

ANALISIS TEORI MEDAN MOLEKULAR PADA PADUAN UNSUR TANAH JARANG – LOGAM TRANSISI $RE_n TM_m$

Ridwan dan Mujamilah

Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314
E-mail : ridwan@batan.go.id

ABSTRAK

ANALISIS TEORI MEDAN MOLEKULAR PADA PADUAN UNSUR TANAH JARANG – LOGAM TRANSISI $RE_n TM_m$. Mekanisme interaksi internal antara momen magnetik *spin* sehingga *spin-spin* cenderung untuk berorientasi teratur pada arah tertentu seperti ditemui dalam bahan yang bersifat feromagnet ataupun ferimagnet secara teoritis dibahas melalui konsep medan yang disebut sebagai medan pertukaran (*exchange field*), medan molekular (*molecular field*) ataupun *Weiss-field*. Berdasarkan teori ini, telah disusun suatu algoritma untuk menentukan koefisien medan molekular dengan pendekatan metoda sub-kisi. Verifikasi dari algoritma yang telah disusun dilakukan dengan menggunakan data pengukuran magnetisasi *versus* temperatur untuk paduan unsur tanah jarang-logam transisi $RE_n TM_m$ yang telah dipublikasikan. Hasil perhitungan dari algoritma yang disusun kemudian dibandingkan dengan hasil pengukuran dari perhitungan referensi dan diperoleh kesesuaian yang sangat baik satu sama lain. Perhitungan dilakukan pada komputer *Macintosh* dengan algoritma disusun berdasarkan paket program *MATHEMATICA, A system for doing mathematics by computer*.

Kata Kunci : Program *mathematica*, *Weiss-field*, metoda sub-kisi.

ABSTRACT

MOLECULAR FIELD THEORY ANALYSIS OF RARE-EARTH – TRANSITION METALS $RE_n TM_m$ ALLOYS. Internal interaction mechanism between the spin magnetic moments which tend to orient the spins into special direction as it was found in the ferromagnetic compounds is discussed theoretically via field concept called as exchange field, molecular field or Weiss field. Based on this theory, an algorithm to calculate the molecular-field coefficients have been made by applying a sub-lattice method approximation. This algorithm has been verified by using measured magnetization versus temperature data of rare-earth – transition metals $RE_n TM_m$ that has been published before. The calculation results which used this algorithm have been compared to the results published in the references, which seem to be agreed very well to each other. The calculation procedure has been carried out using a program package *MATHEMATICA, A system for doing mathematics by computer* which running at *Macintosh* computer.

Key words : Mathematica program, Weiss-field, sub-lattice method.

PENDAHULUAN

Medan yang berpengaruh pada setiap *spin* magnet di dalam suatu bahan adalah merupakan penjumlahan dari medan-medan yang berasal dari *spin-spin* yang lain terutama pada keadaan medan luar sama dengan nol. Suatu bahan feromagnet mempunyai momen magnetik spontan walaupun medan luar sama dengan nol. Hal ini akibat *spin-spin* elektron dan momen magnet yang tersusun secara teratur. Momen magnetik spontan ini dikenal dengan momen saturasi. Medan internal yang cenderung membuat momen magnet paralel satu sama lain seperti halnya dalam bahan feromagnet, disebut juga dengan medan pertukaran (*exchange field*), medan molekular (*molekular field*) atau juga medan *Weiss* (*Weiss field*). Efek dari medan ini berbanding terbalik terhadap agitasi termal yang mengakibatkan keteraturan *spin* hilang

sama sekali pada temperatur tertentu. Apabila efek medan ini dihitung satu-persatu, maka hal ini akan sangat rumit. Oleh sebab itu sebagai pendekatan, maka hanya harga rata-rata dari medan-medan tersebut yang digunakan dalam perhitungan. Penggantian medan diskrit dengan medan molekular rata-rata inilah yang menjadi dasar teori medan rata-rata (*mean-field theory*).

Dalam makalah ini secara singkat akan dibahas interaksi magnetik yang menghasilkan *magnetically ordered solids, mean-field theory*, dan pengenalan algoritma yang digunakan dalam penyelesaian secara simultan persamaan-persamaan yang menggambarkan sifat-sifat termo-magnetik bahan. Dari perhitungan ini dapat diperoleh koefisien-koefisien medan molekular yang dapat dihubungkan dengan mekanisme interaksi

antara momen *spin* ion-ion di dalam bahan. Perhitungan yang telah dilakukan disini sebagai contoh penerapan algoritma yang digunakan, adalah menyangkut bahan intermetalik RE_nTM_m dengan $RE(Y, Sm, Nd, Dy, Ho, Er, Tb, Gd)$, menyatakan unsur logam tanah jarang dan TM unsur logam transisi Fe dan Co , dengan $n:m = 1 : 3$ maupun $2 : 17$. Dalam perhitungan telah digunakan pendekatan bahwa di dalam bahan tersebut dapat dipisahkan sub-kisi tanah jarang dan sub-kisi logam transisi. Dengan metoda ini masing-masing sub-kisi pola magnetisasi terhadap temperatur dapat dihitung. Harga total magnetisasi masing-masing sub-kisi inilah yang kemudian dibandingkan dengan hasil pengukuran. Dilihat dari langkah-langkah perhitungan yang akan dilakukan nampak akan sangat rumit. Namun adanya paket program *MATHEMATICA, a system for doing mathematics by computer* [1] dan menggunakan perangkat komputer *Macintosh 8100/100*, maka proses perhitungan akan menjadi sederhana.

TEORI

Pada tahun 1907, *Weiss* mengajukan hipotesa bahwa di dalam bahan feromagnet, *spin-spin* magnet dapat tersusun secara teratur akibat adanya pengaruh medan magnetik molekular. Medan molekular yang dirasakan oleh *spin* yang terdekat

Dalam bahan intermetalik RE_nTM_m , secara umum dapat dikatakan bahwa momen *spin* magnet ion RE akan tersusun secara paralel dengan *spin* $3d$ dari atom TM , apabila ion tanah jarang tersebut berasal dari grup lantanida ringan yakni ion dengan kurang dari separuh kulit luarnya terisi elektron. Sebaliknya interaksi akan antiparalel apabila RE adalah ion tanah jarang berat.

Berdasarkan model sub-kisi tanah jarang dan sub-kisi logam transisi untuk bahan dengan komposisi RE_nTM_m , maka medan molekular untuk masing-masing sub-kisi dapat dinyatakan dengan [2,3]:

$$H_R(T) = H + d [n_{RR} M_R(T) + m n_{RT} M_T(T)] \quad (1)$$

$$H_T(T) = H + d [m n_{TT} M_T(T) + n n_{RT} M_R(T)] \quad (2)$$

Disini H menyatakan medan luar. $M_R(T)$ momen magnetik per-ion tanah jarang pada temperatur T . $M_T(T)$ adalah momen magnetik per-ion logam transisi pada temperatur T . Pada persamaan di atas n_{TT} , n_{RT} dan n_{RR} adalah koefisien medan molekular yang menggambarkan mekanisme interaksi antara $TM - TM$, $RE-TM$ dan $RE-RE$ yang tidak mempunyai besaran (*dimensionless*). Apabila n_{ij} mempunyai harga positif, maka *spin* sub-kisi i dan j akan saling paralel satu sama lain, dan apabila n_{ij}

berharga negatif, maka *spin* kedua sub-kisi tersebut akan antiparalel. Sedangkan

$$d = N_A \mu_B \rho / A \quad (3)$$

berfungsi untuk menyetarakan momen per RE_nTM_m dari i_B (*Bohr magneton*) ke *Gauss*. N_A menyatakan bilangan *Avogadro*, ρ menyatakan kerapatan RE_nTM_m dalam g/cm^3 , serta A menyatakan berat molekul RE_nTM_m .

Momen magnetik untuk masing-masing sub-kisi terhadap perubahan temperatur dapat dinyatakan dengan :

$$M_R(T) = M_R(0) B_{JR} [M_R(0) \cdot H_R(T) / k_B T] \quad (4)$$

$$M_T(T) = M_T(0) B_{JT} [M_T(0) \cdot H_T(T) / k_B T] \quad (5)$$

Pada persamaan di atas $M_R(0)$ dan $M_T(0)$ masing-masing adalah momen magnet tanah jarang dan momen magnet logam transisi pada temperatur sekitar 0 K. B_{JR} dan B_{JT} adalah fungsi *Brillouin* yang terkait dengan momentum angular J_R dan J_T untuk RE dan TM . Dalam keadaan ion bebas $M_R(0) = g_J \cdot J_R$, dengan g_J menyatakan konstanta *Lande*. Disini J diambil pada kondisi energi tingkat dasar (*ground state level*) mengikuti aturan *Hund*. Sedangkan momen magnetik ion logam transisi pada temperatur mendekati nol *Kelvin* dapat dinyatakan dengan :

$$M_T(0) = [M_{exp}(0) \pm n M_R(0)] / m \quad (6)$$

$M_{exp}(0)$ adalah momen saturasi yang diukur pada temperatur mendekati 0 K dan + atau - bergantung pada ion tanah jarang apakah berat atau ringan. Pada persamaan di atas B_J merupakan fungsi *Brillouin* yang dinyatakan dengan :

$$B_J(x) = \{ (2J + 1) / 2J \} [\text{Coth} \{ (2J + 1) x / 2J \} - (1/2 J) \{ \text{Coth} (x/2J) \}] \quad (7)$$

Dalam keadaan tanpa medan luar, hubungan antara koefisien medan molekular dengan temperatur transisi *Curie* dapat diturunkan dari kombinasi persamaan (4) dan (5), dengan asumsi $T=T_c$ dan harga $x \ll 1$, sehingga :

$$B_J(x) = \frac{(J + 1) / J}{3} \quad (8)$$

Sehingga diperoleh [3] :

$$T_C = \frac{(n_{TT} \alpha + n_{RR} \beta) + (n_{TT} \alpha + n_{RR} \beta)^2 - 4 \alpha \beta n_{TT} n_{RR} - n_{TR}^2}{2 \alpha \alpha} \quad (9)$$

dengan :

$$\alpha \equiv \{3 J_R / (J_R + 1)\} \{k_B / \mu_B d\} / n M_R^2(0)$$

$$\beta \equiv 3 J_T / (J_T + 1) \{k_B / \mu_B d\} / m M_T^2(0)$$

Lebih jauh lagi dengan pendekatan pada temperatur tinggi dari model medan rata-rata diperoleh juga [3,4]:

$$3 k_B T_c = (a_{TT} + a_{RR}) + \{(a_{TT} + a_{RR})^2 - 4(a_{TT}a_{RR} - a_{TT}a_{RT})\}^{1/2}$$

Dengan membandingkan persamaan (9) dan (10), maka koefisien interkasi energi, a_{TT} , a_{RR} dan a_{RT} akan dapat dihitung dari koefisien medan molekular. Apabila koefisien interaksi energi ini diperoleh, maka *spin coupling* dapat dihitung dari :

$$a_{TT} = Z S_T (S_T + 1) J_{TT}$$

$$a_{TR} a_{RT} = Z_1 Z_2 S_T (S_T + 1) (g_j - 1) J(J+1) J_{TR}^2$$

$$a_{RR} = Z_3 (g_j - 1) J(J+1) J_{RR}^2$$

Disini Z dan Z_i masing-masing adalah jumlah ion-ion TM dan RE tetangga terdekat ion TM ; dan Z_2 dan Z_3 masing-masing adalah jumlah ion-ion TM dan RE tetangga terdekat ion RE . Sedangkan J_{TT} , J_{TR} dan J_{RR} adalah masing-masing konstanta *spin coupling* antara sub-kisi TM - TM , RE - TM dan RE - RE .

Berdasarkan hasil perhitungan koefisien-koefisien dan konstanta – konstanta tersebut, besar medan molekular di posisi RE dapat dihitung. Berdasarkan koefisien medan molekular, diperoleh :

$$H_M = n n_{RR} M_R(T) + m n_{TR} M_T(T) \quad (11)$$

Sedangkan perhitungan berdasarkan konstanta *spin coupling*, besar medan di RE akibat adanya interkasi antara RE - TM adalah :

$$H_{ex}^1 = S_T J_{RT} Z_1 / \hat{\mu}_B$$

Serta dengan mempertimbangkan interkasi RE - RE yang masih efektif, diperoleh :

$$H_{ex}^2 = [(g_j - 1) \{J(J+1)\}^{1/2} J_{RR} Z_3] / \hat{\mu}_B$$

Sehingga besar medan molekular dihitung berdasarkan *spin coupling* adalah :

$$H_M' = [2(g_j - 1)/g_j][H_{ex}^1 + H_{ex}^2] \quad (12)$$

Dengan membandingkan hasil perhitungan pada persamaan (11) dan (12) maka dapat diketahui konsistensi dari dua model pendekatan dalam pembahasan magnetisasi sebagai efek perubahan temperatur.

METODA PERHITUNGAN

Seperti telah disinggung sebelumnya, bahwa perhitungan dilakukan sepenuhnya dengan menggunakan sistem komputasi yang telah diaplikasikan dalam paket program *MATHEMA-TICA* [1] yang *running* pada power *Machintosh 8100/100*. Menggunakan paket ini langkah-langkah perhitungan menjadi sangat sederhana.

Persamaan (1)-(2) dan (4)-(5) adalah pasangan persamaan yang bersifat *transcendental*. Konstanta medan molekular pada prinsipnya dapat ditentukan dengan melakukan pencocokan (*fitting*) hasil perhitungan dan pengukuran. Namun demikian mengingat tujuan utama pembahasan kali ini adalah menghitung koefisien medan molekular bahan $RE_n TM_m$, maka data hasil pengukuran diadopsi berdasarkan data pada referensi [2,3 dan 5].

Sebagai langkah awal perhitungan dilakukan untuk kasus yang sederhana, yakni untuk ion tanah jarang yang tidak bersifat magnet, YFe_3 . Disini koefisien medan molekular yang perlu dihitung adalah n_{TT} berdasarkan interaksi Fe - Fe di dalam sub-kisi ion logam transisi. Perhitungan yang sama dilakukan untuk bahan bersifat feromagnet seperti $SmFe_3$, serta bahan-bahan lain yang bersifat ferimagnet yakni yang mengandung atom tanah jarang berat.

Algoritma perhitungan selengkapnya adalah sebagai berikut :

1. Sebagai langkah awal dihitung besaran konversi d berdasarkan data komposisi bahan sesuai pers. (3).
2. Tentukan momen tiap-tiap sub-kisi $M_R(0) = g_j J_R$ dan $M_T(0)$ dihitung dari persamaan (6) pada temperatur $0^\circ K$, yang diperoleh dari ekstrapolasi.
3. Tentukan harga awal koefisien-koefisien n_{TT} , n_{RT} dan n_{RR} , besar n_{TT} biasanya diestimasi dari T_c . Asumsi lain adalah dengan menganggap n_{TT} lebih besar dari n_{RT} maupun n_{RR} (paling lemah). Harga $n_{RT} > 0$ untuk unsur tanah jarang ringan dan $n_{RT} < 0$ untuk unsur tanah jarang berat. Proses iterasi dimulai dengan mengambil $M_T(T_1) = M_T(0)$ dan $M_R(T_1) = M_R(0)$ menggunakan persamaan (1),(2),(4) dan (5). Demikian pula untuk T_2 ($T_1 + \Delta T$) yakni dengan mengambil $M_T(T_2) = M_T(T_1)$ dan $M_R(T_2) = M_R(T_1)$ dan selanjutnya, namun dengan menggunakan program dalam paket *MATHEMA-TICA* [1], perhitungan dapat dilakukan secara simultan.
4. Dalam iterasi yang dilakukan, ΔT diambil untuk harga yang tidak begitu kecil sehingga data yang diproses tidak sangat besar untuk mencapai nilai T yang dikehendaki.

Dalam perhitungan yang dilakukan, kondisi batas yang digunakan adalah :

$$M_{TOT}(T) = |n M_{R(T)} \pm m M_T(T)| \quad (13)$$

Dengan (+) menyatakan momen *spin* magnet paralel, (-) menyatakan momen *spin* magnet antiparalel.

Untuk mengetahui derajat kecocokan antara hasil perhitungan dengan observasi, yang menandai bahwa harga koefisien-koefisien n_{TT} , n_{RT} dan n_{RR} telah sesuai, maka persen deviasi dihitung dari persamaan :

$$R = \frac{100 \sum_i |M_{\text{exp}}(T_i) - M_{\text{TOT}}(T_i)|}{\sum_i M_{\text{exp}}(T_i)} \quad (14)$$

Berdasarkan koefisien medan molekular yang diperoleh, maka temperatur transisi Tc dapat diperkirakan dari persamaan (9), demikian pula besar medan molekular di posisi ion tanah jarang RE sesuai persamaan (11) dan (12).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, untuk melihat apakah algoritma yang telah disusun dapat digunakan untuk perhitungan koefisien medan molekular, untuk itu data-data pada referensi [2] dan [3] telah digunakan sebagai masukkan dalam perhitungan.

Hasil perhitungan dengan algoritma yang telah disusun dapat dilihat dalam Tabel 1.

Kurva magnetisasi bahan YFe₃ hasil perhitungan menggunakan algoritma yang telah dijelaskan di atas dapat dilihat pada Gambar 1. a. Magnetisasi hanya berasal dari sub-kisi Fe, mengingat atom Y yang tidak bersifat magnet. Sehingga nilai n_{RE-RE} dan n_{RT} dianggap nol. Dibandingkan dengan hasil perhitungan sebelumnya hal ini sangat bersesuaian satu sama lain, lihat Gambar 2. a.

Metoda perhitungan yang dilakukan juga untuk sistem feromagnet SmFe₃. Untuk kasus ini kedua nilai n_{RR} dan n_{RT} bernilai positif. Hasil perhitungan dapat dilihat pada gambar 1b. Disini terlihat bahwa kurva magnetisasi untuk masing-masing sub-kisi dapat dipisahkan satu sama lain. Magnetisasi total dari sub-kisi Sm dan Fe hasil perhitungan terlihat sangat bersesuaian dengan hasil pengukuran, perhitungan yang dilakukan juga nampak sesuai dengan hasil yang

diperoleh sebelumnya, lihat Gambar 2b.

Untuk sistem yang lebih kompleks, metoda perhitungan yang sama juga telah diterapkan untuk ferimagnet, yakni bahan dengan unsur tanah jarang berat seperti HoFe₃ dan ErFe₃. Dalam sistem ferrimagnet ini *spin* momen magnet tanah jarang dan Fe tersusun secara antiparalel, namun dengan besar yang berbeda. Hasil perhitungan untuk HoFe₃ dan ErFe₃ masing-masing dapat dilihat dalam Gambar 1c dan 1d. Sedangkan hasil perhitungan yang telah dilakukan sebelumnya ditunjukkan oleh Gambar 2c dan 2d. Pada sistem ferimagnet ini nampak jelas adanya temperatur kompensasi.

T_{comp} , yakni temperatur dimana total momen sub-kisi RE dan TM sama dengan nol atau $M_{\text{TOT}}(T) = 0$. Dalam kasus ini penurunan momen magnet dari sub-kisi tanah jarang jauh lebih cepat dibandingkan momen magnet sub-kisi logam transisi terhadap temperatur. Hal ini disebabkan *magnetic exchange interactions* antara RE-RE sangat lemah, melalui elektron-elektron konduksi [4].

Selain sistem 1:3 di atas, algoritma yang disusun telah juga diuji cobakan untuk sistem 2:17. Dalam perhitungan ini data masukkan yang digunakan diambil dari *Li Huai-San et.all* [3] dan *Kirchmayr et. all* [5]. Perhitungan dilakukan untuk sistem yang mengandung unsur tanah jarang ringan maupun berat. Hasil perhitungan berdasarkan algoritma yang telah disusun terlihat dalam Gambar 3a-3f. Sedangkan hasil perhitungan dalam referensi ditampilkan dalam Gambar 4a-4d. Kedua hasil nampak bersesuaian satu sama lain. Ini membuktikan bahwa algoritma yang disusun juga berlaku untuk sistem 2:17 ini. Satu hal yang perlu dicatat di dalam sistem 2:17 ini, untuk sistem dengan atom tanah jarang berat ternyata walaupun momen spin anti paralel namun tidak terdapat T_{comp} . Hal ini diperkirakan karena magnetisasi dari sub-kisi logam transisi lebih dominan.

KESIMPULAN

Uji coba sistem algoritma perhitungan koefisien medan molekular berdasarkan metoda sub-kisi tanah jarang (RE) dan sub-kisi logam transisi (TM) dalam bahan

Tabel 1. Koefisien medan molekular, koefisien interaksi energi dan temperatur transisi hasil perhitungan paduan RE_nTM_m

Bahan	n_{TM-TM}	n_{RE-RE}	n_{RE-TM}	a_{TM-TM} (10 ⁻²² J)	a_{RE-RE} (10 ⁻²² J)	a_{RE-TM} (10 ⁻²² J)	Tc ^{cal} (K)
YFe ₃	10700	-	-	117	-	-	565
SmFe ₃	14500	-	11200	139	-	24	692
HoFe ₃	8170	177	-980	112	14	32	587
ErFe ₃	7760	96	-842	113	6	26	575
Nd ₂ Co ₁₇	20302	13700	13702	196	53	84	1133
Dy ₂ Co ₁₇	17071	840	-680	240	29	15	1166
Er ₂ Co ₁₇	17030	674	-180	241	19	4	1166
Tb ₂ Co ₁₇	17000	858	-1010	238	25	20	1159
Gd ₂ Co ₁₇	17318	1580	-1970	259	30	33	1274
Y ₂ Co ₁₇	14900	-	-	-	-	-	-

$RE_n TM_m$ menggunakan program *MATHEMATICA* yang *running* pada *power Machintosh 8100/100* telah berhasil dengan baik. Validasi sistem perhitungan dilakukan menggunakan data-data yang telah diperoleh peneliti sebelumnya. Kesuaian hasil perhitungan menggunakan algoritma ini dan hasil sebelumnya, menunjukkan bahwa metoda perhitungan yang dilakukan telah memenuhi kondisi yang dipersyaratkan. Metoda analisis dengan pendekatan teori medan rata-rata (*mean-field theory*) merupakan suatu langkah awal dalam memahami mekanisme interaksi magnet di dalam bahan, terutama untuk sistem-sistem kristal yang sangat rumit. Berdasarkan nilai besaran koefisien medan molekular n_{TT} , n_{RT} dan n_{RR} , n_{TT} , maka mekanisme *exchange coupling* yang terbentuk antara atom-atom tanah jarang dan atom-atom logam transisi dan ditentukan secara kualitatif. Lebih jauh lagi, mengingat *spin* magnet ion dapat berinteraksi dengan neutron, maka dasar – dasar algoritma yang telah dikembangkan diperkirakan dapat juga digunakan dalam menganalisis sistem data yang diukur menggunakan metoda difraksi neutron. Pengembangan dalam hal ini sudah juga telah direncanakan.

DAFTAR ACUAN

- [1]. STEPHEN WOLFRAM, *Mathematica, A System for Doing Mathematics by Computer, 2nd Edition*, Wesley, (1991).
- [2]. J. F. HERBST AND J. J. CROAT, *J. Appl. Phys.* **53** (6), (1982).
- [3]. LI HUAI-SHAN, ZHANG ZHOUNG-WU, DANG MEI-ZEN AND LIU YING-LIE, *J. Magn. Magn. Mat.* **75**, (1988), 159-164.
- [4]. K. H. J. BUSCHOW, *Rep. Prog. Phys.* **54**, (1991), 1123-1213.
- [5]. H. R. KIRCHMAYR AND C. A. POLDY, *J. Magn. Magn. Mat.* **8**, (1988), 1-42.