

## EPR ( *ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE* ) KARAKTERISASI INKLUSI KARBON DALAM KARBIDA BORON\*)

H. Purwanto \*\*)

### Abstrak

*Dalam Karbida Boron, ketergantungan lebar garis ( $\Delta B$ ) resonansi paramagnetik elektron (EPR) dengan  $g = 2,0028$  dalam karbon bebas;  $C_s$ , digunakan untuk menentukan rasio perbandingan Permukaan dan Volume (S/V) dari inklusi karbon bebas. Pengurangan secara berurutan dari  $C_s$ , dilakukan dengan menggunakan metode oksidasi vakum rendah (Low-Vacuum Oxidation) dengan merubah tingkat temperatur. Sejumlah karbon bebas (fase grafit) dalam sampel, diukur dengan menggunakan sinar-X. Analisa perubahan  $\Delta B$  ( $C_s$ ) menunjukkan bahwa inklusi karbon bebas pada lapisan permukaan partikel Polycrystalline Boron Carbide memiliki rasio S/V dua kali lebih kecil dibanding inklusi karbon bebas pada bagian dalam partikel Polycrystalline Boron Carbide.*

**Kata Kunci :** EPR, Karakterisasi, Boron

### I. Pendahuluan

Sifat alamiah dari Pusat Paramagnetik (PC - *Paramagnetic Centre*) dalam Karbida Boron merupakan tujuan utama dari analisa. Dalam Ref.7, disimpulkan bahwa untuk jenis sinyal EPR dengan  $g = 2,0028$ , pada susunan radikal  $B_3C$  dengan inklusi  $N_{loc} \sim 10^{19} \cdot 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  sesuai dengan sinyal EPR.  $B_3C$  dianggap memiliki aturan khusus dalam pembentukan pusat donor elektron yang terkandung dalam karbon bebas pada karbida boron. Dalam karbida boron, percobaan mengenai ketergantungan lebar garis EPR ( $\Delta B$ ) yang terkandung dalam karbon bebas, pertama kali dilakukan dalam Ref.3. Dengan temperatur yang dapat disesuaikan, lebar sinyal EPR ( $\Delta B$ ) memiliki persamaan :

$$\Delta B(T) = \frac{b_1}{(1 + af(T))^{1/2}} + b_2 \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \dots (1)$$

dimana  $af(T) = (0.5 \text{ pm}_2 \omega_c^2 / m_4)$ ; dimana  $m_2$  dan  $m_4$  merupakan momen ke dua dan ke empat untuk bentuk spektrum, yang secara khusus memiliki interaksi *dipole-dipole* yang sangat halus (*hyperfine*).  $\omega_c$  merupakan frekuensi tertentu yang menyebabkan terjadinya penyempitan spektrum. Definisi pertama  $\omega_c$  dalam persamaan 1) menunjukkan terjadinya penyempitan garis EPR akibat peningkatan temperatur dari 4,2 K hingga  $\sim 100$  K. Definisi kedua  $\omega_c$  dari persamaan 1) menunjukkan terjadinya perluasan garis EPR akibat

peningkatan temperatur  $T > 100$  K dan merupakan bagian dari "*Mekanisme Korringa*".  $\Delta E$  merupakan energi aktivasi yang menghasilkan energi thermal pembawa muatan bebas. Koefisien  $b_2$  sesuai dengan pengkuadratan konsentrasi pusat donor paramagnetik/elektron dan pengkuadratan perubahan nilai interaksi antara PC dan pembawa muatan bebas. Aras donor (sumber pembawa muatan bebas pada  $T > 77$  K) dihasilkan dari teknik sintesa sampel.

Dalam analisis yang dilakukan, jumlah donor pusat pada karbida boron dan pada permukaan inklusi karbon dianggap sebanding. Sehingga, lebar garis EPR dapat digunakan untuk mempelajari permukaan karbon dan partikel lain yang terkandung dalam karbida boron. Kemudian data EPR diinterpretasikan untuk menganalisa keberadaan pembawa muatan bebas pada lapisan yang lebih dalam, dengan meneliti lapisan karbida boron yang tidak mengandung karbon bebas. Dalam analisa, perubahan lebar garis EPR berkaitan dengan inklusi karbon bebas dapat digunakan sebagai petunjuk tentang geometri inklusi karbon dan kedalaman penelitian dari permukaan partikel karbida boron.

### II. Prosedur Percobaan

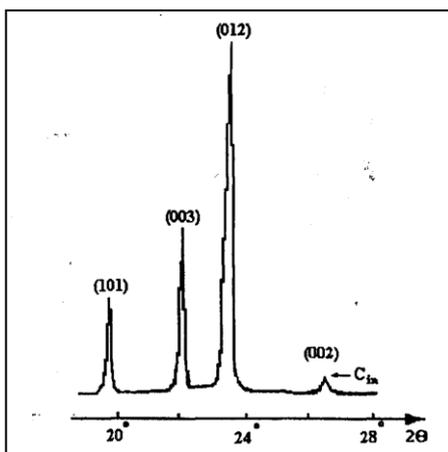
Serbuk Karbida boron merupakan hasil reduksi  $B_2O_3$  dengan menggunakan karbon pada suhu  $T = 2023$  K selama  $t = 4$  jam dalam medium hidrogen ( reaktan kimia yang dihasilkan dari *Baku Powder Metallurgy Plant*, Baku, Azerbaijan (sampel1) ). Spesiifikasi permukaan serbuk adalah  $S_{sp} = 1,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Serbuk tersebut

\*) disarikan dari hasil-hasil penelitian : Mikola Kakazey, Maryana Vasova, Jose Gunzalo, Gonzales Rodriguez Marta Dominigues Patino, dan Ron Leder.

\*\*) Jurusan Teknik Mesin Fakultas Teknik Universitas Wahid Hasyim Semarang

dipanasi dengan suhu  $T_t = 873$  K (sampel 2), 1073 K (sampel 3), 1273 (sampel 4), 1673 (sampel 6), 1873 (sampel 7), dan 1973 (sampel 8) dalam ruang vakum dengan tekanan  $p = 1$  Pa.

Analisa dengan defraksi sinar-X menunjukkan bahwa karbida boron,  $B_4C$  merupakan hasil utama reduksi thermal yang telah dilakukan (gambar 1). Jumlah karbon bebas (fase grafit) dalam contoh diukur melalui XRD, yang menggunakan metode seperti pada Ref.8 dan ditunjukkan pada gambar 2. Beauvy dan Angers menemukan bahwa garis difraksi (022) pada fase grafit muncul dalam spektra secara khusus pada sampel karbida boron dan intensitasnya meningkat secara linier sesuai dengan peningkatan konsentrasi karbon bebas pada grafit yang dibandingkan dengan defraksi garis (111) karbida karbon. Tingkat kelinearan tersebut mencapai 5 % dari konsentrasi karbon bebas.



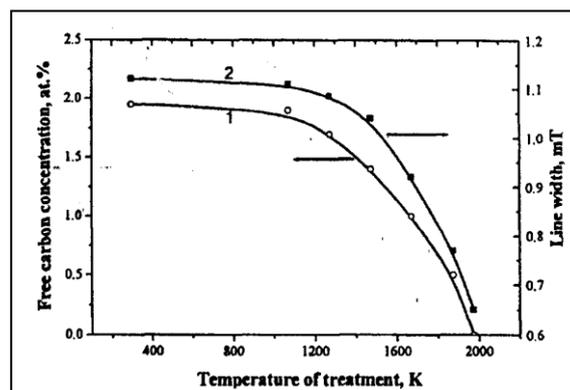
**Gambar 1.** Difraksi sinar-X terhadap serbuk  $B_4C$  (sampel 1) arah (002) dengan indeks  $C_n$ , dan hubungan fase grafit dari inklusi karbon

Pengukuran spektra EPR dilakukan dengan menggunakan *Radiospectrometry (Radiopan X-Range Model SE/X 2547, Poznan, Poland)* dengan tingkat temperatur 77 – 350 K.

### III. Hasil

Garis EPR tunggal yang mendekati bentuk Lorentzian dengan faktor- $g$ ;  $g = 2,0028 \pm 0,0002$  dicatat pada tingkatan temperatur yang digunakan dalam studi (77 – 350 K) untuk semua sampel. Lebar garis ( $\Delta B$ , jarak antara titik terendah pada derivatif pertama garis absorpsi) pada sinyal EPR dipengaruhi oleh suhu kamar pada sampel  $T_{to}$  (gambar 2) dan suhu  $T$  saat dilakukan pengukuran (gambar 3). Nilai yang

tercatat menunjukkan bahwa jika nilai  $T_{to}$  lebih tinggi, maka lebar sinyal EPR juga dipengaruhi oleh kedalaman ( $h$ ) bubuk saat dilakukan *assay* (pengujian kadar logam). Efek tersebut ditimbulkan oleh keterbatasan inklusi oksigen pada lapisan bubuk yang lebih dalam. Pada pengukuran, digunakan sampel (untuk pengujian kadar logam) dengan ketebalan sekitar  $h \approx 2$  mm.



**Gambar 2.** Ketergantungan dari konsentrasi karbon bebas dalam analisa sinar-X (kurva 1) dan lebar sinyal tunggal EPR dalam temperatur ruang (kurva 2) dalam temperatur perlakuan

Berdasarkan pola analisis XRD, gambar 2 menunjukkan bahwa reduksi karbon bebas dilakukan pada suhu  $T_{to} \sim 1273$  K. Ketika diberika suhu  $T = 1973$  K, diketahui bahwa sampel tidak lagi memiliki karbon bebas.

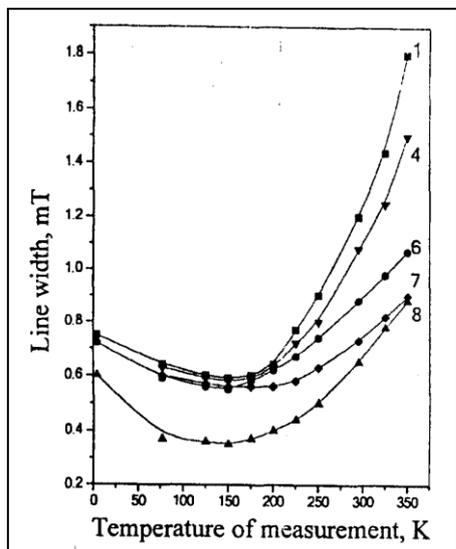
### IV. Pembahasan

Berdasarkan data Ref.7, disimpulkan bahwa beragam mekanisme pengukuran mempengaruhi hubungan antara lebar garis EPR dan temperatur.

Pada suhu  $T < 100$  K,  $\Delta B$  dihasilkan dari penyempitan *nonuniformly broadenend spectrum* (spektrum meluas tak beraturan) dari pusat perubahan. suhu tersebut digunakan untuk struktur sangat halus.  $\Delta B = 0.37$  mT; dimana  $T \approx 100$  K (gambar 3) yang merupakan lebar sinyal minimum untuk karakteristik intrinsik dari garis EPR ( $\Delta B_i$ ) pada karbida boron. Pada suhu  $T > 100$  K, homogenitas (keseragaman) perluasan dari garis tersebut konsisten terhadap *mekanisme Korringa* yang dimulai dengan perluasan pembawa karbon bebas, yang dihasilkan dari proses thermal pada pengukuran di atas.

Ada dua jenis perluasan EPR berdasarkan *Mekanisme Korringa* ( $\Delta B_k$ ): (1) untuk sinyal perluasan seragam digunakan

persamaan  $\Delta B = \Delta B_I + \Delta B_K$  (kasus a); (2) untuk sinyal perluasan tak seragam (kebalikan dari bentuk garis lorentz dan gauss) diberikan dalam persamaan  $\Delta B^2 = \Delta B_I^2 + \Delta B_K^2$  (kasus b).

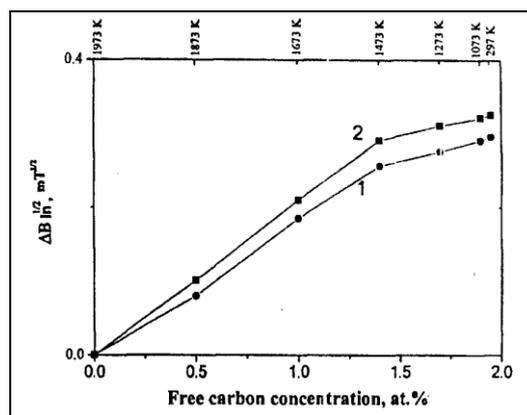


**Gambar 3.** Ketergantungan lebar sinyal EPR dalam sampel, 1, initial sample; 4, ,  $T_{tr} = 1273$  K; 6,  $T_{tr} = 1673$  K; 7,  $T_{tr} = 1873$  K; 8,  $T_{tr} = 1973$  K

Pengukuran pada suhu ruang terhadap sampel 8 (yaitu sampel yang tidak mengandung karbon bebas) sinyal EPR  $\Delta B_8 = 0.65$  mT >  $B_1$  mengindikasikan adanya sumber lapisan yang mengandung pembawa karbon bebas. Sumber tersebut mungkin sumber tak murni yang biasanya ditemukan pada karbida karbon yang keras. Pengaruh ketidakmurnian sumber terhadap perluasan garis EPR pada suhu ruang diberikan dalam persamaan  $B_{1m} = \Delta B_8 - \Delta B_1 = 0,28$  mT (kasus a) atau  $\Delta B_m = (\Delta B_8^2 - \Delta B_1^2)^{1/2} = 0,53$  mT (kasus b).

Perluasan yang terjadi pada mekanisme Korringa dengan beberapa tingkat temperatur sesuai dengan pengkuadratan konsentrasi pembawa karbon bebas dari sumber karbida boron (lihat persamaan 1). Dalam hal ini,  $\Delta B_K \sim N_K^2$ . Oleh karena itu dapat ditarik kesimpulan bahwa konsentrasi pembawa karbon bebas yang disebabkan ketidakmurnian sumber yang tak terkendali, memiliki kemiripan karakteristik dengan sampel temperatur  $T_{ts} \leq 1873$  K. Inklusi karbon dalam sampel menunjukkan adanya pembawa  $N_{In}$ . Dalam hal ini  $N_K = N_{Im} + N_{In}$  dimana  $\Delta B_K \sim (N_{Im} + N_{In})^2$ .

$N_{Im}$  dan  $N_{In}$  Sesuai dengan  $\Delta B_{In}^{1/2}$  dan  $\Delta B_{Im}^{1/2}$ . Antara  $\Delta B_K$ ,  $\Delta B_{In}$ , dan  $\Delta B_{Im}$  memiliki hubungan :  $\Delta B_K^{1/2} = \Delta B_{In}^{1/2} + \Delta B_{Im}^{1/2}$ . besarnya  $\Delta B_{In}^{1/2}$ , seperti dalam persamaan diatas, sebanding dengan rasio rata-rata S/V dari inklusi karbon. Yaitu  $\Delta B_{In}^{1/2} (Cc) \sim S(Cc)$  atau  $\Delta B_{In}^{1/2} (Cc) \sim S(V)$ . Nilai  $\Delta B_{In}^{1/2} (Cc)$  untuk kasus adan b (gambar 4) keduanya serupa secara kualitatif yang nilainya sebanding dengan volume sampel (V) dalam oksidasi tekanan rendah.



**Gambar 4.** Ketergantungan dari  $\Delta B_{In}^{1/2}$  ( $\Delta B_{In}^{1/2} \approx S$ ) dalam konsentrasi karbon bebas ( $Cc \approx V$ ) dalam sampel 1, kasus a; 2, casus b.

Dari gambar 4 diketahui bahwa pada temperatur  $T_{ts} \sim 1073 - 1473$ , besarnya  $d(\Delta B_{In}^{1/2}) / dCc$  (sebanding dengan  $dS/dCc$ ) bernilai konstant dimana  $d(\Delta B_{In}^{1/2} Cc) \approx 0,1$  mT<sup>1/2</sup> /at% (kasus a). Untuk kasuc b,  $d(\Delta B_{In}^{1/2})/dCc \approx 0.09$  mT<sup>1/2</sup>/at%.

Pada temperatur  $T \sim 1473 - 1973$  K, besarnya  $d(\Delta B_{In}^{1/2})/dCc$  juga konstant, tetapi hasilnya dua kali lebih besar dibanding pengukuran pada temperatur  $T_{ts} 1073 -1473$  K, dimana  $d(\Delta B_{In}^{1/2})/dCc \approx 0.2$  T<sup>1/2</sup>/at%.(Kasus a) dan  $d(\Delta B_{In}^{1/2})/dCc 0.18$  T<sup>1/2</sup>/at% . (kasus b).

Rasio permukaan terhadap volume (S/V) memiliki perbedaan sesuai dengan bentuk partikel; untuk partikel dengan bentuk bola  $S/V = 6/d$  (d merupakan diameter bola), untuk pertikel bentuk kubus  $S/V = 6/a$  (a merupakan ketebalan partikel), untuk partikel berbentuk plat tipis  $S/V \sim 2/h$  (h merupakan ketebalan partikel), dan untuk bentuk serabut  $S/V \sim 4/d$  (d merupakan diameter serabut). Untruk inklusi yang memiliki bentuk geometris, perubahan rasio S/V berbanding terbalik terhadap perubahan diameter parameter liniernya.

Hasil analisa menunjukkan bahwa nilai  $d(\Delta B_{in}^{1/2})/dCc$  dipengaruhi oleh temperatur dengan tingkatan  $T_{ts} \sim 1073 - 1473$  K dan  $T_{ts} \sim 1473 - 1973$  K. Selama dipanaskan dengan tingkatan suhu tersebut, volume total inklusi mengalami penurunan dan akibatnya jumlah pusat donor pun berkurang. Karena  $dS/dV$  dari inklusi sebanding dengan  $d(\Delta B_{in}^{1/2})/dCc$ , maka dapat ditarik kesimpulan bahwa dalam tingkatan temperatur diatas,  $dS/dV$  juga dipengaruhi oleh perubahan temperatur. Interpretasi yang diberikan adalah bahwa penurunan total volume inklusi, terjadi tanpa disertai perubahan dimensi kritis partikel. Sebagai contoh, inklusi yang berbentuk plat mungkin akan menjadi lebih kecil, namun tidak mengalami perubahan ketebalan yang diakibatkan oleh pemanasan. Sehingga disimpulkan bahwa nilai  $d(\Delta B_{in}^{1/2})/dCc$  bersifat konstant (independent terhadap temperatur).

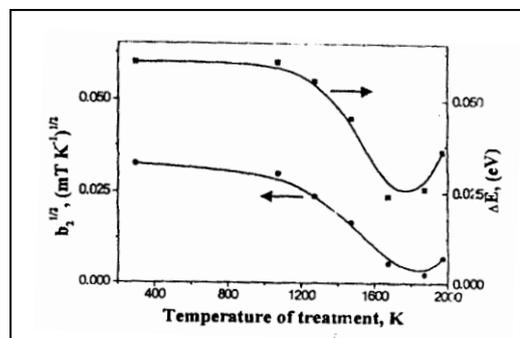
Seperti yang diketahui bahwa pada tingkatan temperatur  $T_{ts} \sim 1973 - 2673$ , kecepatan rata-rata difusi boron dalam grafit bersifat paralel terhadap sumbu c,  $Do = 6.32 \cdot 10^3$  cm<sup>2</sup>/s,  $Q = 651.1$  kJ/mol. Untuk kasus difusi boron dalam grafit bersifat tegak lurus terhadap sumbu c,  $Do = 7.1$  cm<sup>2</sup>,  $Q = 640.2$  kJ/mol. Diberikan hipotesis bahwa bentuk karbida boron pada sisi lempengan kristal dari partikel grafit karbon dikelilingi oleh lapisan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hipotesis tersebut didasarkan pada teknik serbuk (lihat penjelasan awal) dan data yang diperoleh dari pengukuran. Kristalisasi karbida boron dapat berkembang pada satu sisi atau didua sisi partikel karbon tergantung pada konsentrasi lokal pembentukan reaktan B<sub>4</sub>C (kekurangan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atau kelebihan C); antara lapisan karbida boron terdapat inklusi grafit.

Bukti adanya dua nilai dari  $dS/dV$  untuk keragaman tingkat an temperatur pada proses anealing (gambar 4) yang memiliki faktor beda 2 mengindikasikan adanya dua jenis inklusi karbon pada partikel karbida boron, yang memiliki perbedaan ketebalan dengan faktor perbedaan rata-rata sebesar 2. keragaman jenis karbon bebas mungkin memiliki perbedaan lokasi. Pada suhu yang lebih rendah, inklusi tebal dihilangkan. Inklusi yang lebih tipis akan dihilangkan pada tingkatan temperatur  $T_{ts} \approx 1473 - 1973$  K. Penelitian tambahan dilakukan untuk mengetahui bentuk geometris dari inklusi. Dalam penelitian tersebut hanya didefinisikan tentang bentuk

inklusi berdasarkan rasio  $S/V$  dan bukannya bentuk nyata dari inklusi.

Perubahan jumlah karbon bebas dalam sampel keseluruhan (gambar 2) dapat dimasukkan dalam persamaan sebagai perubahan jumlah karbon dalam partikel tunggal. Ukuran rata-rata partikel B<sub>4</sub>C dari analisa sebesar  $\sim 2-3$   $\mu$ m; dimana partikel tersebut digolongkan kedalam polycrystalline. Sebenarnya partikel tersebut merupakan rangkaian micricrystal karbida karbon. Peneurunan inklusi karbon bebas dalam tingkatan temperatur  $T_{ts}$  (gambar 2) menyebabkan terjadinya penyebaran inklusi karbon keseluruhan volume partikel *polycrystalline*. Pada tahap vakum rendah, anealing dari serbuk karbida boron menyebabkan penetrasi berurutan pada sifat dasar oksigen dalam volume partikel polycrystalline. Oksidasi inklusi karbon menyebabkan terjadinya perubahan bentuk oksidasi gas karbon.

Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa inklusi yang lebih tebal terkandung dalam lapisan permukaan partikel B<sub>4</sub>C yang memiliki ketebalan  $\sim 0.01 - 0.15$   $\mu$ m. Kandungan yang lebih tipis berada pada lapisan dalam diri partikel tersebut.



**Gambar 5.** Ketergantungan dari parameter  $b_2^{1/2}$  (1) dan  $\Delta E(2)$  (see Eq. (1)) dalam temperatur dari B<sub>4</sub>C dalam perlakuan sampel

Analisa  $\Delta B(T)$  dalam gambar 3 berdasarkan persamaan (1) dapat digunakan sebagai parameter perkiraan  $b_2^{1/2}$  (yang sebanding dengan konsentrasi pembawa) dan energi aktivasi rata-rata penyebaran termal pada pembawa karbon bebas dalam sampel yang dipanaskan pada beberapa tingkatan temperatur (gambar 5). Dalam gambar 5, perubahan  $b_2^{1/2}$  dan  $\Delta E(T_{ts})$  sebanding dengan perubahan temperatur. Perubahan  $b_2^{1/2}$  dalam tingkatan temperatur  $T_{ts} = 873 - 1873$  K, sebanding dengan perubahan cc ( $T_{ts}$ ) (gambar 2). Hanya dalam sampel 8

diperoleh tanda-tanda peningkatan  $b_2^{1/2}$  jika dibandingkan dengan sampel 7. dalam sampel 8; inklusi grafit karbon bagian dalam, besarnya  $\Delta E$  adalah sekitar 2 hingga 2.5 kali lebih besar dibandingkan dengan sampel yang memiliki inklusi grafit karbon pada bagian dalam dari partikel. Besarnya  $\Delta E$  dan nilai  $b_2^{1/2}$  dapat dijelaskan dengan terjadinya peningkatan oksidasi pada suhu  $T_{is} = 193$  K. Proses tersebut menunjukkan adanya perubahan struktur elektronis serta perubahan jumlah dari pusat donor tak murni.

Secara keseluruhan dapat disimpulkan bahwa oksidasi vakum rendah merupakan salah satu metode yang dapat digunakan untuk memodifikasi sifat psikokimia dari serbuk karbida boron.

## V. Kesimpulan

Berdasarkan analisa ditunjukkan bahwa EPR dapat digunakan untuk meneliti inklusi karbon bebas dalam struktur permukaan karbida boron ( $B_4C$ ). Hasil analisa juga menunjukkan bahwa oksidasi vakum rendah merupakan cara yang efektif serta menarik untuk memodifikasi sifat psikokimia dari serbuk karbida boron. Analisa pada perubahan  $\Delta B(Cc)$  menunjukkan bahwa  $B_4C$ , inklusi karbon bebas pada permukaan *polycrystalline* memiliki rasio volume-permukaan ( $S/V$ ) dua kali lebih kecil dibandingkan inklusi karbon bebas yang terletak dibagian dalam partikel  $B_4C$ . Untuk energi aktivasi  $\Delta E$ ; perluasan termal pada pembawa karbon bebas untuk inklusi yang terletak pada bagian permukaan, 2 atau 2.5 kali lebih banyak dibandingkan dengan inklusi karbon yang terletak pada bagian dalam partikel karbida boron.

## Referensi

- D. Geist, "Electron Paramagnetic Resonance (EPR) in Boron Nitride, Boron and Boron Carbide"; pp. 65-77 in Boron and Refractor) Boron. Edited by V. I. Mutkovich. Springer-Verlag, New York, 1977.
- M. V. Vlasova, N. G. Kakszey, T. Y. Kosolapovu, G. N. Makarenko, E. V. Marek, D. Uskokovich. and M. M. Ristic. "The Structure of Paramagnetic Centers and the Formation of Defects in the B-C, B-C-Ti and B-C-Cr Systems." J. Mater. Sci., 15 (4) 1041-48 (1980).
- A. Bandyopadhyay, p. Beuneu, L. Zuppiroli. and M. Beauvy. "The Role of Free Carbon in the

Transport and Magnetic Properties of Boron Carbide," Phvs. Cfim. Sol., 45(1] 207-15(1984).

- E. L. Vcnturini, L. J. Azevedo. D. Emin, and C. Wood. "Electron Spin Resonance Study of Hot-Pressed Boron Carbide"; pp. 292-99 in Koran Rich Solids, 140. AIP Conference Proceedings. Edited by D, Emin. T. Asclogc. C. I. Bcckel, I. A Howard and C. Wood. AIP, New York. 1986.
- E. I, Vcnturini, D. Emin, and T. L, Aselage. "Origin of Paramagnetic Defect in Single Crystal and Ceramic B^C"; pp. 37-64 in Novel Refractory Semiconductors, Vol.97, MRS Symposium Proceedings. Edited by D. Emin, T. L. Aselage and C. I Wood. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1987.
- O. Chauvet, D. Emin, L. Pom, T. L. Aselnge, and L. Zuppiroli. "Spin Susceptibility of Boron Carbides: Dissociation of Singlet Small Bipolarons." Phys. Sev. B., 53 [21] 14450-57 (1996).
- M. G. Kakazey, J. G. Gonzalez-Rodrigucz, M. V. Vlasova. and B. D. Shjnina. "Electron Paramagnetic Resonance in Boron Carbide." J. Appl. Phys., 91 [7J 4438-46 (2002).
- M. Beauvy and R. I. Angers. "Method for the Determination of Free Graphite in Boron Carbide," Ua-Com. Metals, 80 [21 227-3.1 (1981).
- G. V. Samsonov (Ed.), Handbook of the Physico-chemical Properties of the Elements, Plenum Publishing, New York, 1968.