan A. Manaf²

¹Jurusan Fisika FMIPA - UNJ
Jl. Pemuda No.10 Rawamangun, Jakarta 13220

²Departemen Fisika, FMIPA - UI
Kampus UI Depok 16424

ABSTRAK

PENGHALUSAN BUTIR FASA MAGNETIK SmCo_5 DENGAN *VIBRATION BALL MILL* UNTUK PEMBUATAN KRISTAL BERSKALA NANOMETER. Telah dilakukan proses penghalusan material magnet SmCo_5 dengan *Vibration Ball Mill* menghasilkan serbuk berukuran nanometer. Ukuran serbuk awal yang digunakan adalah 50 μm sampai dengan 60 μm terdiri dari material fasa tunggal SmCo_5 sebagai material dasar untuk magnet permanen. Perbandingan antara massa serbuk dan massa bola adalah 1 : 10 dan proses penghalusan dilaksanakan dalam atmosfer miskin oksigen. Ditemukan bahwa serbuk halus hasil proses sangat reaktif sehingga preparasi material ke dalam bentuk padatan muda (*green compact*) harus dilakukan dalam ruangan atmosfer argon. Berdasarkan hasil pengukuran kristal dengan analisis pelebaran puncak difraksi sinar-x diperoleh suatu penurunan ukuran kristal yang sangat signifikan dan sistematik dengan bertambahnya waktu penghalusan. Pada waktu penghalusan selama 20 jam diperoleh ukuran kristal rata-rata ~6,0 nm. Pola difraksi dari sampel magnet menggunakan serbuk sangat halus ini meskipun telah menjalani tahapan perlakuan panas masih tetap memperlihatkan fasa tunggal SmCo_5 . Dengan demikian proses penghalusan dan preparasi yang telah dilakukan pada penelitian ini dapat digunakan untuk pembuatan magnet permanen Sm-Co dengan ukuran kristal berskala nanometer.

Kata kunci : Penghalusan, nano kristalin, SmCo_5 , *vibration ball mill*, magnet permanen

ABSTRACT

GRAIN REFINEMENT OF SmCo_5 MAGNETIC PHASE WITH NANO-SCALE CRYSTALS BY A *VIBRATION BALL MILL* Grain refining process for production of SmCo_5 powder materials with nano size has successfully done by means of vibration ball milling. Initial size of feedstock which identified as single phase SmCo_5 materials was 50-60 μm which usually used for fabrication of permanent magnets. The ratio between weight of powders and balls was 1:10 and the refining processes were carried out in an inert atmosphere. It was found that the very fine powders resulted from processing route very reactive and therefore the preparation towards green compact sample should be carried out in an argon atmosphere. Furthermore, the average crystallite size as evaluated by line broadening analysis of x-ray diffraction peaks for the phase was reduced progressively with longer milling times. The size of as low as ~ 6.0 nm was found in the sample experienced refining for 20 hrs. In spite of heat treatments that applied to the fine powders, XRD trace of materials remain indicating a single phase SmCo_5 material. It is concluded that the overall steps in the preparation may be applied for the preparation of SmCo_5 nanocrystalline permanent magnets.

Key words : Refinement, nanocrystalline, SmCo_5 , vibration ball mill, permanent magnets

PENDAHULUAN

Pengembangan material magnet permanen yang berbasis logam tanah jarang (*rare earth*) dan logam transisi (*metal transition*) untuk mencapai sifat kemagnetan yang lebih tinggi terus dilakukan oleh banyak peneliti bahan magnet. Pembentukan struktur berukuran nanometer telah menjadi fokus dalam pengembangan material magnet untuk mencapai nilai optimal serta memberikan peluang sebagai bahan magnet kelas baru yang lebih unggul [1-3]

Baru-baru ini, metode pemaduan mekanik (*mechanical alloying*) dengan *High-Energy Ball Mill* dan pengerasan secara cepat (*rapid solidification*) *melt spinning*, telah diterapkan dalam mensintesis magnet permanen yang memiliki struktur berukuran nanometer [4-5]. Magnet permanen yang memiliki struktur berskala nanometer merupakan fenomena dalam pengembangan bahan magnet untuk mendapatkan paduan (*alloy*) magnet dengan

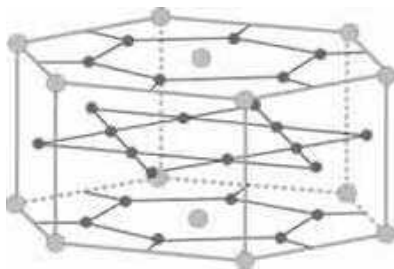
komposisi baru yang memiliki sifat kemagnetan yang lebih unggul.

Salah satu cara untuk meningkatkan sifat kemagnetan yang optimal dapat dilakukan dengan membuat magnet komposit dengan struktur nanometer yang terdiri dari campuran dua fasa magnet keras dan magnet lunak. Sebagai contoh untuk mencapai peningkatan remanen dan koersivitas yang signifikan dari magnet keras berbasis $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ diperlukan ukuran butir rata-rata fasa utama kurang dari 20 nm [3] dan fraksi volume dari magnet lunak sampai dengan 40%. Penambahan Zr juga dapat meningkatkan produk energi maksimum (BHmax) untuk dua fasa nano komposit $(\text{Nd,Dy,Zr})_2(\text{Fe,Co,Zr})_{14}\text{B}/\text{Fe}$ [6,7]. Hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Z.Wang, et.al.[8] untuk magnet $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Nb})_{14}\text{B}/\text{Fe}$ memberikan nilai remanen 1,02 T, koersivitas intrinsik 702 kA m⁻¹ dan produk energi maksimum (BHmax) sebesar 134 kJ m⁻³. Di samping itu hasil penelitian yang telah dilakukan untuk paduan magnet $(\text{SmCo}_5)_{1-x}(\text{Fe}_x)$ dengan ukuran butir 10 nm sampai dengan 20 nm serta perlakuan panas pada 873 K terjadi peningkatan remanen secara signifikan dengan meningkatnya Fe serta menurunnya nilai koersivitas. Produk energi maksimum juga dicapai sebesar 105,8 kJ m⁻³ untuk $(\text{SmCo}_5)_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$.

Dalam penelitian ini akan dilakukan proses penghalusan serbuk magnet SmCo_5 untuk mendapatkan ukuran kristal berskala nanometer sebagai tahap awal dalam pembuatan magnet permanen berstruktur nanometer dan juga memberikan alternatif dalam proses sintesis magnet permanen berstruktur nanometer untuk pengembangan penelitian bahan magnet yang akan datang.

TEORI

Paduan logam tanah jarang (*rare earth alloys*) adalah grup campuran intermetalik yang terdiri dari satu atau lebih logam transisi 3d (T) dengan elemen-elemen grup tanah jarang (R). Kemagnetan dari paduan tersebut adalah hasil dari interaksi (*coupling*) antara momen-momen magnet T dan R. *Alloy* biner dari tanah jarang secara umum mempunyai bentuk R_2T_{17} , RT_5 atau R_2T_7 . Dimana R dapat dimungkinkan dari unsur-unsur tanah jarang seperti Ce, Pr, Nd, Sm, dan Y. Paduan SmCo_5 sejauh ini lebih baik dari kemungkinan yang lainnya.



Gambar 1. Bentuk struktur fasa SmCo_5 berupa heksagonal.

Pada Gambar 1. menunjukkan struktur heksagonal dari SmCo_5 dan tipe CaCu_5 . SmCo_5 ditemukan dengan mempunyai sumbu mudah yang kuat dari anisotropi magnetik dan meningkatkan sifat-sifat kemagnetannya. Medan magnet sumbu banyak (*uniaxial*) HA antara 250 MA.m⁻¹ sampai dengan 440 MA.m⁻¹ sedangkan nilai konstanta anisotropi K1 antara 11 MJ.m⁻³ sampai dengan 20 MJ.m⁻³. Magnetisasi jenuh untuk fasa SmCo_5 adalah 1,14 T dan memberikan nilai optimal dari energi maksimum (BHmax) 259 KJ.m⁻³. Perhitungan densitas kristal 8,591 g.cm⁻³ yang bersesuaian dengan hasil pengukuran yaitu 8,580 g.cm⁻³. Suhu *curie* memiliki nilai yang tinggi yaitu mendekati 700 °C[9].

METODE PERCOBAAN

Metode penghalusan partikel berukuran nanometer dalam penelitian ini adalah metode mekanik dengan menggunakan *Vibration Ball Mill* (VBM) yang memiliki ukuran vial diameter 120 mm dan tinggi 40 mm dan memiliki bola baja yang sudah dikeraskan (*hardened steel ball*) sebanyak 10 bola dengan berat masing-masing 28 g serta diameter 12 mm sebagaimana terlihat pada Gambar 2. Serbuk awal SmCo_5 dengan ukuran partikel 50 m sampai dengan 60 m disiapkan dengan perbandingan berat 1 : 10 terhadap berat total bola dan kemudian dilakukan proses penghalusan dalam suasana bebas oksida (*inert*) selama 0 jam; 7 jam; 14 jam; dan 20 jam.



Gambar 2. Vial dan bola baja yang digunakan untuk proses penggerusan dalam suasana *inert* dengan menggunakan VBM.

Proses preparasi serbuk hasil penghalusan dalam suasana miskin oksigen (*inert*) terus dipertahankan sampai dengan proses pengukuran Hasil pengukuran dengan XRD dan SEM dilakukan untuk menganalisis struktur dan melihat bentuk serta ukuran butiran (*grain*).

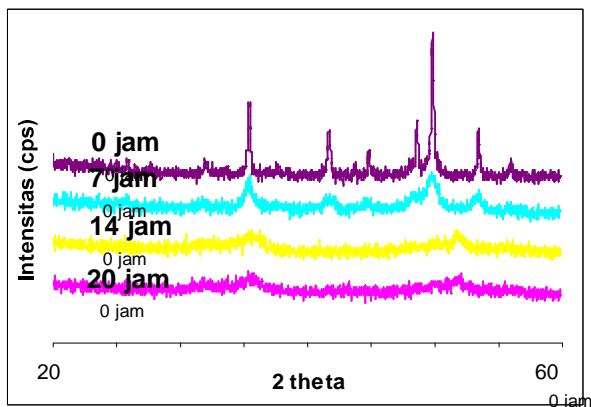
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil penghalusan serbuk magnet SmCo_5 dengan VBM dengan waktu 0 jam; 7 jam; 14 jam; dan 20 jam dilakukan pengukuran dengan XRD. Hasil pengukuran XRD (Gambar 2 dan Gambar 5) dilakukan dengan sudut 2θ antara 20° sampai dengan 60° dan didapatkan bentuk

pola yang berbeda untuk setiap variasi waktu penghalusan.

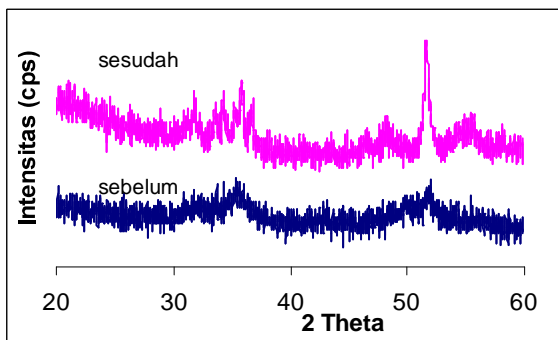
Pada Gambar 2 terlihat bahwa terjadi penurunan intensitas dan pelebaran puncak intensitas pada grafik XRD untuk waktu penghalusan yang semakin lama. Hal ini menandakan proses penghalusan telah terjadi dengan semakin kecilnya ukuran serbuk. Penggerusan dengan VBM cukup efektif untuk membuat partikel dari serbuk magnet SmCo_5 menjadi ukuran partikel kristal yang jauh lebih kecil dari ukuran serbuk semula yaitu 50 m sampai dengan 60 m. Proses secara mekanik yang terjadi pada saat penghalusan berupa gerak bola yang digetarkan oleh motor dengan putaran yang cukup tinggi mengakibatkan terjadinya benturan bola dengan bola dan bola dengan *vial* sehingga penghalusan serbuk kristal magnet terjadi.

Identifikasi fasa yang dilakukan terhadap semua data XRD dilakukan dengan menggunakan perbandingan data literatur pada ICDD. Fasa SmCo_5 teridentifikasi secara dominan sebagai fasa mayoritas dan $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ sebagai fasa minoritas.



Gambar 3. Grafik hasil pengukuran dengan XRD untuk serbuk dengan variasi waktu penggerusan 0 jam; 7 jam; 14 jam; 20 jam.

Fasa oksida yang diprediksi berupa Sm_2O_3 tidak ditemukan. Ini menjelaskan bahwa proses penghalusan dan preparasi serbuk dalam suasana miskin oksigen dapat menjaga serbuk magnet yang reaktif terhadap oksida bebas dari terbentuknya oksida.

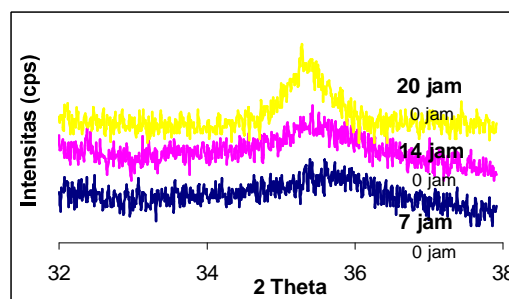


Gambar 4. Grafik pengukuran XRD sebelum dan sesudah perlakuan panas untuk serbuk hasil penggerusan selama 20 jam

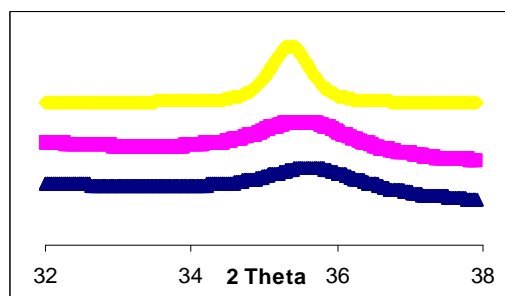
Kristalisasi dilakukan dengan memberikan perlakuan panas sampai dengan suhu dimana fasa SmCo_5 dapat dipertahankan yakni 1150 °C selama 40 menit dalam suasana *inert* dan didinginkan cepat dalam air.

Dari perlakuan panas yang dilakukan telah berhasil mengembalikan fasa SmCo_5 sebagai fasa mayoritas sebagaimana terlihat pada Gambar 4. Hasil identifikasi fasa tidak terlihat fasa oksida. Ini membuktikan bahwa proses perlakuan panas berlangsung dalam suasana *inert*.

Proses *fitting* data XRD pada interval sudut 32° sampai dengan 38° dari puncak SmCo_5 dilakukan dengan menggunakan program APD Phillips dari hasil pengambilan data XRD dengan metode *point counting* seperti terlihat pada Gambar 5.



(a)



(b)

Gambar 5. (a). Data XRD yang dihasilkan dengan metode *point counting*. (b). Hasil *fitting*.

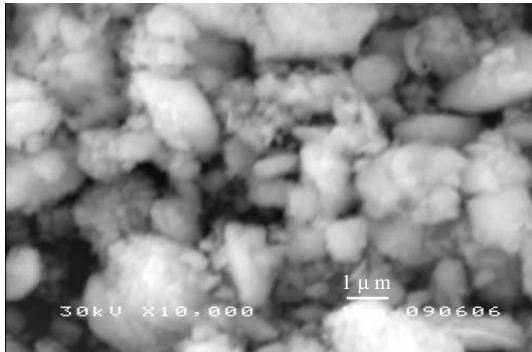
Perhitungan ukuran partikel kristal rata-rata dilakukan dengan metode analisis pelebaran puncak difraksi sinar-x diperoleh suatu penurunan ukuran kristal yang sangat signifikan dan sistematik dengan bertambahnya waktu penghalusan. Analisis pelebaran puncak difraksi sinar-x yang dilakukan pada interval sudut 32° sampai dengan 38° (Gambar 5) yang teridentifikasi sebagai fasa SmCo_5 (lihat Tabel 1)

Tabel 1. Hasil perhitungan ukuran partikel kristal rata-rata.

No	Sampel	Waktu Penghalusan (jam)	Ukuran partikel kristal rata-rata (nm)
1	SmCo_5	7	16,0
2	SmCo_5	14	7,0
3	SmCo_5	20	6,0

Hasil perhitungan ukuran rata-rata partikel kristal SmCo_5 diperoleh untuk variasi waktu penghalusan yang berbeda untuk data XRD pada Gambar 5. yaitu 16,0 nm untuk waktu penggerusan 7 jam, 7,0 nm untuk 14 jam, dan 6,0 nm untuk waktu penggerusan 20 jam.

Ukuran rata-rata partikel kristal yang telah dicapai sampai pada skala nanometer ini dapat dikonfirmasi dengan hasil SEM untuk serbuk yang telah dilakukan penggerusan selama 20 jam sebagaimana terlihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Hasil foto mikro dengan SEM serbuk kristal SmCo_5 dengan waktu penghalusan 20 jam.

Dari foto mikro yang diperoleh dengan SEM dapat terlihat bahwa serbuk kristal magnet SmCo_5 telah mencapai ukuran nanometer. Partikel mengalami penggumpalan dimana partikel-partikel kristal magnet merekat satu dengan yang lain sehingga membentuk seperti partikel baru yang berukuran rata-rata kurang dari 1 μm.

KESIMPULAN

Hasil penghalusan pada serbuk material magnet SmCo_5 yang memiliki ukuran awal 50 μm sampai dengan 60 μm dengan menggunakan *Vibration Ball Mill (VBM)* telah terjadi proses mekanik sehingga serbuk magnet mengalami reduksi pada ukuran partikel sampai pada skala nanometer dengan ukuran rata-rata serbuk kristal 6,0 nm untuk waktu penghalusan 20 jam. Selama proses penghalusan kondisi bebas oksida dapat dipertahankan sehingga serbuk tidak mengalami proses oksidasi. Hasil fotomikro dengan SEM memperlihatkan bahwa serbuk kristal yang berukuran rata-rata skala nanometer mengalami penggumpalan membentuk partikel-partikel yang berukuran kurang dari 1 μm. Perlakuan panas pada 1150°C selama 40 menit suasana *inert* dan didinginkan cepat dalam air, fasa SmCo_5 dapat dipertahankan dan bebas dari fasa oksida. Hasil ini sangat memungkinkan untuk dikembangkan sintesis material magnet permanen yang memiliki struktur berskala nanometer.

DAFTARACUAN

- [1]. E.F. KNELLER, R. HAWIG, *IEEE Trans. Magn.*, **27** (1991) 3588
- [2]. R. SKOMSKI, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 7059
- [3]. T. SCHREFL, J. FIDLER, H. KRONMULLER, *Phys. Rev. B*, (49) (1994) 6100
- [4]. J. DING, P.G. MCCORMICK, R. STREET, *J. Magn. Mater.*, **135** (1994) 200
- [5]. P.A.I. SMITH, P.G. MCCORMICK, R. STREET, *Mater. Sci. Forum*, **527** (1995) 179-181
- [6]. M. JURCZYK, S.J. COLLOCOTT, J.B. DUNLOP, P.B. GWAN, *J. Phys. D* (29) (1996) 2284
- [7]. T. YONEYAMA, H. NAKAMURA, K. ANAN, A. NISHIUCHI, A. FUKUNO, *IEEE Trans. Magn.*, **26** (1990) 1963
- [8]. Z. WANG, M. ZHANG, F. LI, S. ZHOU, R. WANG, W. GONG, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 5097
- [9]. J. STRNAT, *Ferromagnetic Materials*, **4** Ed. E.P. WOHLFARTH and K.H. BUSCHOW, North Holland, Amsterdam, (1988) 131-209

PREDICTION OF MOULD FILM THICKNESS IN THE BISMUTH BASED ALLOY CONTINUOUS CASTING PROCESS

Barman Tambunan

*Pusat Teknologi Material (P3TM) - BPPT
Jl. M.H. Thamrin No. 8, Jakarta Pusat 10340*

ABSTRACT

PREDICTION OF MOULD FILM THICKNESS IN THE BISMUTH BASED ALLOY CONTINUOUS CASTING PROCESS. Continuous casting is an important manufacturing process for producing ingots, slabs and flat products. The lubricant known as the mould flux in the meniscus region of continuous casting process flows through the space between the solidified shell and water cooled mould wall under the influence of the mould oscillation, gravity and the casting speed. The lubrication process in continuous casting upper mould region is characterized as the hydrodynamic lubrication phenomena. The film thickness at this working region zone is considered to be important and it may determine the quality of the surface of the billet/slab during continuous casting. Maintaining an optimal film thickness is very important to prevent the metal-to-metal contact between the surface of the strand and the mould wall. In this work, the changes in diameter of the cast bismuth based alloy billet were monitored during continuous casting in order to estimate the film thickness of the lubricant inside the mould. The result denotes that the thermal induced viscosity play an important role in the film thickness formation of a continuous casting process.

Key words : Continuous casting, film thickness, bismuth based alloy

ABSTRAK

PREDIKSI KETEBALAN FILM MOULD PADA PADUAN BISMUTH DALAM CONTINUOUS CASTING PROCESS. *Continuous casting process* adalah salah satu proses manufaktur yang dipergunakan untuk membuat produk *billet*, *slab* dan *flat*. Pelumas yang biasa disebut dengan *mould flux* yang diaplikasikan pada daerah meniscus di *continuous casting process*, mengalir diantara lapisan dinding yang mengalami pembekuan pada proses *casting* dan dinding *copper mould* dalam pengaruh getaran, gravitasi dan kecepatan *casting*. Proses pelumasan pada bagian atas *mould* di sebut sebagai fenomena *hydrodynamic lubrication*. Ketebalan film pelumas pada daerah kerja merupakan hal yang sangat penting dan dapat menentukan kualitas *billet/slab* yang diproduksi selama proses *continuous casting*. Menjaga ketebalan film pelumas yang optimum diperlukan untuk mencegah terjadinya kontak antara metal dengan metal antara permukaan metal yang membeku pada saat *casting* dan dinding *mould*. Dalam penelitian ini, perubahan diameter *billet* dari material Bismuth paduan di amati secara kontinu dengan tujuan untuk mengestimasi ketebalan film pelumas didaerah *mould*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa viskositas dari pelumas yang dipengaruhi oleh panas karena proses *casting* mempunyai peranan penting dalam pembentukan ketebalan film pelumas pada *continuous casting process*.

Kata kunci: continuous casting, ketebalan film, paduan bismuth

INTRODUCTION

The operation of the continuous casting process consists of many complex stages. In steel continuous casting, molten metal is poured continuously from a tundish into a water cooled copper mould, converted into a semi finished solid shape and withdraws as a continuous length of casting. Several parameters controls the shell formation in the mould such as the temperature of the incoming hot liquid steel, the dimensions of the mould, the oscillating mould, mould lubrication, the cooling water flow rate and the withdrawal speed of the solidified cast. Problems such as cracks may occur under less control or failure conditions during casting. For the

condition where the shell is not thick enough the surface cracks may lead to leaking where liquid metal emerges from the mould's exit and this is known as breakout [1]. Breakout in continuous casting deteriorates slab quality and effects slab shape formation. It also reduces slab production and disturbs production schedule. It has been reported [2] that there are many reasons that cause the breakout. Among these reasons, the breakout may be caused by insufficient lubrication between the surface of the mould and the strand. Although satisfactory progress has been made in improving the continuous casting process, further work is still needed to obtain a