

## ANALISIS STRUKTUR KRISTAL $\text{LaMnO}_3$ DENGAN TEKNIK DIFRAKSI SINAR-X DAN METODE *RIETVELD*

Engkir Sukirman, Wisnu Ari Adi dan Yustinus Purwamargapratala

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

### ABSTRAK

**ANALISIS STRUKTUR KRISTAL  $\text{LaMnO}_3$  DENGAN TEKNIK DIFRAKSI SINAR-X DAN METODE *RIETVELD*.** Telah dilakukan analisis struktur kristal  $\text{LaMnO}_3$  dengan teknik difraksi sinar-X dan metode *Rietveld*. Cuplikan  $\text{LaMnO}_3$  disintesis dengan metode *milling* energi tinggi dari serbuk oksida  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  dengan perbandingan mol yang tepat. Penggerusan dilakukan selama 10 jam, kemudian dipelet dan selanjutnya *disinter* pada 1.350 °C selama 6 jam. Karakterisasi cuplikan meliputi struktur kristal dan sifat listrik-magnetik bahan, berturut-turut dengan teknik difraksi sinar-X, metode analisis *Rietveld* dan *probe* empat titik. Hasil analisis *Rietveld* berdasarkan data difraksi sinar-X menunjukkan bahwa cuplikan adalah fasa tunggal  $\text{LaMnO}_{3,0}$  sistem kristal ortorombik, grup ruang Pnma No. 62 dengan parameter kisi  $a = 5,4405(9)$  Å,  $b = 7,717(1)$  Å dan  $c = 5,537(1)$  Å. Bahan memiliki respon *Magnetic Resonance (MR)* = 7 %, harga rata-rata ukuran kristalit,  $D = 17$  nm dan regangan kisi,  $e = -0,5\%$ . Bahan mengalami regangan tekan, dan berdasarkan model regangan Nanda, bahan  $\text{LaMnO}_{3,0}$  berperilaku sebagai bahan isolator, antiferromagnetik tipe G. Karena sifat isolator bahan tidak berubah walaupun dikenai medan magnet eksternal, maka respon *MR* hanya akibat keteraturan spin elektron. Oleh karena itu pada suhu kamar,  $\text{LaMnO}_{3,0}$  menampilkan respon *MR* yang kecil.

**Kata kunci :** Struktur kristal,  $\text{LaMnO}_3$ , Difraksi sinar-X, Metode *Rietveld*

### ABSTRACT

**CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF  $\text{LaMnO}_3$  WITH X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUE USING THE RIETVELD METHOD.** Crystal structure analysis of  $\text{LaMnO}_3$  using the Rietveld method has been carried out. The  $\text{LaMnO}_3$  sample was synthesized with high energy mechanical milling from the raw materials of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$  with the appropriate mol ratio. Milling were performed for 10 hours, peletized and hereinafter sintered at 1350 °C for 6 hours. The sample characterizations covered the crystal structure and electric-magnetic properties of the materials by X-ray diffraction technique using the Rietveld method and the four point probe, respectively. The Rietveld refinement results based on the X-rays diffraction data indicate that the sample of  $\text{LaMnO}_3$  is single phase with the crystal system: orthorhombic, the space group: Pnma No. 62 and the lattice parameters:  $a = 5.4405(9)$  Å;  $b = 7.717(1)$  Å dan  $c = 5.537(1)$  Å. The material owns Magnetic Resonance (MR) respond of 7%, the mean value of crystallite size,  $D = 17$  nm and lattice strain,  $e = -0.5\%$ . So, the material go through a compressive strain, and according to the Nanda's strain model, it becomes a type G antiferromagnetic insulator. Because the insulator properties of the material does not change although being hit by the external magnetic field, hence the MR respon is only caused by the order of electron spin. Therefore at room temperature,  $\text{LaMnO}_{3,0}$  just exhibits a small MR respon.

**Key words :** Crystal structure,  $\text{LaMnO}_3$ , X-Ray Diffraction, Rietveld methode

### PENDAHULUAN

Selama sepuluh tahun terakhir ini perhatian peneliti ilmu bahan tercurah pada oksida mangan dengan formula umum  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , dimana R = unsur/kation tanah jarang bervalensi tiga, seperti  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$  dan A = unsur/kation tanah alkaline bervalensi dua, seperti  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  dan  $\text{Pb}^{+2}$ . Oksida mangan telah menarik perhatian para peneliti karena bahan ini menampilkan respon *magneto-resistance (MR)* yang sangat besar, hingga 100.000% pada suhu Curie  $T_c = 200$  K hingga 220 K dan medan magnet yang besar (>1 Tesla),

oleh karena itu disebut bahan *colossal magneto-resistance (CMR)* [1]. Respon *MR* didefinisikan sebagai perbandingan antara resistansi bahan dalam lingkungan medan magnet  $R(T,H)$ , relatif terhadap resistansi bahan tanpa pengaruh medan magnet  $R(T,H=0)$ , memenuhi persamaan :  $\text{MR}(\%) = [(R(T,H=0) - R(T,H))/R(T,H=0)] \times 100$  [2].

Selain efek *CMR*, oksida mangan juga memiliki beberapa karakteristik yang menarik, antara lain transisi fasa dari keadaan logam ke isolator atau sebaliknya yang dapat

diinduksikan oleh suhu, medan magnet dan/atau distorsi Jahn-Teller, transisi fasa bisa disertai dengan transisi *order-disorder* atom-atom magnetik dan parameter-parameter transisi tersebut sangat peka terhadap komposisi oksida dan kandungan oksigen. Oleh karena itu, oksida mangan memiliki peluang yang sangat besar untuk dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi, seperti sensor, *magnetic random acces memories (MRAM)*, magnet permanen, katalis dan pigmen [3,4], juga berpeluang untuk diaplikasikan dalam refrigerasi (penyejuk) magnetik.

Untuk mendapatkan pemahaman yang menyeluruh tentang sifat-sifat fisis  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , maka perlu dipahami dulu secara seksama struktur kristal senyawa induk  $\text{RMnO}_3$ , dikaitkan dengan sifat listrik dan magnet senyawa tersebut. Penelitian ini dibatasi untuk  $\text{R} = \text{La}$  sebagai representasi unsur tanah jarang valensi tiga. Jadi, fokus penelitian diarahkan pada senyawa induk  $\text{LaMnO}_3$  sebagai basis awal.

Pada penelitian sebelumnya [5],  $\text{LaMnO}_3$  disintesis dengan *milling* energi tinggi dari bahan dasar  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Perbandingan berat serbuk terhadap bola sebesar 1:10. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa, senyawa  $\text{LaMnO}_3$  mulai terbentuk setelah *milling* selama 4,5 jam. Penambahan waktu *milling* hingga lebih dari 20 jam menyebabkan prekursor terkontaminasi atom besi dari vial dan bola. Dimana atom-atom besi tersebut mensubstitusi sebagian atom-atom Mn dalam sel satuan  $\text{LaMnO}_3$  sehingga akan mempengaruhi baik sifat listrik maupun sifat magnetik bahan tersebut. Namun demikian dalam penelitian ini sifat listrik dan magnetik cuplikan tidak diteliti.

Pada penelitian yang lalu [6] ditunjukkan bahwa  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  bisa memiliki kandungan oksigen,  $\delta$  yang bervariasi tergantung proses perlakuan panas yang diberikan. Jika  $\delta = 0,000$  bahan memiliki struktur ortorombik-antiferromagnetik pada suhu di bawah  $T_N = 140$  K dan berperilaku seperti semikonduktor atau isolator pada seluruh daerah suhu. Namun bila kandungan oksigen  $\delta > 0,105$  bahan berstruktur rombohedral-ferromagnetik dan pada  $0,000 < \delta < 0,105$ , bahan memiliki dua fasa, yakni fasa ortorombik dan fasa rombohedral.

Pada penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa parameter kisi fasa ortorombik adalah  $a = 5,4954(3)$  Å,  $b = 7,7854(4)$  Å, dan  $c = 5,5355(3)$  Å, dengan grup ruang = Pnma, No. 62, koordinat fraksi atom  $\text{La} = 4c(x, 1/4, z)$ ,  $\text{Mn} = 4b(0, 0, 1/2)$ ,  $\text{O}(1) = 4c(x, 1/4, z)$ , dan  $\text{O}(2) = 8d(x, y, z)$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [7]. Fasa rombohedral memiliki parameter kisi  $a = 5,5348(1)$  Å,  $b = 5,4348(1)$  Å, dan  $c = 13,3438(3)$  Å, grup ruang = R3c, No. 167, koordinat fraksi atom  $\text{La} = 6a(0, 0, 1/4)$ ,  $\text{Mn} = 6b(0, 0, 0)$ , dan  $\text{O} = 18e(x, 0, 1/4)$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

Penelitian sebelumnya melakukan studi efek regangan terhadap sifat listrik-magnetik  $\text{LaMnO}_3$ , disimpulkan bahwa  $\text{LaMnO}_3$  yang tidak mengalami peregangan adalah bahan isolator, antiferromagnetik tipe A, dan berstruktur ortorombik,  $\text{LaMnO}_3$  yang mengalami tegangan tarik bersifat logam, ferromagnetik dan  $\text{LaMnO}_3$  yang mengalami regangan tekan berperilaku sebagai bahan isolator, antiferromagnetik tipe G [8].

Dari hasil kajian pustaka tersebut tampak bahwa terdapat kaitan antara struktur kristal, regangan kisi dalam sel satuan dengan sifat listrik-magnetik  $\text{LaMnO}_3$ . Tujuan penelitian ini adalah melakukan analisis struktur kristal  $\text{LaMnO}_3$  kaitannya dengan respon *MR* bahan tersebut pada suhu kamar. Cuplikan  $\text{LaMnO}_3$  disintesis dengan metode *milling* energi tinggi. Struktur kristal cuplikan dianalisis dengan teknik difraksi sinar-X metode *Rietveld* dan respon *MR* diukur dengan metode *Four Point Probe*.

## METODE PERCOBAAN

Bahan-bahan dasar yang diperlukan untuk membentuk senyawa oksida  $\text{LaMnO}_3$  ditunjukkan pada Tabel 1. Senyawa  $\text{LaMnO}_3$  terbentuk melalui reaksi kimia :



Dalam penelitian ini disintesis 30 gram senyawa  $\text{LaMnO}_3$ . Bahan dasar dicampur dan dihaluskan dengan alat *High Energy Milling (HEM)* selama 12 jam. Tipe *HEM* yang digunakan adalah Spex 8000, *normal speed* = 1400 rpm, *run time* = 90 menit, *off time* = 30 menit dan *on off cycle* = 1 kali. *HEM* ini terdiri dari sebuah bejana (*vial*) yang di dalamnya terdapat bola-bola (*ball mill*) yang bergerak secara spin dan berfungsi untuk menghancurkan bahan dasar. *Ball mill* dibuat dari *stainless steel (SS)* dengan diameter bola 12 mm. *Vial* juga dibuat dari SS berbentuk tabung, panjang 7,6 cm dan diameter 5,1 cm. Alat ini sering digunakan untuk mensintesis senyawa atau paduan bahan berstruktur nano.

Prekursor hasil *milling* kemudian dicetak menjadi pelet dengan cara prekursor dimasukkan secara merata ke dalam cetakan baja, kemudian serbuk prekursor ditekan dengan tekanan  $P = 3.000$  psi (*pounds per square inch*) selama 1 menit hingga 5 menit. Selanjutnya dilakukan *sintering* pada  $T_s = 1.350^\circ\text{C}$  selama 6 jam.

Kualitas dan kuantitas fasa-fasa yang terbentuk di dalam cuplikan hasil *sintering* diamati dengan teknik difraksi sinar-X. Dalam penelitian ini digunakan Difraktometer Sinar-X Philips, tipe PW1710, radiasi  $\text{CuK}_\alpha$ , panjang gelombang  $\lambda = 1,5406$  Å, *mode* = *continuous-scan*, *step size* =  $0,02^\circ$  dan *time per step* = 0,5 detik. Profil pola difraksi sinar-X dianalisis dengan menggunakan perangkat lunak *RIETAN (Rietveld Analysis)* [5].

Analisis struktur kristal dilakukan dalam tiga langkah memasukkan model fasa rombohedral (Model 1), memasukkan model dua fasa, yakni ortorombik dan rombohedral (Model 2) dan memasukkan model fasa ortorombik (Model 3) dengan struktur rombohedral dan ortorombik berturut-turut memiliki grup ruang R3c (No. 167) dan Pnma (No. 62).

*MR* cuplikan diukur dengan metode *Four Point Probe (FPP)*. Skema *FPP* ditunjukkan pada Gambar 1. Pada diagram ini, empat kabel (*probe*) disentuhkan pada permukaan cuplikan. Arus listrik yang konstan dialirkan sepanjang (permukaan) cuplikan melalui *probe* 1 dan *probe* 4,  $A =$  ampermeter dan  $V =$  voltmeter. Jika cuplikan memiliki resistansi terhadap aliran arus listrik, maka akan ada penurunan tegangan ketika arus mengalir sepanjang cuplikan tersebut. Jika antara ujung kabel (*probe*) yang berkode 3 dan 4 terdapat perbedaan tegangan sebesar  $V_{34}$ , maka resistansi cuplikan antara *probe* 3 dan *probe* 4 adalah  $R_{34} = V_{34}/I_{12}$ , dimana  $I_{12}$  = arus yang keluar dari penyedia daya dan harganya tetap. Dalam penelitian ini  $I_{12} = 2$  mA. Arus yang mengalir melalui rangkaian *probe* 3,

**Tabel 1.** Bahan dasar, rumus kimia, merek dagang, berat molekul (BM), dan kemurnian oksida pembentuk senyawa  $\text{LaMnO}_3$ .

| No. | Nama                 | Rumus Kimia             | Merek   | BM      | Kemurnian |
|-----|----------------------|-------------------------|---------|---------|-----------|
| 1.  | Manganese (IV) Oxide | $\text{MnO}_2$          | Aldrich | 86,937  | 99,0%     |
| 2.  | Lantanum Oxide       | $\text{La}_2\text{O}_3$ | Merck   | 325,809 | 99,5%     |

voltmeter, dan *probe* 4 dapat diabaikan karena impedansi voltmeter sangat tinggi. Jadi, karena tidak ada penurunan tegangan pada rangkaian *probe* 3, voltmeter dan *probe* 4, resistansi  $R_{34}$  yang diukur benar-benar resistansi cuplikan antara *probe* 3 dan *probe* 4. Cuplikan yang telah ditempel *FPP* selanjutnya di letakkan di antara dua kutub elektro magnet, sedemikian rupa sehingga permukaan pelet sejajar arah medan magnet.

Proses sintesis dan karakterisasi cuplikan seluruhnya dilakukan di Laboratorium Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN), Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN).

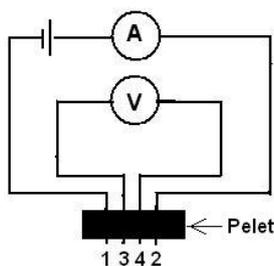
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi sinar-X hasil analisis ditunjukkan pada Gambar 2. Tampak pada gambar tersebut bahwa profil hasil observasi ditunjukkan dengan data titik-titik dan profil hasil kalkulasi digambarkan dengan garis malar; garis-garis pendek vertikal menunjukkan posisi puncak-puncak Bragg, deretan pertama dan kedua (Gambar 2b), berturut-turut untuk posisi puncak Bragg fasa Pnma dan fasa R3c. Di bawah garis-garis pendek vertikal adalah profil deviasi antara harga intensitas hasil observasi dan kalkulasi.

Penghalusan pola difraksi sinar-X dari cuplikan  $\text{LaMnO}_3$  dilakukan, pertama dengan asumsi bahwa struktur kristal cuplikan sesuai dengan fasa R3c (Model 1), kedua dengan menganggap bahwa cuplikan terdiri dari campuran fasa Pnma+fasa R3c (Model 2); dan ketiga dengan menduga bahwa cuplikan hanya mengandung fasa Pnma (Model 3). Masukkan (*input*) parameter struktur kristal mengacu pada hasil penelitian sebelumnya [7].

Langkah pertama (iterasi-1), dilakukan penghalusan pada parameter cacahan latar belakang ( $b_0, b_1, \dots, b_p$ ) dan faktor skala ( $s$ ). Pada iterasi-2, dilakukan penghalusan parameter *FWHM* ( $U, V, W$ ), dan faktor Lorentzian ( $X, Y$ ). Parameter kisi ( $a, b, c$ ) dihaluskan pada iterasi-3. Selanjutnya pada iterasi-4, dihaluskan faktor skala ( $s$ ) dan faktor orientasi *preferred* ( $p$ ), kemudian pada iterasi-5, dihaluskan parameter faktor hunian ( $g$ ), fraksi koordinat atom ( $x, y, z$ ) dan parameter suhu ( $B$ ). Iterasi serentak secara keseluruhan dilakukan mulai iterasi-6. Hasil akhir *refinement* ditunjukkan pada Tabel 1.

Pada saat proses kalkulasi dijumpai beberapa harga faktor hunian atom  $g > 1,0$ , maka parameter tersebut dibuat tetap pada angka 1,0; artinya titik tempat atom (*site*) tersebut terisi (dihuni) penuh (100%). Jadi, harga  $g > 1,0$  tidak memiliki arti fisis. Harga  $g$  untuk atom oksigen pada fasa R3c, Model 2, lebih besar dari 1,0. Namun manakala  $g$  diberi angka tetap 1,0, iterasi terhenti. Dalam *refinement* juga ditemui harga parameter suhu  $B$  negatif, yakni  $B$  untuk atom oksigen pada fasa R3c, Model 2; sesungguhnya parameter suhu negatif juga tidak memiliki arti fisis. Adanya data-data yang tidak memiliki



Gambar 1. . Skema Four Point Probe (FPP)

arti fisis tersebut merupakan indikasi bahwa asumsi struktur Model 2 tidak tepat.

Tampak pada Tabel 1 bahwa semua parameter struktur kristal pada Model 1 dan Model 3 berharga normal. Namun Model 3 memiliki kualitas *fitting* yang lebih baik, diciri dengan harga faktor  $S$  yang lebih kecil (1,42) dibandingkan dengan faktor  $S$  Model 1 (1,59). Disamping itu tampak pada Gambar 2(c) bahwa Model 3 menampilkan kualitas *fitting* paling baik, dimana profil hasil kalkulasi berimpit dengan profil hasil observasi. Dan oleh karenanya, profil deviasi intensitas observasi-kalkulasi hampir menyerupai garis lurus. Ini berarti bahwa fasa yang terbentuk pada cuplikan hasil sintesis dengan metode *milling* energi tinggi dalam penelitian ini adalah fasa tunggal  $\text{LaMnO}_{3+d}$  dimana  $d = 0,000$ , memiliki struktur kristal ortorombik dengan group ruang Pnma No. 62 dengan parameter struktur seperti ditunjukkan pada Tabel 1. Valensi La dan O dalam  $\text{LaMnO}_{3,0}$  berturut-turut adalah +3, dan -2. Oleh karenanya valensi ion-ion Mn adalah +3. Konfigurasi elektron atom Mn netral adalah  $4S^23d^5$ , ini berarti bahwa  $\text{Mn}^{+3}$  memiliki 4 buah elektron di kulit d. Jadi konfigurasi ion  $\text{Mn}^{+3}$  dalam  $\text{LaMnO}_{3,0}$  adalah  $4S^23d^4$ . Keempat elektron di kulit d inilah yang akan menentukan sifat listrik dan magnet bahan ini. Berdasarkan teori medan kristal, orbital 3d mangan pecah menjadi lima orbital, yakni *degenerate* tiga,  $t_{2g}$  dan *degenerate* dua,  $t_g$  dan menurut kaidah Hund, semua spin  $\text{Mn}^{+3}$  memiliki arah yang sama untuk meminimumkan gaya tolak menolak Coulomb, seperti ditunjukkan pada Gambar 3.

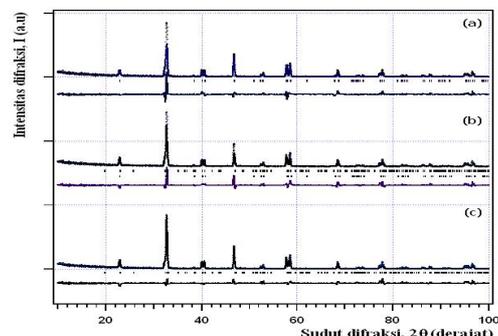
Berdasarkan penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa ada kaitan antara regangan terhadap sifat listrik magnetik  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  [8]. Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan pengukuran regangan kisi untuk menentukan sifat listrik-magnetik  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Regangan kisi ditentukan melalui persamaan Hall [10]:

$$\beta \cdot \cos\theta/\lambda = 2\eta \cdot \sin\theta/\lambda + 0,9/D \dots\dots\dots (2)$$

dimana :

- $\beta$  = Lebar puncak difraksi pada setengah tinggi puncak maksimum
- $\eta$  = Regangan kisi
- $D$  = Ukuran kristalit

Data bidang refleksi ( $hkl$ ), sudut Bragg ( $2\theta$ ), jarak antar bidang kristal ( $d$ ), intensitas yang diamati ( $I_o$ ), intensitas yang dihitung ( $I_c$ ) dan lebar setengah tinggi puncak maksimum ( $\beta$ ) hasil analisis *Rietveld* ditunjukkan pada Tabel 2. Berdasarkan data-data pada tabel tersebut dibuat grafik hubungan antara parameter  $\beta \cdot \cos\theta/\lambda$  terhadap  $\sin\theta/\lambda$ , hasilnya ditunjukkan



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X hasil refinement dengan metode Rietveld dari  $\text{LaMnO}_{3,8}$ , dengan asumsi struktur kristal memenuhi (a) Model 1, (b) Model 2 dan (c) Model 3.

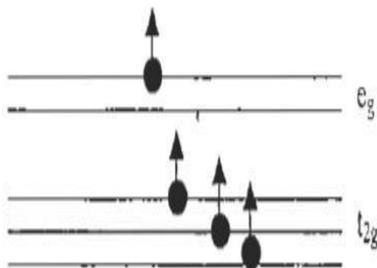
Analisis Struktur Kristal  $\text{LaMnO}_3$  dengan Teknik Difraksi Sinar-X dan Metode Rietveld (Engkir Sukirman)

**Tabel 1.** Parameter struktur kristal dan indeks reliabilitas Rwp, Rp, S, RF dan RI pada Model 1, Model 2, dan Model 3 dari cuplikan  $\text{LaMnO}_{3+x}$  hasil penghalusan dengan teknik difraksi sinar-X metode Rietveld. Angka di dalam kurung adalah ketelitian yang dikenakan pada angka terakhir di belakang koma.

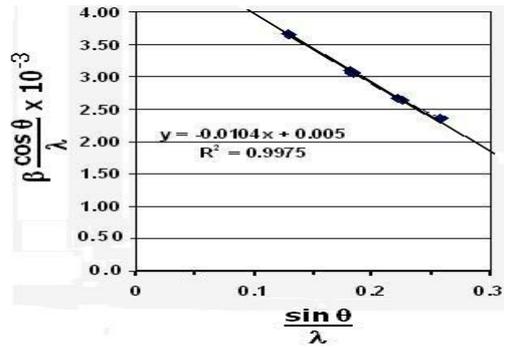
| Parameter penghalusan | Model-1   |           | Model-2  |           | Model-3 |      |
|-----------------------|-----------|-----------|----------|-----------|---------|------|
|                       | R3c       | Pnma      | R3c      | Pnma      | R3c     | Pnma |
| a (Å)                 | 5,527(1)  | 5,441(1)  | 5,519(3) | 5,4405(9) |         |      |
| b (Å)                 | 5,527(1)  | 7,733(1)  | 5,519(3) | 7,717(1)  |         |      |
| c (Å)                 | 13,344(2) | 5,540(1)  | 3,312(6) | 5,537(1)  |         |      |
| La: g                 | 0,71(7)   | 1,0       | 0,9(4)   | 1,0       |         |      |
| x                     | -         | 0,006(5)  | -        | 0,006(3)  |         |      |
| z                     | -         | -0,000(5) | -        | 0,000(3)  |         |      |
| B (Å <sup>2</sup> )   | 0,5(1)    | 0,5(4)    | 0,3(1)   | 1,4(2)    |         |      |
| Mn: g                 | 1,0       | 1,0       | 1,0      | 1,0       |         |      |
| B (Å <sup>2</sup> )   | 3(1)      | 0,4(7)    | 1(1)     | 0,4(3)    |         |      |
| O(1): g               | 1,0       | 1,0       | 1,8(1,0) | 1,0       |         |      |
| x                     | 0,40(2)   | 0,49(4)   | 0,41(1)  | 0,49(3)   |         |      |
| z                     | -         | 0,14(3)   | -        | 0,07(1)   |         |      |
| B (Å <sup>2</sup> )   | 9(1)      | 1(4)      | -2(1)    | 0(2)      |         |      |
| O(2): g               | -         | 1,0       | -        | 1,0       |         |      |
| x                     | -         | 0,30(2)   | -        | 0,33(1)   |         |      |
| y                     | -         | 0,02(2)   | -        | 0,01(2)   |         |      |
| Z                     | -         | 0,78(2)   | -        | 0,83(1)   |         |      |
| B (Å <sup>2</sup> )   | -         | 1(3)      | -        | 8(3)      |         |      |
| Rwp                   | 33,70     | 35,22     | 29,98    |           |         |      |
| Rp                    | 24,80     | 26,15     | 20,72    |           |         |      |
| S                     | 1,59      | 1,67      | 1,42     |           |         |      |
| R <sub>I</sub>        | 21,46     | 24,09     | 25,72    | 17,57     |         |      |
| R <sub>F</sub>        | 13,82     | 17,11     | 15,90    | 16,69     |         |      |
| Fraksi berat (%)      | 100       | 82,82     | 17,18    | 100       |         |      |

pada Gambar 3. Selanjutnya dengan bantuan program EXCEL diplot persamaan garis:  $y = -0,0104x + 0,005$ . Jadi, regangan kisi,  $e = -0,5\%$  dan ukuran kristalit  $\text{LaMnO}_{3+d}$  adalah  $D = 17 \text{ nm}$ . Jadi kristal  $\text{LaMnO}_{3,0}$  mengalami regangan tekan dan menurut Nanda [8],  $\text{LaMnO}_{3,0}$  berperilaku sebagai bahan isolator, antiferromagnetik tipe G.

Peristiwa yang terjadi dalam *milling* energi tinggi adalah tumbukan bola-serbuk-bola. Partikel-partikel serbuk terperangkap diantara bola-bola baja yang sedang bertumbukan. Selanjutnya, serbuk-serbuk mengalami proses *fracture* (pecah), sehingga ukuran butir-butir oksida penyusun mengecil. Selanjutnya ketika butir-butir oksida penyusun dipelet dan disinter terjadi reaksi padatan membentuk fasa baru, yakni fasa  $\text{LaMnO}_3$ . Regangan kisi pada  $\text{LaMnO}_3$  adalah



**Gambar 3.** Konfigurasi elektron  $\text{Mn}_{+3}$  dalam medan elektronik kristal oktahedral.



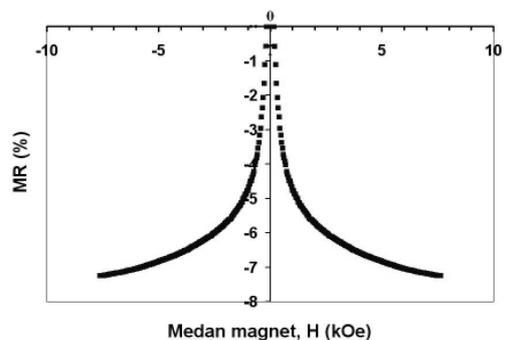
**Gambar 4.** Grafik hubungan linier antara  $\beta \cdot \cos\theta/\lambda$  terhadap  $\sin\theta/\lambda$  pada  $\text{LaMnO}_{3,0}$ .

**Tabel 2.** Data bidang refleksi (hkl), sudut Bragg ( $2\theta$ ), jarak antar bidang kristal (d), intensitas yang diamati ( $I_o$ ), intensitas yang dihitung ( $I_c$ ) dan lebar setengah tinggi puncak maksimum ( $\beta$ ) hasil analisis Rietveld dari cuplikan  $\text{LaMnO}_{3+x}$ .

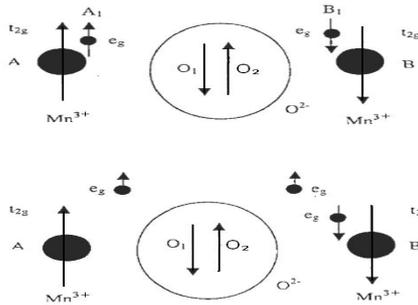
| No. | hkl | $2\theta$ (°) | d (Å)  | $I_o$ (c/s) | $I_c$ (c/s) | $\beta$ (°) |
|-----|-----|---------------|--------|-------------|-------------|-------------|
| 1.  | 101 | 22,897        | 3,8807 | 14.830      | 18.190      | 0,3225      |
| 2.  | 020 | 23,028        | 3,8589 | 1.135       | 1.383       | 0,3217      |
| 3.  | 002 | 32,309        | 2,7685 | 11.098      | 10.806      | 0,2672      |
| 4.  | 121 | 32,699        | 2,7363 | 100.000     | 97.653      | 0,2651      |
| 5.  | 200 | 32,898        | 2,7202 | 11.117      | 10.873      | 0,2640      |
| 6.  | 022 | 40,049        | 2,2495 | 12.532      | 13.099      | 0,2285      |
| 7.  | 220 | 40,540        | 2,2233 | 12.982      | 14.003      | 0,2263      |

regangan tekan. Jadi, kristal  $\text{LaMnO}_{3,0}$  mengalami regangan tekan, hal ini sesuai dengan hasil penelitian terdahulu [7], dimana ditemukan bahwa parameter kisi a dan c pada sel satuan  $\text{LaMnO}_3$  menampilkan ekspansi suhu negatif.

Pengukuran *MR* cuplikan sebagai fungsi medan magnet luar H dilakukan pada rentang -7,6 kOe sampai +7,6 kOe. Hasil pengukuran *MR* sebagai fungsi medan magnet luar pada  $\text{LaMnO}_3$  ditunjukkan pada Gambar 4. Tampak pada gambar tersebut bahwa cuplikan menampilkan sifat *MR* negatif. Suatu bahan dikatakan memiliki sifat *MR* positif/negatif manakala resistansi bahan meningkat/menyusut ketika terkena medan magnet luar. Harga *MR* pada  $\text{LaMnO}_{3,0}$  adalah 7%. Sedangkan respon *MR* dari bahan *CMR* (yakni  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ), bisa mencapai 100.000% pada suhu di sekitar suhu Curie ( $T_c = 200 \text{ K}$  hingga 220K) [1]. Nilai respon *MR* pada  $\text{LaMnO}_{3,0}$  sangat kecil dibandingkan *MR* pada *CMR*. Ketika bahan *CMR* dikenai medan magnet pada suhu di sekitar  $T_c$ ,



**Gambar 5.** Hasil pengukuran respon *MR* pada cuplikan  $\text{LaMnO}_{3,0}$ .



**Gambar 6.** Ilustrasi fenomena pertukaran antara ion  $Mn^{3+}$  dan  $Mn^{3+}$  melalui anion  $O^{2-}$ .

maka terjadi transisi fasa dari isolator-paramagnetik ke konduktor-ferromagnetik. Transisi fasa ini disertai dengan reduksi resistansi yang sangat tajam. Hal ini disebabkan bahan yang semula bersifat isolator berubah menjadi bersifat logam, sehingga perubahan resistansi bahan sangat besar, bahan yang semula berada dalam keadaan arah spin acak (paramagnetik) berubah ke keadaan arah spin teratur (ferromagnetik). Ketidakteraturan spin menyebabkan pembawa muatan dengan orientasi spin berbeda saling menghamburkan satu sama lain, sehingga hambatan listrik naik. Bila pada bahan dipasang medan magnet, spin-spin elektron menjadi terarah. Dengan demikian hamburan pembawa muatan oleh ketidakteraturan spin tidak terjadi lagi, sehingga hambatan listrik menyusut. Oleh karena itu penyusutan hambatan listrik total menjadi sangat besar.

Dalam kasus  $LaMnO_{3,0}$ , pengukuran  $MR$  dilakukan pada suhu kamar, dimana pada suhu tersebut bahan bersifat isolator atau semikonduktor [6], walaupun dikenai medan magnet. Jadi perubahan resistansi listrik ketika dikenai medan magnet eksternal, hanya akibat perubahan keadaan arah spin elektron, dari keadaan acak menjadi teratur. Oleh karena itu perubahan resistansi bahan terhadap medan magnet,  $MR$  kecil. Munculnya interaksi magnetik diantara elektron-elektron diterangkan dengan suatu teori yang disebut interaksi pertukaran (*exchange interaction*) [10]. Arah relatif dari dua spin ( $S_1$  dan  $S_2$ ) yang berinteraksi tidak bisa diubah kecuali dengan mengubah distribusi muatan spasial. Akibatnya ada *coupling* langsung antara arah-arah spin dan ada energi interaksi antara vektor-vektor spin yang besarnya sebanding dengan  $S_1 \cdot S_2$ . Oleh karenanya bila persamaan Schrodinger dari sistem dua spin  $S_1$  dan  $S_2$  dituliskan, ada kontribusi terhadap Hamiltonian total:  $H_M = -2J_{12} S_1 \cdot S_2$ , dimana  $J_{12}$  adalah integral pertukaran terkait dengan probabilitas pertukaran dari dua elektron diantara dua atom.

Untuk memahami fenomena interaksi pertukaran dalam  $La^{3+}Mn^{3+}O_3$ , dimisalkan dua ion  $Mn^{3+}$  dipisahkan oleh sebuah anion oksigen seperti ditunjukkan pada Gambar 6. Ion  $Mn^{3+}$  yang pertama dan elektron  $e_g$  berturut-turut diberi label A dan  $A_1$ . Ion  $Mn^{3+}$  yang kedua dan elektron  $e_g$  berturut-turut diberi label B dan  $B_1$ . Spin elektron oksigen yang dekat ke A dan B berturut-turut diberi label  $O_1$  dan  $O_2$ . Karena interaksi pertukaran antara atom mangan dan oksigen bertanda negatif, maka spin oksigen  $O_1$  menjadi anti paralel dengan  $A_1$  dan spin oksigen  $O_2$  anti paralel dengan spin oksigen  $O_1$ . Juga karena interaksi pertukaran negatif, spin  $B_1$  menjadi anti paralel dengan spin oksigen  $O_2$ . Dalam proses konduksi, elektron  $e_g$  dari A akan mengganti elektron  $O_2$  dan elektron  $O_2$  akan melompat ke ion mangan B dalam keadaan arah spin tetap ke atas (*up*). Namun berdasarkan kaidah Hund, tidak boleh ada

spin elektron konduksi yang anti paralel dengan spin lokal  $B_1$ . Itulah sebabnya kenapa senyawa  $LaMnO_{3,0}$  bersifat isolator-antiferromagnetik.

## KESIMPULAN

Struktur kristal  $LaMnO_{3,0}$  telah berhasil dianalisis dengan teknik difraksi sinar-X metode *Rietveld*. Cuplikan hasil sintesis dengan metode *milling* energi tinggi telah mengkrystal membentuk fasa tunggal senyawa  $LaMnO_{3,0}$ , sistem kristal = ortorombik dan grup ruang =  $Pnma$  No. 62, parameter kisi  $a = 5,444(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 7,709(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 5,540(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , respon  $MR = 7\%$ , ukuran kristalit,  $D = 17 \text{ nm}$  dan regangan kisi,  $\epsilon = -0,5\%$ . Bahan mengalami regangan tekan dan berdasarkan model regangan Nanda, bahan  $LaMnO_{3,0}$  bersifat isolator, antiferromagnetik tipe G. Respon  $MR$  hanya akibat transisi dari keadaan spin tidak teratur ke keadaan spin teratur, tidak disertai transisi fasa isolator ke fasa logam. Oleh karena itu pada suhu kamar,  $LaMnO_{3,0}$  menampilkan respon  $MR$  kecil.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. D. STUDEBAKER, M. TODD, C. STEEGEL and T.H. BAUM, *Material Science and Engineering*, **B 56** (1998) 168-172
- [2]. VIKRAMSEN, NEERAJ PANWAR, ASHOK RAO, C.K. HSU, Y.K. KUO and S.K. AGARWAL, *Solid State Communications*, **145** (2008) 86-90
- [3]. M. MUROI, R. STREET and P. G. MCCORMICK, *J. Solid State Chem*, **152** (2000) 503-510
- [4]. Q. ZHANG and F. SAITO, *J. Alloys Compd.*, **297** (2000) 99-103
- [5]. A.M. BOLARIN, F. SANCHEZ, A. PONCE and E.E. MARTINEZ, *Materials Science and Engineering*, **A 454-455** (2007) 69-74
- [6]. J.A. ALONSO, M.J. MARTINEZ-LOPE, M.T. CASAIS, J.L. MACMANUS-DRISCOLL, P.S.I.P.N. DE SILVA, L.F. COHEN and M.T. FERNANDEZ-DIAZ, *J. Mater. Chem.*, **7** (10) (1997) 2139-2144
- [7]. Q. HUANG, A. SANTORO, J.W. LYNN, R.W. ERWIN, J.A. BORCHERS, J.L. PENG and R.L. GREENE, *Phys. Rev.*, **B 55** (22) (1997) 14987-14999
- [8]. B.R.K. NANDA and S. SATPATHY, Density Functional Studies of  $LaMnO_3$  Under Uniaxial Strain, *Preprint Submitted to Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, April 8, (2010)
- [9]. IZUMI F., *A Rietveld-Refinement Program RIETAN-94 for Angle-Dispersive X-Ray and Neutron Powder Diffraction*, National Institute for Research in Inorganic Materials, Ibaraki, Japan, (1994) 1-21
- [10]. H.P. KLUG and L.E. ALEXANDER, *X-ray Diffraction Procedures*, 2<sup>nd</sup>Ed., John Wiley and Sons, New York, (1973) 1231