

**Analisis simultan pola-pola difraksi sinar-x dan difraksi neutron
pada material serbuk tbfesn_6 menggunakan metode Rietveld
Gsas**

Fitri Wijayanti

M. 0203029

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang Masalah

Secara intrinsik, masalah sulit dalam analisis struktur kristal adalah menentukan sistem kristal dan grup ruang yang diadopsi, posisi atom di dalam sel satuan suatu material kristal serta konstanta kisi. Hal ini biasanya dilakukan menggunakan metode difraksi sinar-X dan neutron. Akan tetapi, kadang – kadang atom – atom yang berbeda dan sangat berdekatan nomor atomnya memiliki kebolehjadian hamburan yang hampir sama apabila hanya dianalisis dengan satu jenis metode difraksi saja. Oleh karena itu, untuk mengatasi hal tersebut dapat digunakan analisis simultan metode difraksi sinar-X dan difraksi neutron, baik menggunakan neutron monokromatis maupun polikromatis (Young, 1993).

Untuk menganalisis pola difraksi yang puncak – puncaknya saling tumpang tindih, para ahli telah berusaha membuat metode analisis berbasis komputer. Salah satu metode yang banyak dipakai saat ini adalah metode Rietveld yang diciptakan oleh H. M. Rietveld tahun 1967. Metode Rietveld ini mula – mula digunakan untuk menganalisis pola difraksi neutron dengan sampel kristal

tunggal, tetapi saat ini telah dimodifikasi sehingga dapat digunakan untuk menganalisis pola difraksi sinar-X maupun neutron untuk sampel serbuk maupun kristal tunggal.

Perangkat lunak metode Rietveld seperti *General Structure Analysis System* (GSAS) (von Dreele dan Larson, 2004), FullProf (Carvajal, 1984) dan Rietan (Izumi, 1990) dapat diperoleh secara cuma – cuma melalui internet. Semua perangkat lunak tersebut dapat dioperasikan pada *personal computer* (PC) menggunakan sistem operasi *Disk Operating System* (DOS) atau *Unix*. Dalam penelitian ini digunakan perangkat lunak GSAS untuk menganalisis pola difraksi serbuk sinar-X dan neutron metode *time of flight* (TOF) pada material magnetik TbFe_6Sn_6 ,

Campuran logam tanah jarang (*R*) dengan logam transisi (*T*) merupakan bidang penelitian material magnetik yang banyak menarik perhatian. Perkembangan dan penemuan berbagai paduan logam tanah jarang dengan logam transisi akan semakin menambah referensi tentang material magnetik permanen yang mempunyai sifat magnetik lebih baik.

Suharyana (2000) menyelidiki sifat-sifat magnetik senyawa $R\text{Fe}_6\text{Sn}_6$ ($R = \text{Y, Gd} - \text{Lu}$) dan menyatakan bahwa senyawa tersebut bersifat antiferomagnetik di bawah temperatur Néel sekitar 578 K dan tidak bergantung pada jenis unsur logam tanah jarang. Pada penelitian tersebut juga telah dilakukan penghalusan parameter konstanta kisi serta posisi atom senyawa TbFe_6Sn_6 berdasarkan analisis difraksi sinar-X dan difraksi neutron serbuk TOF pada temperatur 593 K dan 30

K. Oleh karena penghalusan yang dilakukan tidak secara simultan maka penelitian tersebut menghabiskan banyak waktu.

Analisis secara simultan difraksi sinar-X pada temperatur 300 K dan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 593 K dan 30 K senyawa TbFe_6Sn_6 tidak dilakukan oleh Suharyana. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan analisis simultan pola difraksi serbuk sinar-X dan neutron material antiferomagnetik TbFe_6Sn_6 . Dari hasil analisis ini diperoleh parameter konstanta kisi dan posisi atom dalam sel satuan. Dengan kata lain, penelitian ini lebih baik kualitasnya jika dibandingkan dengan penelitian sejenis yang telah dilakukan sebelumnya oleh Suharyana.

I.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah di atas, dapat dirumuskan masalah sebagai berikut:

1. bagaimanakah cara melakukan analisis simultan pola difraksi sinar-X dan neutron menggunakan perangkat lunak Rietveld GSAS.
2. berapa nilai hasil penghalusan parameter kristal TbFe_6Sn_6 berdasarkan analisis secara simultan pola difraksi sinar-X dan difraksi neutron.

I.3 Batasan Masalah

Permasalahan pada tugas akhir ini hanya dibatasi pada analisis secara simultan difraksi sinar-X pada temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF

neutron pada temperatur 593 K dan 30 K senyawa TbFe_6Sn_6 menggunakan perangkat lunak GSAS.

I.4 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan konstanta kisi, posisi atom – atom dalam sel satuan serta nilai momen magnetik atom Fe pada senyawa TbFe_6Sn_6 menggunakan metode Rietveld dengan perangkat lunak GSAS.

I.5 Manfaat Penelitian

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat antara lain

1. Untuk menunjukkan bahwa pola difraksi sinar-X dengan difraksi serbuk TOF neutron dapat dianalisis secara simultan menggunakan metode Rietveld dengan perangkat lunak GSAS.
2. Untuk memberikan metode alternatif dalam menganalisis pola difraksi sinar-X (XRD) yang dihasilkan oleh difraktometer Shimadzu 6000 yang berada di Sub Lab. Fisika Lab. Pusat MIPA UNS.
3. Sebagai pembelajaran tentang topik material magnetik yang terkait dalam mata kuliah Zat Padat.
4. Sebagai acuan penelitian lebih lanjut.

I.6 Sistematika Penulisan

Laporan skripsi ini disusun dengan sistematika sebagai berikut:

BAB I Pendahuluan

BAB II Kajian Pustaka

BAB III Metodologi Penelitian

BAB IV Hasil Penelitian dan Pembahasan

BAB V Penutup

Pada bab I dijelaskan mengenai latar belakang penelitian, perumusan serta batasan masalah, tujuan dan manfaat penelitian serta sistematika penulisan skripsi. Bab II berisi tentang studi kepustakaan yang meliputi kristalografi, difraksi serbuk sinar-X, difraksi serbuk TOF neutron, logam transisi dan tanah jarang serta metode Rietveld. Sedangkan bab III berisi metode penelitian yang meliputi data penelitian, alat dan bahan yang diperlukan serta langkah – langkah dalam penelitian. Bab IV dipaparkan tentang waktu, tempat dan pelaksanaan penelitian serta hasil penelitian yang dibahas dengan acuan dasar teori yang telah dipelajari. Bab V berisi simpulan dari pembahasan di bab sebelumnya dan saran-saran untuk pengembangan lebih lanjut dari skripsi ini.

BAB II

KAJIAN PUSTAKA

II.1 Kristalografi

II.1.1 Kisi

Kisi kristal atau sering hanya disebut kisi merupakan kumpulan titik – titik yang tersusun secara periodik dengan pola tertentu dalam suatu ruang. Satu titik dengan titik yang lain dihubungkan dengan operasi rotasi, translasi, refleksi dan

atau gabungan dari ketiganya. Salah satu sifat kisi adalah invarian, apabila sebuah titik dioperasikan berkali – kali harus dapat kembali ke posisi semula. Kisi dibagi menjadi dua yaitu kisi Bravais dan non-Bravais. Dalam kisi Bravais semua titik kisinya ekuivalen sedangkan pada kisi non-Bravais beberapa titik kisi yang tidak ekuivalen (Omar, 1975).

II.1.2 Basis

Atom – atom pada titik – titik kisi disebut basis. Titik – titik kisi dapat dinyatakan dengan vektor posisi \vec{R} , yang dalam sistem koordinat Cartesian 3 dimensi dapat dituliskan dalam bentuk persamaan

$$\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (2.1)$$

dengan \vec{a} , \vec{b} , dan \vec{c} disebut vektor basis sedangkan n_1 , n_2 , dan n_3 adalah bilangan bulat. Pemilihan vektor basis tidaklah tunggal (*unique*) tetapi bisa dipilih menurut kesukaan atau kemudahan (Omar, 1975).

II.1.3 Kristal

6

Bila pada titik – titik kisi non-Bravais diletakkan atom – atom, maka terbentuklah kristal. Dengan demikian

Kisi + Basis = Kristal

(Kittel, 1996).

II.2 Sel Satuan

II.2.1 Sel Satuan Primitif

Sel primitif hanya memiliki satu titik kisi merupakan daerah atau ruang yang ketika ditranslasikan melalui semua vektor maka kisi Bravais akan menempati ruangnya tanpa *overlapping*. Sel ini mempunyai volume yang paling kecil serta kesimetriannya diabaikan.

Vektor translasi primitif \vec{T} digunakan untuk mendefinisikan vektor translasi kristal dan sel kisi primitif. Dengan demikian sebuah kisi primitif dapat dituliskan dengan vektor translasi \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , dan \vec{a}_3 dengan persamaan

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

dengan n_1 , n_2 , and n_3 adalah bilangan bulat. Dengan cara seperti ini sel primitif didefinisikan sebagai ruang yang dibatasi oleh sumbu vektor primitif \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , dan \vec{a}_3 dan memiliki volume sebesar

$$V_c = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \quad (2.3)$$

(Ashcroft dan Mermin, 1976).

II.2.2 Sel Satuan Konvensional

Setiap struktur kristal memiliki sel satuan konvensional atau sering dinamakan sel satuan yang biasanya dipilih agar kisi yang dihasilkan paling simetri. Sel satuan konvensional suatu kristal adalah daerah atau ruang yang ketika ditranslasikan melalui semua vektor kisi Bravais akan menempati ruangnya kembali tanpa tumpang tindih. Sel satuan konvensional mempunyai volume yang

besarnya merupakan kelipatan bilangan bulat dari volume sel primitif sehingga digolongkan sebagai sel satuan non-primitif (Ashcroft dan Mermin, 1976).

II.3 Sistem Kristal

Sistem kristal adalah sekumpulan struktur kristal yang bersesuaian dengan sistem sumbu yang digunakan untuk menggambarkan kisinya. Masing – masing struktur kristal terdiri dari rangkaian tiga sumbu dalam susunan geometri yang khas. Ada tujuh sistem kristal yang khas. Sistem kubus merupakan sistem kristal yang paling sederhana dan paling simetri, mempunyai simetri yang ketiga sumbunya saling tegak lurus dan panjangnya sama. Enam sistem kristal yang lain adalah [heksagonal](#), [tetragonal](#), [rhombohedral](#) (trigonal), [orthorhombik](#), [monoklinik](#) dan [triklinik](#).

II.4 Kisi Bravais

Ketika sistem kristal dikombinasikan dengan bermacam – macam pusat kisi yang memungkinkan, maka akan terbentuk kisi Bravais. Kisi Bravais menggambarkan susunan geometri dari titik – titik kisi dan simetri kristal. Dalam sistem tiga dimensi, terdapat 14 kisi Bravais yang diperoleh dengan mengkombinasikan tujuh sistem kristal dengan letak pusat kisi. Pusat – pusat kisi tersebut adalah (Suryanarayana, 1998):

1. Pusat primitif (P): titik kisi hanya terdapat pada pojok – pojok sel.
2. Pusat badan (I): ada satu tambahan titik kisi pada pusat sel.

3. Pusat muka (F): ada satu tambahan titik kisi pada pusat tiap – tiap muka sel.
4. Terpusat pada muka tunggal (pusat A, B, atau C): ada satu tambahan titik kisi pada pusat salah satu muka sel.
5. R hanya untuk sistem rhombohedral.

Daftar lengkap kisi Bravais pada sistem kristal ditunjukkan pada Tabel 2.1 di bawah ini.

II.5 Grup titik

Jenis – jenis operasi geometri sistem 2 dimensi adalah

- a. Rotasi sebesar $2\pi/n$ di sekitar sumbu simetri. Sumbu ini disebut sumbu rotasi lipat $-n$. Kisi Bravais hanya mempunyai sumbu lipat 2, 3, 4 dan 6.
- b. Rotasi-refleksi, kombinasi rotasi sebesar $2\pi/n$ dengan refleksi pada bidang yang tegak lurus dengan sumbu. Sumbu ini disebut sumbu rotasi-refleksi lipat $-n$.
- c. Rotasi-inversi, kombinasi rotasi sebesar $2\pi/n$ dengan inversi pada sebuah titik pada sumbu rotasi. Sumbu ini disebut sumbu rotasi-inversi lipat $-n$.
- d. Refleksi, yang mencerminkan setiap titik melalui sebuah bidang. Bidang ini sebagai bidang cermin.
- e. Inversi, yang membalik struktur melalui titik pusat. Operasi inversi mempunyai 1 titik yang tetap.

Grup titik adalah gabungan dari semua operasi simetri yang meninggalkan 1 titik yang tidak berpindah. Jumlah total grup titik seluruh sistem kristal adalah

32 buah, sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 2.1 di bawah ini (Ashcroft dan Mermin, 1976).

II.6 Grup Ruang

Grup ruang diperoleh dari perluasan struktur kristal yang diperoleh dari operasi simetri terhadap operasi grup titik. Operasi ini meliputi: (i) *screw axes*, yang merotasikan sebuah titik mengelilingi sebuah sumbu sambil ditranslasikan parallel terhadap sumbu; (ii) *glide planes*, yang mencerminkan sebuah bidang kemudian mentranslasikannya sejajar terhadap bidang; dan (iii) gabungan antara *screw axes* dan *glide planes*. Keseluruhan operasi tersebut menghasilkan 230 grup ruang. Daftar lengkap semua grup ruang dapat dilihat pada *The International Tables for Crystallography* volume 2 (1972).

Daftar lengkap jumlah kisi Bravais, banyaknya grup titik serta grup ruang yang mungkin ada pada sistem kristal ditunjukkan pada Tabel 2.1 di bawah ini.

Tabel 2.1. Tujuh sistem kristal, grup titik, kisi Bravais, dan grup ruang
(http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_system)

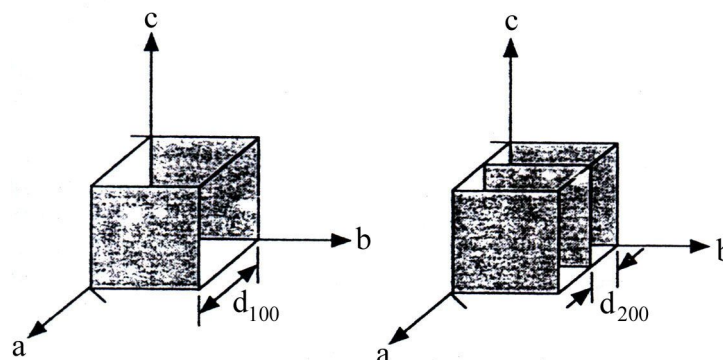
Sistem Kristal	Jumlah <u>Grup Titik</u>	Jumlah <u>Kisi</u> Bravais	Jumlah <u>Grup Ruang</u>
Triklinik	2	1	2
Monoklinik	3	2	13
Orthorhombik	3	4	59
Tetragonal	7	2	68
Rhombohedral (Trigonal)	5	1	25
Heksagonal	7	1	27
Kubus	5	3	36

Total	32	14	230
--------------	----	----	-----

II.7 Bidang Kristal dan Indeks Miller

Orientasi bidang – bidang pada suatu kristal dinyatakan dengan indeks Miller, yang ditentukan sebagai berikut. Pertama-tama menentukan perpotongan bidang dengan sumbu a , b , dan c . Misalkan perpotongan bidang dengan masing-masing sumbu adalah x , y , dan z , dimana $x = pa$, $y = qb$ dan $z = rc$. Notasi indeks Miller adalah $(h\ k\ l)$ dengan $h = 1/p$, $k = 1/q$ dan $l = 1/r$. Indeks Miller hkl harus merupakan bilangan bulat dengan cara mengalikan masing – masing angka dengan nilai persekutuanannya.

Notasi jarak antar bidang kristal dengan indeks hkl adalah d_{hkl} . Rumus untuk menghitung d_{hkl} tergantung pada struktur kristalnya. Struktur kristal yang sumbu – sumbunya saling tegak lurus mempunyai d_{hkl} yang dapat dituliskan dalam persamaan (2.4).



(a)

(b)

Gambar 2.1. Jarak antar bidang d_{hkl} (Suryanarayana, 1998)

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{y^2} + \frac{1}{z^2}\right)^{1/2}} \quad (2.4)$$

karena $x = pa = \frac{na}{h}$; $y = qb = \frac{nb}{k}$; $z = rc = \frac{nc}{l}$ maka persamaan 2.4 dapat

diubah menjadi

$$d_{hkl} = \frac{n}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^{1/2}} \quad (2.5)$$

dimana n adalah jarak antar bidang ke- n (Omar, 1975).

II.8 Difraksi Sinar-X

Sinar-X termasuk gelombang elektromagnetik dengan energi foton antara 100 eV – 100 keV. Berdasarkan teori gelombang elektromagnetik diketahui bahwa sebuah partikel bermuatan listrik yang dipercepat atau diperlambat akan memancarkan energi. Dengan demikian apabila elektron dari katoda bergerak dipercepat kemudian ditumbukkan ke material target anoda maka sebagian energi total elektron akan hilang dan berubah menjadi radiasi elektromagnetik. Radiasi ini dinamakan radiasi perlambatan atau lebih dikenal dengan nama *bremsstrahlung* dan memiliki spektrum panjang gelombang semambung (*continuum*).

Sinar-X dengan spektrum cemiri terjadi ketika elektron dari katoda menumbuk elektron orbit K atom anoda sehingga terpental dan keluar dari orbit

atom. Kekosongan elektron di kulit K segera diisi oleh elektron orbit kulit L. Kelebihan energi elektron transisi dikonversi menjadi radiasi sinar-X karakteristik. Oleh karena kulit K terdiri atas 2 elektron orbit, maka akan ada 2 buah sinar-X karakteristik yang terjadi, masing-masing dinamakan sinar-X K_α dan sinar-X K_β . Panjang gelombang sinar-X karakteristik tergantung pada jenis unsur target anoda yang dipakai pada difraktometer. Sebagai contoh, anoda Cu memancarkan sinar-X K_α dengan panjang gelombang $1,5405 \text{ \AA}$ dan K_β sebesar $1,5443 \text{ \AA}$.

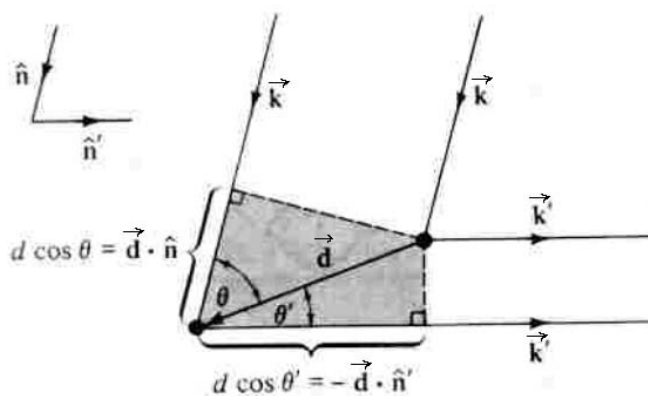
II.8.1 Hukum Bragg

Distribusi sinar-X yang terhambur oleh susunan ion yang periodik dan berulang dalam suatu kristal, telah ditunjukkan oleh Bragg dan Von Laue. Pada kondisi Bragg, untuk sinar-X yang berinterferensi konstruktif, selisih jejak sinar ini harus kelipatan bilangan bulat, sesuai dengan persamaan berikut,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.6)$$

dengan n adalah bilangan integer, d merupakan jarak antar bidang, θ adalah sudut antara sinar datang dengan bidang kristal, dan λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan.

Hukum Bragg tersebut pada awalnya ditemukan dari eksperimen Laue. Sinar-X yang terhambur dari dua titik yang terpisah pada jarak d digambarkan sebagai berikut;



Gambar 2.2. Difraksi pendekatan Laue (Ashcroft dan Mermin, 1976)

Ditunjukkan pada gambar 2.2 di atas, sinar-X datang sepanjang arah \hat{n} dan vektor gelombang $\vec{k}=2\pi \hat{n} / \lambda$. Sinar tersebut terhambur dalam arah \hat{n}' dan vektor gelombang $\vec{k}'=2\pi \hat{n}' / \lambda$. Selisih jejak sinar – sinar yang terhambur adalah kelipatan bilangan bulat λ . Dari gambar 2.2 dapat dilihat bahwa selisih ini adalah sebesar

$$d \cos\theta + d \cos\theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') \quad (2.7)$$

Kondisi untuk interferensi konstruktif adalah

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = n\lambda \quad (2.8)$$

dengan n adalah bilangan bulat. Jika persamaan (2.8), kedua sukunya dikalikan

dengan $\frac{2\pi}{\lambda}$ maka akan menjadi

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi n \quad (2.9)$$

Apabila tidak hanya ada dua sinar yang terhambur tetapi banyak, maka semua sinar yang terhambur dan berinterferensi secara konstruktif memenuhi persamaan berikut,

$$\vec{R} \cdot (\hat{k} - \hat{k}') = 2\pi n \quad (2.10)$$

untuk semua nilai \vec{d} yang berhubungan dengan vektor kisi Bravais \vec{R} . Persamaan tersebut dapat ditulis dalam bentuk lain yaitu

$$e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} = 1 \quad (2.11)$$

untuk semua vektor kisi Bravais \vec{R}

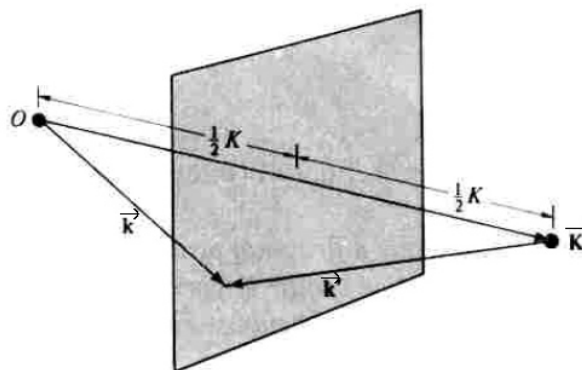
Pada kondisi Laue, interferensi konstruktif akan terjadi bila perubahan vektor gelombang, $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}$ dimana \vec{K} adalah vektor kisi resiprokal. Karena kisi resiprokal adalah kisi Bravais, maka jika $\vec{k}' - \vec{k}$ adalah vektor kisi resiprokal maka akan sama dengan $\vec{k} - \vec{k}'$. Besarnya \vec{k} dan \vec{k}' mempunyai amplitudo yang sama sehingga

$$k = |\vec{k} - \vec{K}| \quad (2.12)$$

Apabila kedua suku pada persamaan (2.12) dikuadratkan maka

$$\vec{k} \cdot \hat{K} = \frac{1}{2} K \quad (2.13)$$

Persamaan di atas adalah komponen vektor gelombang datang di sepanjang vektor kisi resiprokal dan mempunyai panjang setengah K.

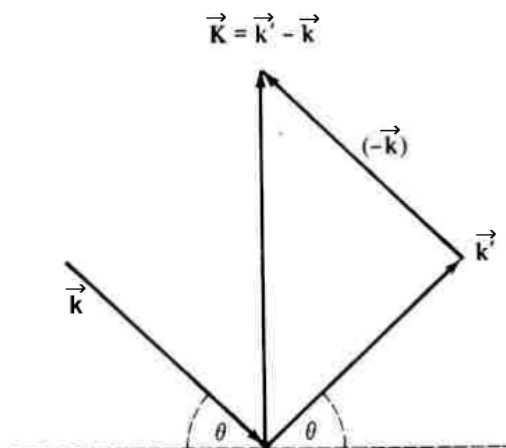


Gambar 2.3. Difraksi sinar-X pada kondisi Laue

(Ashcroft dan Mermin, 1976)

Oleh karena itu, sebuah vektor gelombang datang akan memenuhi kondisi Laue jika dan hanya jika ujung vektor terletak dalam bidang yang tegak lurus perpotongan garis dalam ruang k terhadap titik kisi resiprokal seperti ditunjukkan dalam gambar 2.3. Bidang ruang k ini disebut bidang Bragg.

Oleh karena gelombang yang datang dan yang terhambur mempunyai panjang gelombang yang sama serta \vec{k} dan \vec{k}' mempunyai amplitudo yang sama, maka dapat diilustrasikan seperti gambar 2.4. Vektor gelombang \vec{k} dan \vec{k}' mempunyai sudut terhadap bidang yang tegak lurus dengan \vec{K} yang sama, yaitu θ . Hamburan ini dapat dipandang sebagai refleksi Bragg, dengan sudut Bragg θ .



**Gambar 2.4. Ekuivalensi difraksi pendekatan Bragg dan Laue
(Ashcroft dan Mermin, 1976)**

Untuk bidang – bidang kisi yang terpisah pada jarak d , terdapat vektor – vektor kisi resiprokal yang tegak lurus terhadap bidang tersebut dan mempunyai jarak terpendek $2\pi/d$. Begitu juga untuk beberapa vektor kisi resiprokal, ada sebuah himpunan bidang kisi yang terpisah pada jarak d , sehingga

$$K = \frac{2\pi n}{d} \quad (2.14)$$

Dari gambar 2.4 dapat dilihat $K = 2k \sin\theta$, sehingga persamaan (2.14) menjadi

$$k \sin\theta = \frac{\pi n}{d} \quad (2.15)$$

karena $k = 2\pi/\lambda$, maka persamaan (2.15) memenuhi kondisi Bragg dengan

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.16)$$

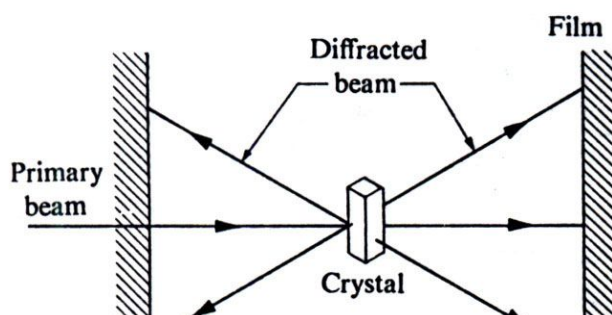
(Ashcroft dan Mermin, 1976).

II.8.2 Metode Difraksi Sinar-X

Ada beberapa metode dasar difraktometer sinar-X, yaitu (Omar, 1975)

1. Metode Laue

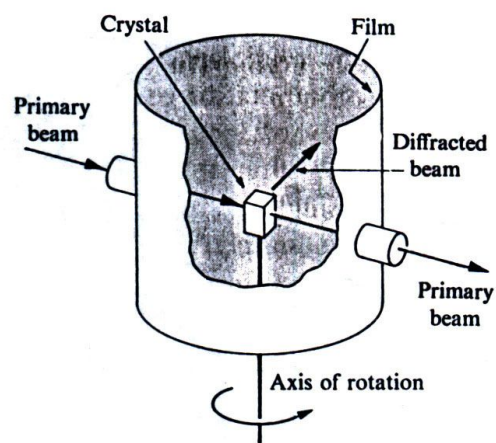
Metode Laue menggunakan sinar-X putih atau polikromatis dengan arah tetap. Biasanya metode ini digunakan untuk menentukan arah (orientasi) bidang kristal tunggal (*monocrystalline*). Gambar skema metode Laue ditunjukkan pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.5. Metode Laue (Omar, 1975)

2. Metode kristal berputar

Metode ini menggunakan sinar-X monokromatis, arah sudut datang divariasi, kristal diputar di sekitar sumbu yang tetap sehingga semua puncak Bragg terjadi selama rotasi dan direkam pada film. Metode ini biasa digunakan untuk kristal tunggal. Skema metode kristal berputar ditunjukkan pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.6. Metode kristal berputar (Omar, 1975)

3. Metode Debye-Scherrer atau serbuk kristal

Metode ini hampir sama dengan metode kristal berputar, akan tetapi ditambah dengan sumbu rotasi yang dapat divariasikan pada semua arah yang memungkinkan. Pada metode ini cuplikan berupa serbuk kristal.

II.8.3 Faktor Struktur Geometri

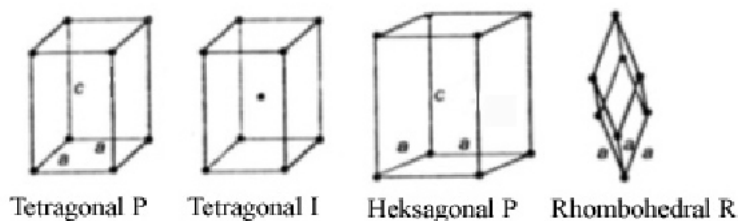
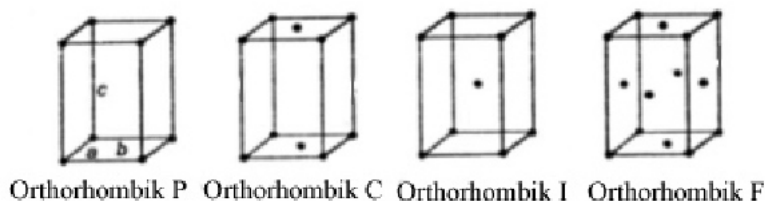
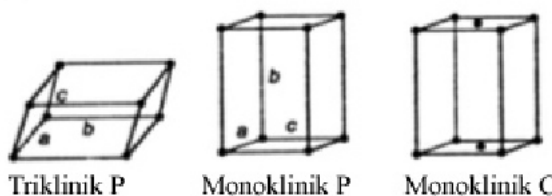
Jika puncak Bragg dikaitkan dengan perubahan vektor gelombang $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}$ maka selisih jejak antara sinar yang terhambur pada posisi \vec{d}_i dan \vec{d}_j akan menjadi $\vec{K} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)$ dan fasa dari dua sinar akan berbeda dengan faktor $e^{i\vec{K} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)}$. Oleh karena itu, fasa sinar yang terhambur pada $\vec{d}_1, \dots, \vec{d}_n$ adalah dalam rasio $e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_1}, \dots, e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_n}$. Sinar yang terhambur oleh keseluruhan sel primitif adalah jumlah dari masing-masing sinar dan mempunyai amplitudo yang mengandung faktor

$$S_K = \sum_{j=1}^n e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} \quad (2.17)$$

Besaran S_K dinamakan faktor struktur geometri yang menggambarkan keseluruhan interferensi gelombang terhambur oleh ion – ion yang identik dalam basis. Faktor struktur geometri dapat mengurangi intensitas puncak Bragg yang dikaitkan dengan vektor kisi resiprokal. Intensitas dari puncak Bragg sebanding dengan kuadrat amplitudo dari faktor struktur kristal $|S_K|^2$ (Ashcroft dan Mermin, 1976).

Tabel 2.2. Pembagian empat belas kisi Bravais serta kondisi interferensi yang konstruktif (Omar, 1975 dan Laue, 1972)

Sistem Kristal	Parameter Kisi	Kisi Bravais	Kondisi Interferensi Konstruktif
Kubus	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Sederhana (P)	Tidak ada batasan
		Pusat badan (I)	$h + k + l = 2n$
		Pusat muka (F)	h, k, l semua genap atau semua ganjil
Triklinik	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Sederhana (P)	Tidak ada batasan
Monoklinik	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Sederhana (P)	Tidak ada batasan
		Pusat alas (A, B atau C)	$k + l, h + l$ atau $h + k = 2n$
Trigonal (rhombohedral)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	Sederhana (R)	$\pm h + k + l = 3n$
Orthorhombik	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Sederhana (P)	Tidak ada batasan
		Pusat alas (A, B, C)	$k + l, h + l$ atau $h + k = 2n$
		Pusat muka (F)	h, k, l semua genap atau semua ganjil
		Pusat badan (I)	$h + k + l = 2n$
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Sederhana (P)	Tidak ada batasan
		Pusat badan (I)	$h + k + l = 2n$
Heksagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ $a = b \neq c$	Sederhana (P)	Tidak ada batasan



Gambar 2.7. Empat belas kisi Bravais (Suryanarayana, 1998)

II.8.4 Kisi Resiprokal

Kisi resiprokal merupakan kisi yang tegak lurus bidang d dan didefinisikan menggunakan vektor primitif (\vec{a}_1 , \vec{a}_2 , dan \vec{a}_3) dengan persamaan sebagai berikut:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.18)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.19)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.21)$$

II.9 Difraksi Neutron

Neutron tidak bermuatan listrik, bermassa hampir sama dengan massa proton, spin inti 1/2 dan mempunyai momen magnet. Dari persamaan de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{m_n v}$$

dengan h adalah konstanta Planck, m_n adalah massa neutron dan v

adalah kecepatan neutron, maka panjang gelombang neutron dapat dihitung. Pada temperatur 20°C neutron mempunyai energi sebesar 0,025 eV dan kecepatannya

2200 m/s sehingga panjang gelombangnya adalah $1,8 \text{ \AA}$. Seperti halnya pada difraksi sinar-X, panjang gelombang neutron termal tersebut mempunyai orde yang sama dengan orde diameter atom. Oleh karena itu, neutron termal dapat digunakan untuk mempelajari struktur kristal seperti halnya sinar-X (Prandl, 1978).

II.9.1 Mekanisme Difraksi Neutron

Pada difraksi neutron, seberkas neutron didifraksi oleh inti dan momen magnetik atom. Oleh karena itu, pola difraksi neutron terdiri atas puncak – puncak Bragg dan puncak magnetik jika atom tersebut bersifat fero-, feri- atau antiferomagnetik.

Interaksi neutron dengan materi yang mungkin terjadi adalah:

a. Hamburan neutron elastis

Hamburan neutron elastis memberikan dua tipe puncak difraksi. Tipe yang pertama, neutron dihamburkan oleh inti sehingga bersifat isotropik. Hamburan ini tidak tergantung pada sudut hamburan dan terjadi di atas temperatur orde magnetik sampel.

Tipe yang kedua, spektrum hamburan magnetik yang disebabkan adanya hamburan neutron oleh momen magnetik yang terlokalisasi dalam atom – atom penyusun material. Spektrum ini bersifat anisotropik dan juga tergantung pada temperatur (Jiles, 1991).

b. Hamburan neutron inkoheren

Inti atom dari isotop yang berbeda mempunyai besar hamburan yang berbeda – beda untuk posisi yang ekuivalen di dalam kristal.

Hamburan ini menghasilkan pola difraksi latar belakang (*background*) yang inkoheren atau *diffuse*. *Background* ini tidak hanya disebabkan oleh inkoherensi isotop tetapi juga inkoherensi spin. Pada atom yang mempunyai spin inti, besarnya hamburan tergantung pada orientasi antara spin inti dengan spin neutron yang nilainya berbeda dari atom ke atom (Prandl, 1978).

c. Hamburan neutron inelastis

Hamburan neutron inelastis merupakan hamburan koheren yang menghasilkan pola – pola difraksi dengan interferensi. Hamburan ini menjadi lebih besar ketika temperatur dinaikkan melebihi temperatur Curie (Jiles, 1991).

Difraksi neutron mempunyai beberapa keuntungan dibandingkan dengan difraksi sinar-X, antara lain:

- a. Atom ringan seperti hidrogen sangat bagus diteliti dengan difraksi neutron. Hal ini dikarenakan hidrogen hanya mengandung sedikit elektron untuk menghamburkan berkas sinar-X, sehingga akan kurang memberikan kontribusi dalam pola difraksi sinar-X yang terdifraksikan.
- b. Pola difraksi neutron dapat membedakan antara isotop atom yang berbeda, tetapi pola difraksi sinar-X tidak dapat.
- c. Difraksi neutron memberikan kontribusi yang penting dalam penelitian material magnetik.

Akan tetapi teknik difraksi neutron juga mempunyai kelemahan yaitu memerlukan sumber neutron yang mempunyai fluks yang besar sehingga membutuhkan biaya yang besar (Omar, 1975).

II.9.2 Difraksi Neutron dengan Metode *Time of Flight*

Metode TOF merupakan metode difraksi serbuk neutron menggunakan neutron polikromatis. Adapun keuntungan menggunakan metode difraksi serbuk TOF neutron dibandingkan dengan metode difraksi neutron monokromatis adalah probabilitas terjadinya hamburan semakin besar, yang tentu saja mempengaruhi banyaknya puncak yang muncul. Selain itu puncak difraksi pada sudut difraksi sangat kecil dapat dengan mudah teramati.

Metode difraksi serbuk TOF neutron menentukan waktu terbang (*time of flight*) t dari neutron yang berjalan dari sumber neutron ke sampel. Jika panjang jejak terbang (l) diketahui, maka dapat dihitung kecepatan neutron $v = \frac{l}{t}$, energi

kinetik $E = \frac{m_n v^2}{2}$ dan panjang gelombang $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}}$, dimana h adalah

konstanta Planck dan m_n adalah massa neutron. Jika detektor diletakkan pada sudut 2θ , maka d_{hkl} dapat dihitung dari persamaan Bragg (Kockelmann dan Nikolay, 2005).

II.9.3 Sumber Neutron *Spallation*

Sumber neutron *spallation* dihasilkan ketika sebuah partikel bermuatan listrik misalnya proton dengan energi tinggi yang keluar dari [synchrotron](#) ditembakkan pada sebuah atom logam berat, misalnya [tantalum](#), maka beberapa neutron akan dihasilkan dalam reaksi ini. Setiap proton yang menumbuk inti dapat

menghasilkan 20 sampai 30 neutron. Reaksi inti seperti ini disebut dengan *spallation* dan neutron yang dihasilkan mempunyai energi tinggi (<http://www.sns.gov>).

II.10 Metode Rietveld

Prinsip metode Rietveld adalah membandingkan intensitas difraksi yang dihitung secara teoritis berdasarkan sebuah model yang terdiri atas himpunan parameter kristal dan parameter difraktometer dengan data intensitas difraksi hasil pengamatan. Berdasarkan perbandingan ini, nilai parameter – parameter tersebut dihaluskan menggunakan metode kuadrat terkecil.

Analisis metode Rietveld akan menghasilkan sekumpulan parameter baru yang nilainya menurut sudut pandang statistik lebih baik dibandingkan dengan parameter kristal pada model awal. Parameter – parameter yang nilainya telah dihaluskan itu digunakan untuk menghitung intensitas difraksi secara teoritis dan dibandingkan lagi dengan data eksperimen. Proses penghalusan dilakukan terus menerus sampai diperoleh kesesuaian antara intensitas difraksi teoritis dengan intensitas difraksi data eksperimen (Young, 1993).

Parameter awal yang dimasukkan dalam metode Rietveld adalah data normal difraksi, parameter kisi (a , b , c) dan posisi atom (x , y , z) dalam sel satuan, dimana (75 – 80) % data awal harus benar serta grup ruang yang harus mutlak benar. Proses paling penting dan pokok pada analisis Rietveld GSAS adalah penghalusan parameter-parameter yang meliputi pergeseran titik nol, faktor skala

histogram, latar belakang (*background*), fungsi profil, konstanta kisi, posisi atom dan parameter tambahan lainnya.

Optimalisasi atau penghalusan parameter dilakukan dengan teknik iterasi. Dengan cara ini maka iterasi yang konvergen, menurut sudut pandang statistik akan memberikan model yang lebih optimal. Di akhir analisis, semua parameter yang dihaluskan haruslah konvergen secara simultan (Kisi, 1994).

II.10.1 Intensitas Total Difraksi Serbuk

Intensitas total profil yang ternormalisasi I_o , pada pola difraksi serbuk berasal dari refleksi dan hamburan latar. Intensitas ini pada metode difraksi neutron TOF digambarkan dalam persamaan

$$I_o = \frac{I'_o}{WI_i} \quad (2.22)$$

sedangkan persamaan intensitas untuk difraksi neutron dengan panjang gelombang konstan adalah

$$I_o = \frac{I'_o}{I_i} \quad (2.23)$$

dan

$$I_c = I_b + I_d + S_h \sum_p S_{ph} Y_{ph} \quad (2.24)$$

Suku – suku pada persamaan tersebut terdiri dari intensitas pengamatan I'_o dengan lebar *channel* W , intensitas sinar datang I_i , intensitas latar I_b , intensitas hamburan *diffuse* I_d , faktor skala histogram S_h , faktor skala fasa dalam masing-masing histogram Y_{ph} , dan kontribusi dari refleksi ke- h pada fasa ke- p adalah Y_{ph} .

II.10.2 Intensitas Fungsi Latar Belakang

Ada 7 fungsi latar yang tersedia pada GSAS dan masing - masing mempunyai maksimum 36 koefisien. Fungsi latar yang pertama adalah polinomial Chebyshev orde 1, yaitu

$$I_b = \sum_{j=1}^N B_j T'_{j-1} \quad (2.25)$$

dengan T'_{j-1} adalah koefisien polinomial Chebyshev dan nilai B_j dihasilkan saat penghalusan.

Fungsi latar yang kedua adalah deret cosinus, yaitu

$$I_b = B_j + \sum_{j=2}^N B_j \cos[P*(j-1)] \quad (2.26)$$

dengan koefisien P dalam satuan 2θ menunjukkan posisi detektor.

Fungsi latar yang ketiga adalah berdasarkan kontribusi dari hamburan *diffuse* termal, yaitu

$$I_b = \sum_{j=1}^N B_j \frac{Q^{2(j-1)}}{(j-1)!} \quad (2.27)$$

Fungsi latar yang keempat adalah berdasarkan kontribusi dari hamburan udara di sekitar sampel dan berkebalikan dengan fungsi yang ketiga, yaitu

$$I_b = \sum_{j=1}^N B_j \frac{(j-1)!}{Q^{2(j-1)}} \quad (2.28)$$

Fungsi latar yang kelima adalah gabungan dari fungsi ketiga dan keempat, yaitu

$$I_b = B_1 + \sum_{j=1}^N \left(B_{2j} \frac{Q^{2j}}{j!} + B_{2j+1} \frac{j!}{Q^{2j}} \right) \quad (2.29)$$

Fungsi latar yang keenam menggunakan formula interpolasi linear sederhana untuk latar, yaitu

$$I_b = B_j(T_{j+1} - T) + B_{j+1}(T - T_j) \text{ untuk } T_j \leq T \leq T_{j+1} \quad (2.30)$$

Fungsi latar yang ketujuh identik dengan fungsi yang keenam, hanya scan profil dipartisi menjadi bagian yang sama dalam $1/T$. Biasanya fungsi ini digunakan untuk daerah d -spacing kecil (von Dreele dan Larson, 2004).

II.10.3 Intensitas Bragg

Intensitas Y_{ph} puncak Bragg tergantung pada beberapa hal diantaranya faktor struktur dan jumlah fasa. Intensitas Bragg dapat dituliskan dalam persamaan sebagai berikut:

$$Y_{ph} = F_{ph}^2 H(T - T_{ph}) K_{ph} \quad (2.31)$$

dengan F_{ph} adalah faktor struktur, $H(T - T_{ph})$ adalah nilai fungsi puncak profil dan K_{ph} adalah faktor koreksi (von Dreele dan Larson, 2004).

II.10.4 Fungsi Profil Puncak Difraksi

Ada beberapa fungsi bentuk puncak yang biasa digunakan dalam penghalusan dengan metode Rietveld, yaitu Gaussian, Lorentzian, Pseudo-Voigt, Voigt dan *Double Exponential*. Untuk profil difraksi sinar-X sering digunakan fungsi Pseudo-Voigt (P) yang merupakan kombinasi linier fungsi Gaussian (G) dan Lorentzian (L) yang dapat dituliskan dalam persamaan berikut.

$$P(t) = \eta L(t, \Gamma) + (1 - \eta) G(t, \Gamma) \quad (2.32)$$

dengan $G(t, \Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-(t - \Gamma)^2 / 2\sigma^2\right]$

$$L(t, \Gamma) = \frac{\Gamma}{2\pi \left[t^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 \right]}$$

Faktor campuran (η) diberikan sebagai fungsi FWHM total (Γ) dan koefisien Lorentzian (γ)

$$\eta = 1,36603(\gamma / \Gamma) - 0,47719(\gamma / \Gamma)^2 + 0,11116(\gamma / \Gamma)^3$$

dengan Γ adalah fungsi FWHM Gaussian (Γ_g) dan γ sehingga

$$\Gamma = \sqrt[5]{\Gamma_g^5 + 2,69269\Gamma_g^4\gamma + 2,42843\Gamma_g^3\gamma^2 + 4,47163\Gamma_g^2\gamma^3 + 0,078421\Gamma_g\gamma^4 + \gamma^5}$$

dan FWHM Gaussian adalah

$$\Gamma_g = \sqrt{(8 \ln 2) \sigma^2}$$

Pada profil difraksi serbuk TOF biasa digunakan fungsi *Double Exponential (DE)*. Fungsi DE merupakan hasil konvolusi dari fungsi Gaussian (G) dan Lorentzian (L) (Kisi, 1994 dan Larson, 2004).

II.10.5 Asas Kuadrat Terkecil

Pada semua prosedur asas kuadrat terkecil, permodelan dianggap sudah optimum ketika jumlah kuadrat dari selisih antara data eksperimen dan perhitungan teoritis bernilai minimum. Untuk data difraksi serbuk fungsi tersebut adalah

$$M_p = \sum_i w_i (I_{io} - I_{ic})^2 \quad (2.34)$$

dengan I_{io} adalah intensitas data eksperimen ke- i , I_{ic} adalah intensitas data teoritis ke- i dan w_i adalah bobot statistik data ke- i . Nilai parameter – parameter ini dihaluskan dengan proses iterasi sampai diperoleh M_p minimum sehingga

diperoleh nilai parameter yang baru. Demikian seterusnya proses ini diulang berkali – kali sehingga akhirnya M_p tidak dapat lagi diperkecil.

Kesesuaian antara model yang digunakan dengan data pengamatan dinyatakan dengan nilai residu R yang terdiri atas profil R_p , profil berbobot (*weighted profile*) R_{wp} , R Bragg R_B dan profil yang diharapkan (*expected profile*) R_{exp} dan parameter yang dinamakan “*goodness of fit*” GOF. Nilai R tersebut dapat dituliskan dalam notasi Wiles dan Young, sebagai berikut:

$$R_p = \frac{\sum_i |I_{io} - I_{ic}|}{\sum_i I_{io}} \quad (2.35)$$

dan *weighted profile*

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (I_{io} - I_{ic})^2}{\sum_i w_i I_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (2.36)$$

serta R Bragg (untuk intensitas refleksi keseluruhan)

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{ko} - I_c|}{\sum_k I_{ko}} \quad (2.37)$$

expected profile R_{exp}

$$R_{exp} = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}} \text{ dengan } \chi^2 = \frac{M_p}{N_{obs} - N_{var}}$$

sehingga

$$R_{exp} = \frac{N_{obs} - N_{var}}{\sum_i w_i I_{io}^2} \quad (2.38)$$

dimana N_{obs} adalah jumlah total pengamatan pada semua histogram dan N_{var} adalah jumlah variabel dalam penghalusan kuadrat terkecil. Selain itu terdapat parameter yang dinamakan *goodness of fit* (GOF) atau χ^2 yang merupakan indikator keberhasilan penghalusan,

$$GOF = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (2.39)$$

(Kisi, 1994 dan von Dreele dan Larson, 2004).

II.10.6 Penghentian Penghalusan

Dengan begitu banyak parameter yang dihaluskan dan juga antara parameter yang satu dengan yang lain saling berhubungan maka harus diketahui kapan penghalusan Rietveld dihentikan. Menurut Kisi (1994) proses penghalusan sebaiknya dihentikan jika:

- Semua puncak – puncak difraksi teridentifikasi, tidak ada satupun puncak difraksi data pengamatan yang terlewatkan. Dengan kata lain, terdapat kesesuaian antara pola difraksi hasil eksperimen dengan teoritis.
- Nilai faktor R dapat diterima, yaitu jika R_B bernilai sekitar 3 – 4 % dan GOF bernilai 4 atau kurang.
- Semua parameter yang dihaluskan memiliki arti fisis.
- Penghalusan selanjutnya tidak memberikan perbedaan yang signifikan

II.11 Unsur Logam Tanah jarang dan Transisi

Unsur – unsur tanah jarang menempati golongan IIIB dalam Tabel susunan berkala, yang didefinisikan dengan $57 \leq Z \leq 71$. Dalam golongan ini,

elektron – elektron valensi tidak berubah sedangkan jumlah dari elektron di sub kulit $4f$ bertambah seiring dengan bertambahnya nomor atom Z . Semua unsur golongan logam tanah jarang mempunyai sifat – sifat kimia yang sangat mirip. Yttrium sering dimasukkan dalam deretan tanah jarang karena mempunyai sifat – sifat kimia yang sangat mirip. Oleh karena itu, logam tanah jarang terdiri dari 16 unsur yaitu Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, dan Lu.

Sebagian besar unsur logam tanah jarang di dalam senyawa berbentuk trivalen. Konfigurasi elektron dalam keadaan normal dari ion logam tanah jarang adalah $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$ dengan $0 \leq n \leq 14$. Jumlah elektron $4f$ bervariasi dari nol pada La sampai empat belas pada Lu dengan kulit terisi setengah penuh pada Gd. Akan tetapi pada Yb dan Eu muncul dalam bentuk divalen, sedangkan Ce dapat berbentuk quadrivalen dengan sub kulit $4f$ tidak terisi elektron. Sebagai konsekuensi dari mulai terisinya sub kulit $4f$ dan letaknya yang berada di sebelah dalam sub kulit $5d$ dan $6s$ maka sifat – sifat magnetik ion tanah jarang individu sangat mirip dengan sifat – sifat yang dimiliki oleh ion bebas (Elliot, 1972).

Unsur logam transisi mempunyai elektron valensi pada sub kulit $3d$ yang maksimum diisi 10 elektron (5 spin *up* dan 5 spin *down*). Elektron ini terikat lebih lemah dibandingkan dengan elektron $4f$ pada unsur logam tanah jarang. Tidak seperti elektron $3d$ dari unsur transisi, elektron $4f$ dari unsur tanah jarang bersifat terlokalisasi (Jiles, 1991).

Tingkat energi ion tanah jarang dapat diklasifikasikan sesuai dengan bilangan kuantum operator momentum angular orbital L dan momentum angular spin S . Tingkat energi yang diberikan L dan S dikarakterisasikan dengan bilangan

kuantum J dari operator momentum angular $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Ion tanah jarang ringan mempunyai besar momentum angular total $J = L - S$ dan $J = L + S$ untuk tanah jarang berat (Ashcroft dan Mermin, 1976).

II.11.1 Aturan Hund

Aturan Hund diterapkan pada elektron – elektron orbit suatu atom untuk mengetahui keadaan dasar ion tersebut. Elektron tersebut menempati orbital tertentu dan menentukan keadaan dasar atom. Ketiga aturan Hund tersebut digunakan untuk menentukan spin atom S , momentum angular orbital atom L , dan momentum angular atom total J , sebagai berikut :

- a. nilai maksimum spin atom total $S = \sum m_s$ diperoleh tanpa melanggar aturan larangan Pauli.
- b. nilai maksimum momentum angular orbital atom total $L = \sum m_l$ konsisten dengan nilai S yang diberikan.
- c. momentum angular atom total J sama dengan $|L - S|$ jika kulit atom terisi elektron kurang dari setengah penuh dan sama dengan $|L + S|$ ketika kulit atom terisi elektron lebih dari setengah penuh. Ketika kulit atom benar – benar terisi elektron setengah penuh atau $L = 0$ maka $J = S$.

Dengan demikian elektron – elektron akan menempati orbital dengan semua spin paralel di dalam kulit sejauh dimungkinkan. Elektron itu juga mulai dengan menempati *state* dengan momentum angular orbital terbesar kemudian diikuti orbital dengan momentum angular orbital terbesar berikutnya dan seterusnya (Kittel, 1996).

II.12 Material Magnetik

Semua material fero-, feri- atau antiferro-magnet jika dipanasi sampai temperatur tertentu akan berubah menjadi paramagnet. Temperatur transisi dari sifat fero-, feri-magnetik menjadi paramagnetik disebut temperatur Curie sedangkan temperatur transisi dari antiferromagnet menjadi paramagnet dinamakan temperatur Nèel.

Ditemukan bahwa susceptibilitas dari logam paramagnetik mematuhi hukum Curie-Weiss seperti pada persamaan berikut:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (2.40)$$

dimana C adalah konstanta Curie dan T_c adalah temperatur Curie.

Atom – atom material ferromagnet mempunyai momen magnet spontan yang arah dan besarnya sama. Sedangkan pada material antiferromagnet, atom – atomnya memiliki momen magnet yang arahnya berlawanan tetapi besarnya sama. Dengan demikian pada temperatur di bawah temperatur Nèel momen magnet totalnya nol.

Atom – atom material paramagnet mempunyai momen magnet yang arahnya acak dan dapat diarahkan dengan medan magnet. Unsur yang tidak mempunyai momen magnet dikelompokkan dalam diamagnetik. Sifat magnetik material ini tidak terpengaruh oleh adanya perubahan temperatur (Kittel, 1996).

Material yang menunjukkan paramagnet biasanya adalah atom atau molekul dengan jumlah elektron ganjil sehingga terdapat spin elektron yang tidak berpasangan. Akan tetapi ada juga material dengan jumlah elektron genap juga

merupakan paramagnetik. Logam transisi yang mempunyai elektron valensi pada sub kulit $3d$, $4d$, dan $5d$ adalah paramagnetik kecuali Cu, Zn, Ag, Cd, Al dan Hg yang merupakan unsur diamagnetik. Logam tanah jarang juga merupakan paramagnet tetapi jika temperaturnya diturunkan akan menjadi feromagnetik (Jiles, 1991).

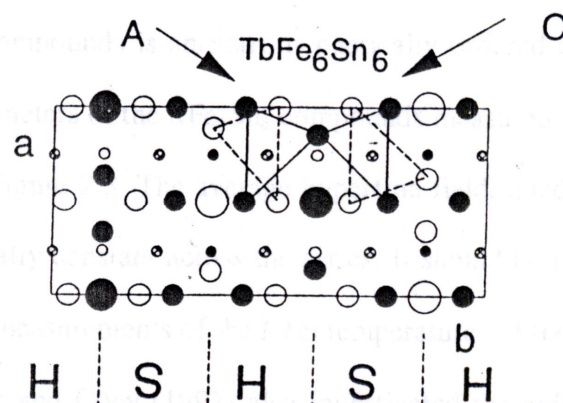
II.13 Senyawa Magnetik RT_6X_6 ($R = Y, Gd - Lu$; $T = Fe, Mn$ dan $X = Ge$ dan Sn)

Beberapa penelitian telah memaparkan sifat magnetik senyawa logam tanah jarang dengan rumus kimia RT_6X_6 ($R = Y, Gd - Lu$; $T = Fe, Mn$ dan $X = Ge$ dan Sn). Sebagai contoh penelitian oleh Venturini *dkk*, 1992, Wang *dkk*, 1994, Ryan dan Cadogan, 1996, Cadogan *dkk*, 1998 serta Schobinger-Papamantellos *dkk*, 1999. Semua senyawa tersebut bersifat antiferomagnetik pada temperatur antara 400 – 575 K dan pada temperatur yang lebih rendah menunjukkan beberapa transisi fasa magnetik.

Sifat – sifat magnetik senyawa logam tanah jarang dengan rumus kimia RFe_6Ge_6 , RMn_6Ge_6 dan RMn_6Sn_6 ($R = Y, Gd - Lu$) telah diselidiki secara intensif. Schobinger-Papamantellos *dkk* (1998) telah melaporkan struktur kristal serta magnetik semua senyawa RFe_6Ge_6 berdasarkan analisis difraksi neutron. Subkisi – subkisi Fe dan R memiliki temperatur orde magnetik yang berbeda. Subkisi Fe bersifat antiferomagnetik di bawah temperatur Néel $T_N \sim 480$ K, tidak tergantung pada jenis logam tanah jarangya sedangkan subkisi R bersifat feromagnetik dengan temperatur Curie berkisar antara 30 K untuk $R = Gd$ sampai 3 K untuk $R = Er$.

Oleh karena Ge dan Sn adalah unsur nonlogam dan berada pada golongan yang sama pada Tabel berkala unsur, maka dapat diduga sifat senyawa RFe_6Sn_6 mirip dengan sifat senyawa RFe_6Ge_6 . Namun, berbeda halnya dengan senyawa RFe_6Ge_6 , sifat – sifat magnetik senyawa RFe_6Sn_6 belum semuanya diketahui walaupun struktur kristal dan sifat magnetiknya telah dikenal. Semua senyawa RFe_6Sn_6 bersifat antiferomagnetik pada temperatur ruang (Rao dan Coey, 1997, Suharyana, 2000).

Chafik El Idrissi *dkk* (1991) melaporkan bahwa ada enam struktur kristal berbeda yang diadopsi oleh senyawa RFe_6Sn_6 . Salah satunya adalah $TbFe_6Sn_6$ yang memiliki grup ruang $Cmcm$ dengan konstanta kisi: $a = 8,920(9) \text{ \AA}$, $b = 18,62(2) \text{ \AA}$, $c = 5,390(3) \text{ \AA}$. Skema struktur kristal $TbFe_6Sn_6$ diperlihatkan pada gambar 2.8 di bawah ini.



**Gambar 2.8. Skema struktur kristal TbFe₆Sn₆
(Chafik El Idrissi *dkk*, 1994)**

Posisi atom – atom pada struktur TbFe₆Sn₆ menurut Chafik El Idrissi *dkk* ditunjukkan dalam Tabel 2.3 berikut ini.

Tabel 2.3. Posisi atom senyawa TbFe₆Sn₆ (Chafik El Idrissi *dkk*, 1991)

Atom	Posisi	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Tb-1	4 <i>c</i>	0,0	1/8	1/4
Fe-1	8 <i>d</i>	1/4	1/4	0,0
Fe-2	8 <i>d</i>	0,237(7)	0,0	0,0
Fe-3	8 <i>c</i>	0,237(7)	1/8	3/4
Sn-1	4 <i>c</i>	0,0	1/24	3/4
Sn-2	4 <i>c</i>	1/2	1/24	3/4
Sn-3	4 <i>c</i>	0,0	5/24	3/4
Sn-4	4 <i>c</i>	1/2	5/24	3/4
Sn-5	8 <i>g</i>	0,345(3)	1/8	1/4

Suharyana (2000) telah melakukan analisis difraksi serbuk neutron metode TOF senyawa TbFe₆Sn₆ pada temperatur 593 K. Analisis pola difraksi dilakukan tidak secara simultan dengan data difraksi sinar-X. Hasil penghalusan konstanta kisi senyawa TbFe₆Sn₆: *a* = 8,9355(3) Å, *b* = 18,7447(7) Å, *c* = 5,4283(2) Å serta posisi atom ditunjukkan pada Tabel 2.4 berikut.

Tabel 2.4. Posisi atom senyawa TbFe₆Sn₆ (Suharyana, 2000)

Atom	Posisi	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Tb-1	4 <i>c</i>	0,0	0,1235(9)	1/4
Fe-1	8 <i>d</i>	1/4	1/4	0,0
Fe-2	8 <i>e</i>	0,2473(4)	0,0	0,0
Fe-3	8 <i>g</i>	0,7470(4)	0,1259(6)	1/4
Sn-1	4 <i>c</i>	0,0	0,0415(6)	3/4
Sn-2	4 <i>c</i>	0,0	0,5402(7)	1/4

Sn-3	4c	0,0	0,2104(6)	3/4
Sn-4	4c	0,0	0,7085(6)	1/4
Sn-5	8g	0,3317(3)	0,1254(5)	1/4

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

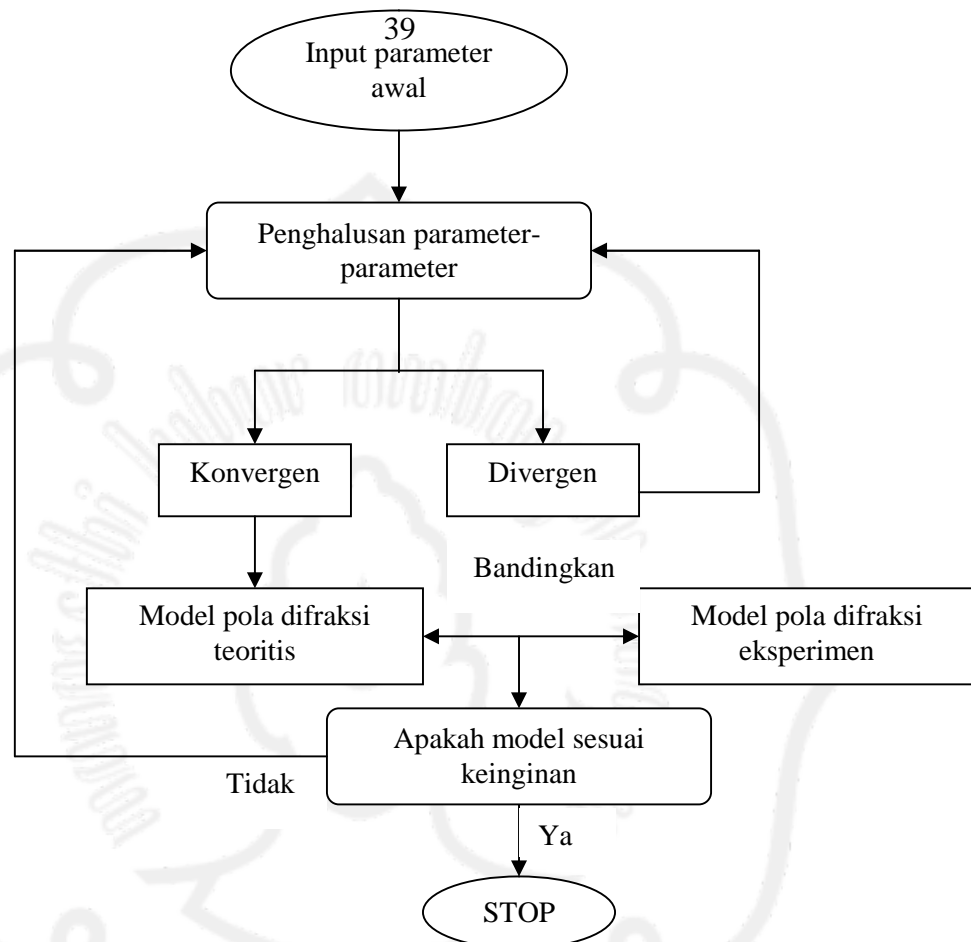
III.1 Alat dan Bahan Penelitian

Alat dan bahan yang digunakan dalam penelitian antara lain:

1. Seperangkat komputer
2. Perangkat lunak GSAS
3. Posisi atom dalam sel satuan serta konstanta kisi TbFe_6Sn_6 (Chafik El Idrissi *dkk*, 1991)
4. Data difraksi sinarX, difraksi neutron metode TOF pada temperatur 593 K dan 30 K (Suharyana, 2000)

III.2 Prosedur Eksperimen

Langkah kerja penelitian ini dapat dilihat pada diagram alir berikut:



Gambar 3.1. Diagram alir penelitian

III.3 Metode Ekperimen

Metode penelitian yang digunakan adalah metode eksperimen analisis data. Analisis yang dilakukan adalah analisis pola difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 593 K, analisis simultan difraksi sinar-X pada 300 K dan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 593 K dan analisis simultan difraksi sinar-X

pada 300 K dan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 30 K. Dengan perangkat lunak GSAS maka akan diperoleh hasil penghalusan konstanta kisi dan posisi atom serta nilai momen magnetik atom Fe apabila material tersebut berada pada fasa magnetik. Adapun langkah kerja penelitian tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut:

Ada beberapa input parameter awal yang perlu dimasukkan yaitu parameter data difraksi, parameter instrumen difraktometer, grup ruang, konstanta kisi, dan posisi atom di dalam sel satuan kristal TbFe_6Sn_6 . Format data difraksi sinar-X serta difraksi neutron diperlihatkan pada lampiran 2. Sedangkan parameter instrumen difraktometer sinar-X maupun difraktometer neutron ditampilkan pada lampiran 3. Format parameter data difraksi dan parameter instrumen harus sesuai GSAS. Oleh karena dalam penelitian ini format data difraksi sinar-X masih berbentuk 2 kolom maka harus diubah menjadi format GSAS. Pengubahan format tersebut dapat menggunakan program bahasa Fortran yang dibuat oleh Suharyana (2006). Untuk lebih jelasnya bisa dilihat pada lampiran 4.

Setelah semua parameter awal dimasukkan, maka selanjutnya dilakukan penghalusan parameter – parameter tersebut. Urut – urutan parameter yang dihaluskan pada tahap awal adalah dapat faktor skala histogram, *background*, konstanta kisi, titik nol difraktometer, posisi atom, fungsi profil kemudian faktor temperatur. Agar diperoleh hasil penghalusan yang konvergen, sebaiknya penghalusan parameter – parameter dilakukan satu per satu. Apabila salah satu dari parameter tersebut menyebabkan divergen maka penghalusan parameter itu

sebaiknya di-*off*-kan kemudian dilanjutkan dengan penghalusan parameter yang lain. Setelah dicapai keadaan yang konvergen maka parameter yang di-*off*-kan tadi diubah di-*on*-kan. Akan tetapi apabila sudah dilakukan penghalusan beberapa kali dan diperoleh keadaan yang konvergen, maka urutan – urutan itu tidak perlu diperhatikan lagi.

Pada penelitian ini, fungsi *peak profil* yang digunakan adalah fungsi pseudo-voigt untuk difraksi sinar-X dan fungsi eksponensial pseudo-voigt untuk difraksi serbuk neutron metode TOF. Sedangkan fungsi latar untuk difraksi sinar-X adalah fungsi deret Fourier cosinus dan untuk difraksi serbuk neutron metode TOF adalah fungsi deret power dalam $Q^{*2n/n!}$.

Untuk mengetahui kekonvergenan dan besar kecilnya residu hasil analisis, dapat dilihat setelah menjalankan **POWPREF** dan **GENLES**. Setiap selesai melakukan penghalusan suatu parameter maka perlu juga diperhatikan mengenai model grafik pola difraksi yang diperoleh. Model pola difraksi dapat dilihat setelah menjalankan **POWPLOT**. Apabila ingin mengetahui konstanta kisi dan posisi atom yang telah diperhalus maka dapat menjalankan **PUBTABLES**. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada lampiran 1, yaitu pengoperasian GSAS.

Proses penghalusan dilakukan terus – menerus sampai akhirnya diperoleh model pola difraksi yang sesuai keinginan dengan membandingkan model pola difraksi secara teoritis dan dari hasil eksperimen. Apabila model pola difraksi tidak sesuai keinginan, maka penghalusan dapat dilakukan lagi.

Dengan melihat *d-spacing* pada profil hasil penghalusan maka nilai indeks Miller *h k l* dapat ditentukan. Nilai indeks Miller *h k l* dapat dihitung dengan

menjalankan program bahasa Fortran yang dibuat oleh Suharyana (1997). Program ini bisa dilihat pada lampiran 5.

Parameter data difraksi sinar-X dan instrumen difraktometer adalah data hasil eksperimen difraksi sinar-X yang dilakukan oleh Suharyana pada 300 K dengan difraktometer SIEMENS D5000 yang menggunakan Cu-K α . Step kenaikan sudut 2θ sebesar $0,05^\circ$ dan kecepatan *scanning* sebesar $0,5^\circ$ per menit. Pola dikumpulkan pada jangkauan 2θ $25^\circ - 60^\circ$ (Suharyana, 2000).

Parameter data difraksi serbuk TOF neutron dan instrumen difraktometer adalah data hasil eksperimen difraksi neutron dengan metode TOF yang dilakukan oleh Suharyana dengan difraktometer ROTAX, sebuah fasilitas dari sumber neutron *spallation* di ISIS, the Rutherford Appleton Laboratory, United Kingdom. Data dikumpulkan dari multi-detektor yang dipasang di posisi hamburan arah depan (*forward-scattering*) dengan $2\theta = 28,1^\circ$ dan di posisi hamburan arah belakang (*backward-scattering*) dengan $2\theta = 125,5^\circ$. Besarnya intensitas neutron yang menumbuk sampel sekitar 1 juta neutron per sekon dengan panjang gelombang antara $0,5 \text{ \AA}$ dan 5 \AA , sesuai dengan kecepatan neutron dari sekitar 800 – 8000 m/s. Eksperimen tersebut dilakukan pada temperatur 593 K dan 30 K (Suharyana, 2000).

Parameter awal yang berupa grup ruang, konstanta kisi dan posisi atom dari sampel TbFe₆Sn₆ diperoleh dari hasil eksperimen Chafik El Idrissi *dkk*, dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Sampel TbFe₆Sn₆ dibuat dengan menggunakan teknik las. Alloy dimasukkan dalam ruang hampa. Ruang tersebut dipompa hingga bertekanan 10^2

Pa. Untuk proses peleburan, ruang tersebut diisi gas argon untuk meminimalisasi oksigen dan dihubungkan dengan arus listrik searah sebesar ~ 75 A. *Alloy* tersebut kemudian dianil pada suhu 1073 K selama 10 hari dan di-*quenching* ke dalam air. Sampel untuk difraksi neutron (sekitar 4 gram) disiapkan dengan cara menumbuk *alloy* menggunakan *mortar* dan *pestle* di dalam *acetone* untuk menghindari oksidasi (Suharyana, 2000).

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

IV.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Sub Laboratorium Fisika UPT Laboratorium Pusat MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta mulai bulan September sampai dengan Desember 2006.

IV.2 Hasil dan Pembahasan

IV.2.1 Analisis Pola Difraksi Serbuk Neutron TbFe_6Sn_6 Metode TOF pada Temperatur 593 K

Pola difraksi serbuk TOF neutron material magnetik TbFe_6Sn_6 untuk hamburan arah depan dan arah belakang yang diperoleh pada temperatur 593 K masing – masing ditunjukkan pada gambar 4.1 (a) dan (b). Pola ini menunjukkan semua puncak Bragg dari struktur kristal TbFe_6Sn_6 orthorhombik dengan grup ruang *Cmcm* sedangkan puncak magnetik tidak muncul karena pada temperatur 593 K material TbFe_6Sn_6 bersifat paramagnetik.

Pola difraksi hasil eksperimen (ditunjukkan dengan titik – titik warna merah) serta perhitungan teoritis (garis warna hijau) ditunjukkan pada gambar 4.1 di bawah ini. Selisih antara intensitas pola difraksi hasil eksperimen dengan hasil perhitungan secara teoritis ditunjukkan oleh grafik yang berwarna merah muda. Pada gambar tersebut juga dapat dilihat posisi – posisi puncak Bragg yang ditunjukkan oleh garis – garis tegak pendek berwarna hitam di bagian bawah gambar.

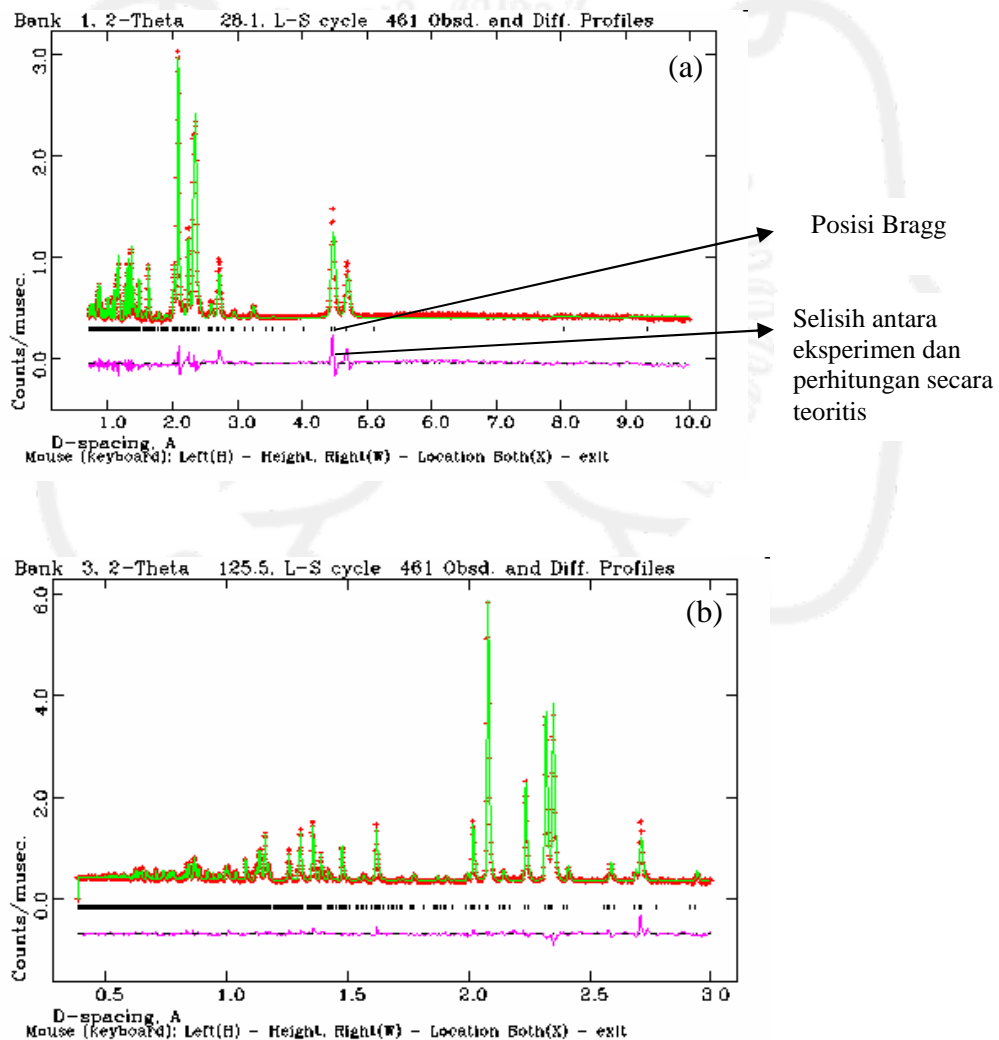
Parameter awal posisi atom dalam sel satuan serta konstanta kisi senyawa $TbFe_6Sn_6$ yang akan dihaluskan diambil dari Chafik El Idrissi *dkk* (1991). Setelah dilakukan penghalusan sebanyak 461 kali diperoleh nilai residu $R_p = 5,62\%$ dan $R_{wp} = 5,74\%$ untuk pola hamburan arah depan dan $R_p = 3,41\%$ dan $R_{wp} = 4,10\%$ untuk pola hamburan arah belakang serta GOF (χ^2) = 11,74 untuk 32 variabel. Dengan memperhatikan nilai R serta χ^2 , dapatlah dikatakan bahwa kualitas penghalusan yang diperoleh cukup baik.

Posisi atom dalam sel satuan hasil penghalusan dituliskan dalam Tabel 4.1 berikut. Angka yang berada di dalam kurung adalah perkiraan ketidakpastiannya. Konstanta kisi hasil penghalusan $a = 8,93597(22)\text{ \AA}$; $b = 18,7487(8)\text{ \AA}$ dan $c = 5,42898(22)\text{ \AA}$.

Tabel 4.1. Posisi atom hasil penghalusan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 593 K

Atom	Posisi	Simetri Titik	x	y	z
Tb-1	4c	mm	0,0	0,1286(11)	1/4
Fe-1	8d	$\bar{1}$	1/4	1/4	0,0
Fe-2	8e	2	0,2472(6)	0,0	0,0
Fe-3	8g	m	0,2472(5)	0,1196(4)	3/4
Sn-1	4c	mm	0,0	0,0419(10)	3/4

Sn-2	4c	mm	1/2	0,0401(10)	3/4
Sn-3	4c	mm	0,0	0,2096(8)	3/4
Sn-4	4c	mm	1/2	0,2063(9)	3/4
Sn-5	8g	m	0,3333(4)	0,1255(7)	1/4



**Gambar 4.1. Pola difraksi TOF neutron $TbFe_6Sn_6$ pada temperatur 593 K
(a) hamburan arah depan dan (b) hamburan arah belakang**

IV.2.2 Analisis Simultan Pola Difraksi Sinar-X Temperatur 300 K dengan Difraksi Serbuk Neutron Metode TOF Temperatur 593 K

Setelah pola difraksi serbuk TOF neutron temperatur 593 K dianalisis, akan dilakukan analisis simultan pola difraksi sinar-X temperatur 300 K dengan pola difraksi TOF neutron temperatur 593 K.

Intensitas teoritis difraksi sinar-X serta difraksi serbuk TOF neutron untuk posisi hamburan arah depan dan arah belakang berdasarkan model hasil penghalusan masing – masing ditunjukkan pada gambar 4.2 (a), (b) dan (c).

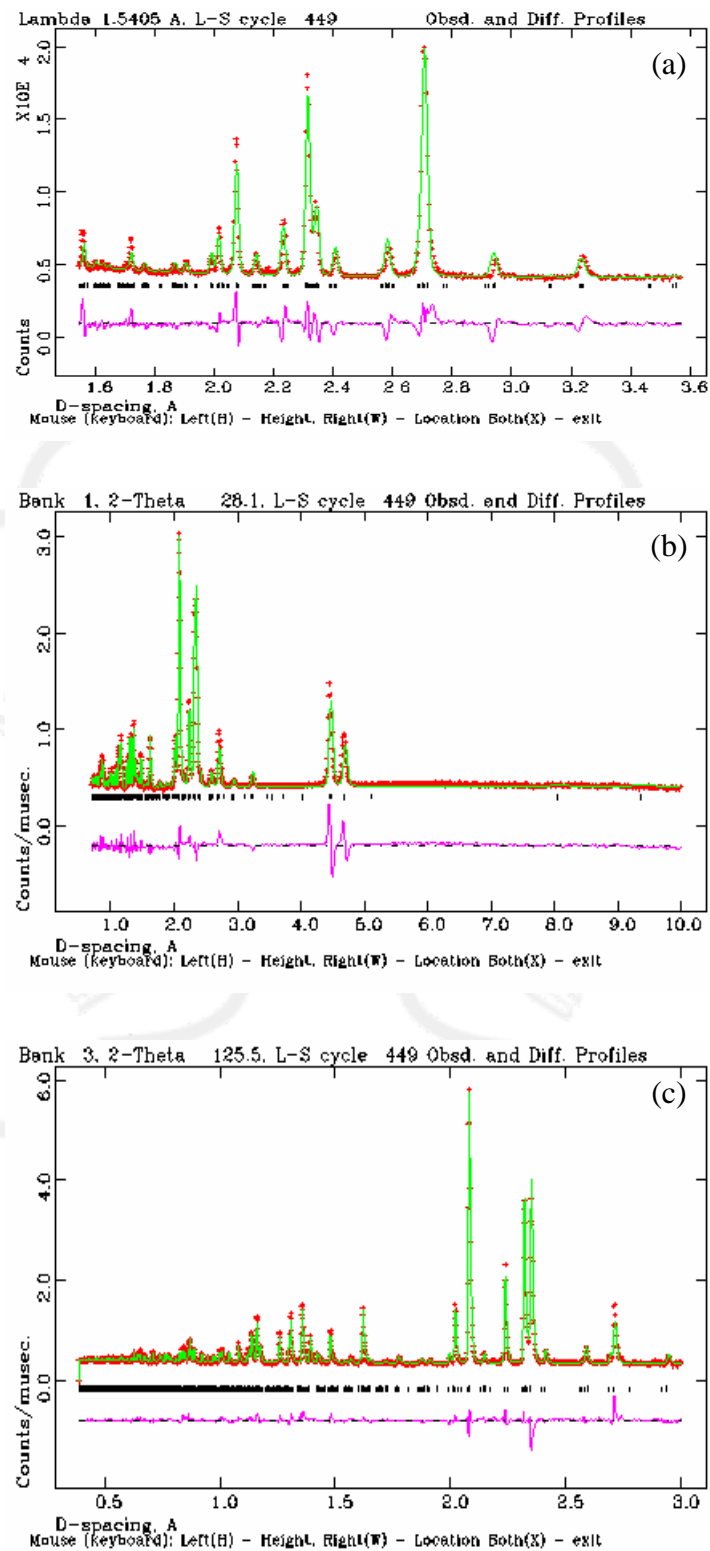
Penghalusan simultan ini dilakukan sebanyak 449 kali dan diperoleh $R_p = 4,12\%$ dan $R_{wp} = 6,33\%$ untuk pola difraksi sinar-X, $R_p = 6,35\%$ dan $R_{wp} = 7,60\%$ untuk pola hamburan arah depan dan $R_p = 4,75\%$ dan $R_{wp} = 5,81\%$ untuk pola hamburan arah belakang serta GOF (χ^2) = 21,48 untuk 19 variabel. Nilai GOF, R_p , R_{wp} ini memang lebih besar daripada penghalusan parameter difraksi serbuk TOF neutron saja. Hal ini disebabkan oleh perbedaan temperatur dari data kedua pola difraksi tersebut diperoleh. Faktor temperatur mempengaruhi nilai konstanta kisi serta posisi atom di dalam sel satuan. Hal ini menyebabkan profil antara pola difraksi hasil eksperimen dan hasil perhitungan secara teoritis agak bergeser ke arah kanan.

Apabila dibandingkan dengan penelitian sejenis yang telah dilakukan Suharyana (2000), nilai R_p , R_{wp} dan GOF pada penghalusan simultan ini lebih besar. Dalam analisis pola difraksi TOF neutron temperatur 593 K oleh Suharyana diperoleh $R_{wp} = 2,6\%$ dan $R_p = 2,2\%$ untuk pola hamburan arah depan dan $R_{wp} = 3,6\%$ dan $R_p = 2,8\%$ untuk pola hamburan arah belakang serta GOF (χ^2) = 4,8.

Nilai posisi atom dalam sel satuan yang telah diperhalus ditabulasikan dalam Tabel 4.2 berikut ini. Sedangkan nilai konstanta kisi hasil penghalusan adalah $a = 8,9358(4) \text{ \AA}$, $b = 18,7961(12) \text{ \AA}$, $c = 5,4141(4) \text{ \AA}$.

Tabel 4.2. Posisi atom hasil penghalusan secara simultan difraksi sinar-X temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF neutron temperatur 593 K sampel TbFe_6Sn_6

Atom	Posisi	Simetri Titik	x	y	z
Tb-1	4c	mm	0,0	0,1250(10)	1/4
Fe-1	8d	$\bar{1}$	1/4	1/4	0,0
Fe-2	8e	2	0,2459(6)	0,0	0,0
Fe-3	8g	m	0,2483(8)	0,1257(11)	3/4
Sn-1	4c	mm	0,0	0,0408(10)	3/4
Sn-2	4c	mm	1/2	0,0430(9)	3/4
Sn-3	4c	mm	0,0	0,2206(4)	3/4
Sn-4	4c	mm	1/2	0,2177(12)	3/4
Sn-5	8g	m	0,3356(7)	0,1264(13)	1/4



Gambar 4.2. (a) Pola difraksi sinar-X temperatur 300 K (b) Pola difraksi TOF neutron 593 K hamburan arah depan dan (c) Pola difraksi TOF neutron 593 K hamburan arah belakang

IV.2.3 Analisis Simultan Difraksi Sinar-X Temperatur 300 K dengan Difraksi Serbuk Neutron Metode TOF Temperatur 30 K

Pada gambar 4.3 (a), (b) dan (c) masing-masing ditunjukkan pola difraksi sinar-X temperatur 300 K dan pola difraksi serbuk TOF neutron untuk posisi hamburan arah depan dan arah belakang yang diperoleh pada temperatur 30 K. Pada pola difraksi serbuk TOF neutron terlihat adanya puncak baru yang tidak terlihat pada pola difraksi pada temperatur 593K. Puncak baru yang pertama terjadi pada $d = 4,1226 \text{ \AA}$ atau bersesuaian dengan bidang kristal (1 4 0). Puncak kedua pada $d = 2,2521 \text{ \AA}$ atau bidang kristal (1 8 0). Puncak – puncak difraksi ini memiliki hubungan $h + k \neq 2n$. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 4.4. Pada gambar 4.3 tersebut ditunjukkan garis – garis tegak pendek berwarna hitam di bagian bawah gambar merupakan posisi – posisi puncak Bragg sedangkan posisi – posisi puncak magnetik ditunjukkan garis – garis tegak pendek berwarna merah yang terletak di bagian bawah gambar.

Telah disebutkan bahwa grup ruang yang diadopsi oleh kristal TbFe_6Sn_6 adalah $Cmcm$. Oleh karena kondisi terjadinya difraksi yang konstruktif untuk grup ruang $Cmcm$ adalah $h + k = 2n$, munculnya puncak – puncak difraksi dengan $h + k \neq 2n$ merupakan indikasi bahwa material tersebut bersifat antiferomagnetik. Dengan kata lain, pada temperatur 30 K material TbFe_6Sn_6 bersifat antiferomagnetik.

Penghalusan secara simultan parameter difraksi sinar-X pada temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 30 K agak kompleks dan sulit karena pada temperatur 30 K material TbFe_6Sn_6 mempunyai 2 fasa yaitu hamburan neutron oleh atom dan momen magnetik ion Fe.

Setelah dilakukan penghalusan sebanyak 760 kali dengan 22 variabel, diperoleh nilai residu $R_p = 3,84\%$ dan $R_{wp} = 6,20\%$ untuk pola difraksi sinar-X, $R_p = 5,20\%$ dan $R_{wp} = 5,98\%$ untuk pola hamburan arah depan dan $R_p = 6,30\%$ dan $R_{wp} = 9,32\%$ untuk pola hamburan arah belakang serta GOF (χ^2) = 34,51. Semua puncak difraksi, baik inti maupun magnetik dapat teridentifikasi.

Apabila dibandingkan dengan penghalusan simultan parameter difraksi sinar-X temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF neutron temperatur 593 K, maka penghalusan simultan parameter difraksi sinar-X temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF neutron temperatur 30 K tidak begitu menunjukkan pergeseran profil. Hal ini disebabkan oleh perbedaan temperatur yang lebih positif mempengaruhi pergeseran profil yang lebih besar.

Dalam analisis pola difraksi TOF neutron temperatur 30 K oleh Suharyana (2000) diperoleh $R_p = 1,8\%$ dan $R_{wp} = 2,4\%$ untuk pola hamburan arah depan dan $R_p = 2,1\%$ dan $R_{wp} = 3,1\%$ untuk pola hamburan arah belakang serta GOF (χ^2) = 4,1. Oleh karena itu, apabila dibandingkan dengan penelitian sejenis yang telah dilakukan Suharyana tersebut, nilai R_p , R_{wp} dan GOF pada penghalusan simultan ini lebih besar.

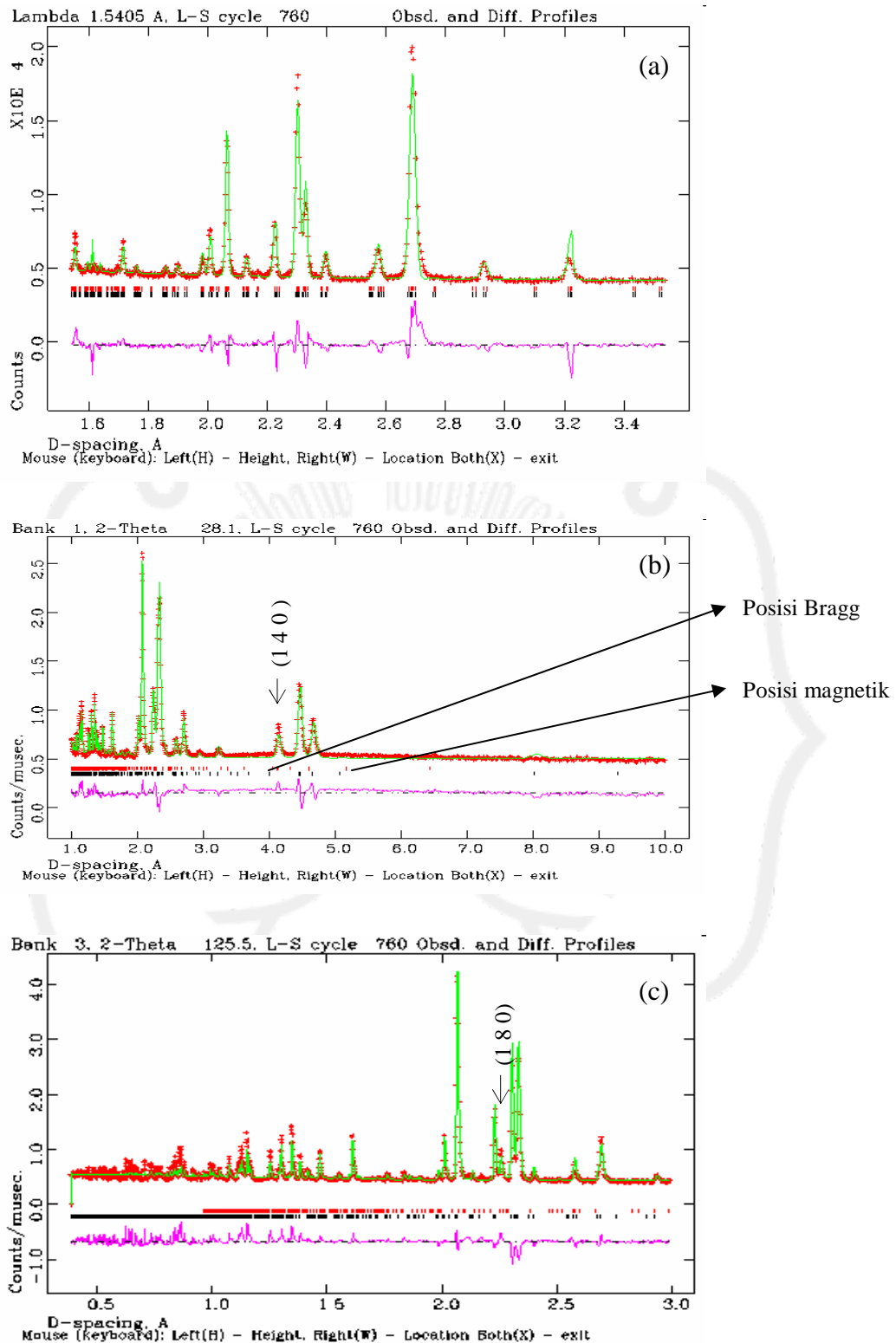
Momen magnetik atom – atom Fe dari profil penghalusan secara simultan parameter difraksi sinar-X pada temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 30 K mengarah ke sumbu a kristal orthorhombik TbFe_6Sn_6 dan momen magnet Fe sebesar $2,73 \mu_B$. Posisi atom yang telah diperhalus dalam sel satuan ditabulasikan dalam Tabel 4.3 berikut, dengan konstanta kisi $a = 8,9075(7) \text{ \AA}$, $b = 18,6160(16) \text{ \AA}$, $c = 5,3898(5) \text{ \AA}$.

Tabel 4.3. Posisi atom hasil penghalusan secara simultan difraksi sinar-X temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF neutron temperatur 30 K

Atom	Posisi	Simetri Titik	x	y	z
Tb-1	4c	<i>mm</i>	0,0	0,1220(13)	1/4
Fe-1	8d	$\bar{1}$	1/4	1/4	0,0
Fe-2	8e	2	0,2580(13)	0,0	0,0
Fe-3	8g	<i>m</i>	0,2464(7)	0,1269(11)	3/4
Sn-1	4c	<i>mm</i>	0,0	0,0313(10)	3/4
Sn-2	4c	<i>mm</i>	1/2	0,0398(12)	3/4
Sn-3	4c	<i>mm</i>	0,0	0,2120(4)	3/4
Sn-4	4c	<i>mm</i>	1/2	0,2108(3)	3/4
Sn-5	8g	<i>m</i>	0,3346(5)	0,1324(10)	1/4

Tabel 4.4. Nilai *h k l* yang bersesuaian *d-spacing* 2,252 Å dan 4,127 Å

dmin(A) = 2.152 dpeak(A) = 2.252 dmax(A) = 2.352		
(0 4 2)	d(A) = 2.332	2 theta (deg.) = 38.60
(0 5 2)	d(A) = 2.183	2 theta (deg.) = 41.35
(0 8 0)	d(A) = 2.328	2 theta (deg.) = 38.68
(1 4 2)	d(A) = 2.256	2 theta (deg.) = 39.95
(1 7 1)	d(A) = 2.304	2 theta (deg.) = 39.09
(1 8 0)	d(A) = 2.252	2 theta (deg.) = 40.03
(2 0 2)	d(A) = 2.307	2 theta (deg.) = 39.05
(2 1 2)	d(A) = 2.289	2 theta (deg.) = 39.36
(2 2 2)	d(A) = 2.239	2 theta (deg.) = 40.28
(2 3 2)	d(A) = 2.162	2 theta (deg.) = 41.78
(2 6 1)	d(A) = 2.303	2 theta (deg.) = 39.11
(2 7 0)	d(A) = 2.285	2 theta (deg.) = 39.44
(3 4 1)	d(A) = 2.272	2 theta (deg.) = 39.66
(3 5 0)	d(A) = 2.324	2 theta (deg.) = 38.75
(4 0 0)	d(A) = 2.230	2 theta (deg.) = 40.45
(4 1 0)	d(A) = 2.214	2 theta (deg.) = 40.75
(4 2 0)	d(A) = 2.169	2 theta (deg.) = 41.64
dmin(A) = 4.023 dpeak(A) = 4.123 dmax(A) = 4.223		
(0 3 1)	d(A) = 4.070	2 theta (deg.) = 21.84
(1 2 1)	d(A) = 4.134	2 theta (deg.) = 21.50
(1 4 0)	d(A) = 4.127	2 theta (deg.) = 21.53



Gambar 4.3. (a) Pola difraksi sinar-X temperatur 300 K (b) Pola difraksi neutron TOF 30 K hamburan arah depan dan (c) Pola difraksi neutron TOF 30 K hamburan arah belakang

Pada penghalusan secara simultan ada beberapa hal yang perlu diperhatikan. Adanya perbedaan temperatur antara difraksi sinar-X dan difraksi neutron mempengaruhi penghalusan parameter temperatur. Apabila sampel mempunyai 2 fasa maka saat penghalusan parameter atom harus hati – hati karena mungkin bisa terjadi divergen. Penghalusan suatu parameter mempengaruhi parameter yang lain. Oleh karena itu, penghalusan harus dilakukan dengan teliti dan cermat.

Apabila penelitian ini dibandingkan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Chafik El Idrissi *dkk* (1991) terlihat perbedaan nilai hasil penghalusan konstanta kisi hanya sekitar 0,95 % dan posisi atom sekitar 6,06 %. Sedangkan atom Fe mempunyai posisi Wyckoff yang berbeda. Chafik El Idrissi *dkk* (1991) memaparkan bahwa posisi Wyckoff Fe ($x, 0, 0$) adalah $8d$ dan Fe ($x, y, 3/4$) adalah $8c$ akan tetapi dalam penelitian ini diperoleh Fe ($x, 0, 0$) adalah $8e$ dan Fe ($x, y, 3/4$) adalah $8g$. Posisi Wyckoff dari penelitian ini sesuai dengan *The International Tables for Crystallography* volume A (1972).

Hasil penelitian ini dapat dibandingkan dengan penelitian sejenis yang telah dilakukan Suharyana (2000). Dari kedua penelitian tersebut diperoleh perbedaan nilai hasil penghalusan konstanta kisi hanya sekitar 0,27 % dan posisi atom sekitar 4,85 % dan posisi Wyckoff dari setiap atom sama, akan tetapi penelitian ini mempunyai kelebihan karena penghalusan dilakukan secara simultan sehingga tidak menghabiskan banyak waktu. Oleh karena penghalusan hanya dilakukan untuk satu material maka seharusnya hanya diperoleh hasil penghalusan yang tunggal karena materialnya sama.

BAB V

PENUTUP

V.1. Simpulan

3. Posisi atom dari profil penghalusan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 593 K senyawa TbFe_6Sn_6

Atom	Posisi	Simetri Titik	x	y	z
Tb-1	4c	<i>mm</i>	0,0	0,1286(11)	1/4
Fe-1	8d	$\bar{1}$	1/4	1/4	0,0
Fe-2	8e	2	0,2472(6)	0,0	0,0
Fe-3	8g	<i>m</i>	0,2472(5)	0,1196(4)	3/4
Sn-1	4c	<i>mm</i>	0,0	0,0419(10)	3/4
Sn-2	4c	<i>mm</i>	1/2	0,0401(10)	3/4
Sn-3	4c	<i>mm</i>	0,0	0,2096(8)	3/4
Sn-4	4c	<i>mm</i>	1/2	0,2063(9)	3/4
Sn-5	8g	<i>m</i>	0,3333(4)	0,1255(7)	1/4

dengan konstanta kisi $a = 8,93597(22) \text{ \AA}$; $b = 18,7487(8) \text{ \AA}$; $c = 5,42898(22) \text{ \AA}$.

4. Posisi atom hasil penghalusan secara simultan difraksi sinar-X pada temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 593 K senyawa TbFe_6Sn_6 adalah

Atom	Posisi	Simetri Titik	x	y	z
Tb-1	4c	<i>mm</i>	0,0	0,1250(10)	1/4
Fe-1	8d	$\bar{1}$	1/4	1/4	0,0
Fe-2	8e	2	0,2459(6)	0,0	0,0
Fe-3	8g	<i>m</i>	0,2483(8)	0,1257(11)	3/4
Sn-1	4c	<i>mm</i>	0,0	0,0408(10)	3/4
Sn-2	4c	<i>mm</i>	1/2	0,0430(9)	3/4
Sn-3	4c	<i>mm</i>	0,0	0,2206(4)	3/4
Sn-4	4c	<i>mm</i>	1/2	0,2177(12)	3/4
Sn-5	8g	<i>m</i>	0,3356(7)	0,1264(13)	1/4

dengan konstanta kisi $a = 8,9358(4) \text{ \AA}$, $b = 18,7961(12) \text{ \AA}$, $c = 5,4141(4) \text{ \AA}$.

5. Posisi atom dari profil penghalusan secara simultan difraksi sinar-X pada temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 30 K senyawa TbFe_6Sn_6 .

Atom	Posisi	Simetri Titik	x	y	z
Tb-1	4c	mm	0,0	0,1220(13)	1/4
Fe-1	8d	$\bar{1}$	1/4	1/4	0,0
Fe-2	8e	2	0,2580(13)	0,0	0,0
Fe-3	8g	m	0,2464(7)	0,1269(11)	3/4
Sn-1	4c	mm	0,0	0,0313(10)	3/4
Sn-2	4c	mm	1/2	0,0398(12)	3/4
Sn-3	4c	mm	0,0	0,2120(4)	3/4
Sn-4	4c	mm	1/2	0,2108(3)	3/4
Sn-5	8g	m	0,3346(5)	0,1324(10)	1/4

dengan konstanta kisi $a = 8,9075(7) \text{ \AA}$, $b = 18,6160(16) \text{ \AA}$, $c = 5,3898(5) \text{ \AA}$.

6. Nilai momen magnetik atom – atom Fe pada senyawa TbFe_6Sn_6 dari profil penghalusan secara simultan difraksi sinar-X pada temperatur 300 K dengan difraksi serbuk TOF neutron pada temperatur 30 K adalah sebesar $2,73 \mu_B$ sejajar dengan sumbu a struktur kristal orthorhombik tipe TbFe_6Sn_6 grup ruang $Cmcm$.

V.2 SARAN

1. Sebaiknya penghalusan profil secara simultan difraksi sinar-X dan difraksi serbuk TOF neutron dilakukan pada temperatur yang sama.

2. Sebaiknya dilakukan penelitian tentang difraksi sinar-X TbFe_6Sn_6 pada temperatur 593 K atau 30 K agar bisa dianalisis secara simultan dengan difraksi serbuk TOF neutron TbFe_6Sn_6 pada temperatur tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 2006, *Importance of Neutron Science*, SNS ORNL, <http://www.sns.gov> (2 Oktober, 2006)
- Anonim, 2006, *Crystal system*, http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_system (25 Juni 2006)
- Ashcroft, N. W. dan Mermin N. D., 1976, *Solid State Physics*, Saunder College Publishing, New York
- Cadogan, J. M., Ryan, D. H., Swainson, I. P. dan Moze, O., 1998, *J. Phys.: Condens. Matter*. Vol. 10. Hal. 5383
- Chafik El Idrissi, B., Venturini, G. dan Malaman, B., 1991, *Mat. Res. Bull.* Vol. 26. Hal. 1331
- Chafik El Idrissi, B., Venturini, G., Malaman, B. dan Ressouche, E., 1994, *J. Alloys Compound* Vol. 215. Hal. 187
- Elliot, R. J., 1972, *Magnetics Properties of Rare Earth Metals*, Plenum Press, London
- Jiles, D., 1991, *Introduction to Magnetism and Magnetics Material*, Chapman and Hall, London
- Kisi, E. H., 1994, *Rietveld Analysis of Powder Diffraction Patterns*, Material Forum, Vol. 18. Hal. 135 – 153
- Kittel, C., 1996, *Introduction to Solid State*, 7th ed., John Willey and Sons Inc, New York
- Kockelmann, W. dan Nikolay, Z., 2005, *Structure and Cation Order in Manganilvaite: a Combined X-Ray Diffraction, Neutron Diffraction and Mossbauer Study*, *The Canadian Mineralogist* Vol. 43. Hal. 1043 – 1053
- Laue, M. V., 1972, *International Table for X-Ray Crystallography*, International Union for Crystallography, Den Haag

- Larson, A. C. dan von Dreele, R. B., 2004, *GSAS :General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545
<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/>
- Omar, M. A., 1975, *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Company Inc, New York
- Prandl, W., 1978, *Principle of Neutron Diffraction*, editors H. Dacs, Spinger Gerlach, Berlin
- Rao, X. L. dan Coey, J. M. D., 1997, *J. Appl. Phys.* Vol. 81. Hal. 5181
- Ryan, D. H. dan Cadogan, J. M., 1996, *J. Appl. Phys.* Vol. 79. Hal. 6004
- Schobinger-Papamantellos, P., Buschow K H, J., de Groot, C. H., de Boer, F. R., Ritter, C., Isnard, O. dan Fauth, F., 1998(a), *J. Alloys compounds* Vol. 267. Hal. 69
- Schobinger-Papamantellos, P., Buschow K H, J., de Groot, C. H., de Boer, F. R., Ritter, C., Isnard, O., Fauth, F. dan Böttger, G., 1998(b), *J. Alloys compounds* Vol. 280. Hal. 44
- Schobinger-Papamantellos, P., Oleksyn, O., Rodríguez-Carvajal, Andre, G., Bruck, E. dan Buschow, K. H. J., 1998(c), *J. Mag. Mater.* Vol. 182. Hal. 96
- Schobinger-Papamantellos, P., Buschow K H, J., de Groot, C. H., de Boer, F. R., Ritter, C., Böttger, G., 1999, *J. Phys.: Condens. Matter.* Vol. 11. Hal. 4469
- Suharyana, 2000, *Magnetic Ordering of RFe_6Sn_6 ($R=Y, Gd-Lu$) and $R_6Fe_{13}X$ ($R=Pr, Nd; X=Si, Ge$ and Sn) Intermetallic Compounds*, PhD Thesis, School of Physics Faculty of Science and Technology UNSW, New South Wales
- Suryanarayana, C. dan Norton, M. G., 1998, *X-Ray Diffraction*, Plenum Press, New York
- Venturini, G., Welter, R. dan Malaman B, J., 1992, *J. Alloys Compounds* 185, 99
- Wang, Y., Wiarda, D., Ryan, D. H. dan Cadogan, J. M., 1994, *IEEE Trans. Mag.* Vol. 30. Hal. 4951
- Young, R. A., 1993, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, New York

