

## STUDI AWAL KARAKTERISASI ESR SAMPEL MANGANAT $\text{CaMnO}_3$

**Budhy Kurniawan, Indra Putra Siahainenia, Bambang P.S, Budi Siswanto,  
Dudung A.K, Muzadi Didik O, Suharno, Sumarjianto, Adin Sarmawan,  
Y.E. Gunanto dan Lingga Hermanto**

*Jurusan Fisika, FMIPA - UI  
Kampus Baru Depok, Depok 16424*

### ABSTRAK

**STUDI AWAL KARAKTERISASI ESR SAMPEL MANGANAT  $\text{CaMnO}_3$ .** Fenomena magnetoresistansi adalah fenomena yang menunjukkan terjadinya perubahan resistansi listrik suatu material karena adanya pengaruh medan magnet luar. Fenomena ini banyak ditemukan pada material manganat tanah jarang yang kini telah menjadi pusat perhatian. Karakteristik yang menonjol pada bahan ini adalah terjadinya transisi fasa magnetik dari keadaan isolator (paramagnetik) menjadi konduktor (feromagnetik) atau sebaliknya sebagai fungsi konsentrasi pendopongan material tanah jarang.  $\text{CaMnO}_3$  merupakan salah satu senyawa induk yang digunakan dalam material manganat tanah jarang. Hasil pengukuran XRD pada suhu ruang menunjukkan bahwa  $\text{CaMnO}_3$  dapat dihasilkan melalui pemanasan sampai  $1000^\circ\text{C}$  setelah dilakukan penggerusan dan *milling* campuran  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$ . Pengukuran ESR terhadap  $\text{CaMnO}_3$  pun telah dilakukan pada suhu ruang dengan lebar sapuan 500 mT dan pada frekuensi 9,47 GHz. Hasil pengukuran ESR menunjukkan bahwa  $\text{CaMnO}_3$  bersifat paramagnetik dan sifat keparamagnetan  $\text{CaMnO}_3$  ini secara dominan dipengaruhi oleh bahan dasar  $\text{MnO}_2$ .

**Kata kunci :** Kolosal magnetoresistansi, manganat perovskite, manganat tanah jarang

### ABSTRACT

**PRELIMINARY STUDY OF ESR CHARACTERIZATION OF MANGANATE SAMPLE  $\text{CaMnO}_3$ .** Magnetoresistance phenomenon is the property of some materials to lose or gain electrical resistance when an external magnetic field is applied to them. This phenomenon found at rare earth manganate material which nowadays has attracted much interest. Uppermost characteristic at this material is the magnetic phase transition from isolator (paramagnetic) to conductor (ferromagnetic) or on the contrary as the function of rare earth material concentration.  $\text{CaMnO}_3$  is one of the parental compounds which are used in rare earth manganate material. Result of XRD measurement at room temperature indicate that  $\text{CaMnO}_3$  can be yielded by heating until  $1000^\circ\text{C}$  after grinding and milling the mixture of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{MnO}_2$ . ESR measurement of  $\text{CaMnO}_3$  have been done at room temperature with sweep width 500 mT and frequency 9.47 GHz. Result of ESR measurement indicate that  $\text{CaMnO}_3$  is paramagnetic and this paramagnetism dominantly influenced by its elementary material  $\text{MnO}_2$ .

**Key Word :** Collosal magnetoresistance, manganate perovskite, rare-earth manganate

### PENDAHULUAN

Manganat tanah jarang dengan rumus umum  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{trivalent rare earth}$ ,  $\text{A}=\text{divalent alkaline earth}$ ) memiliki karakteristik yang menarik, yaitu magnetoresistansi. Fenomena magnetoresistansi adalah sebuah gejala yang menggambarkan terjadinya perubahan resistansi (hambatan listrik) pada suatu bahan bila diberikan medan magnet luar [1]. Resistansi ini bisa diatur dengan mengatur konsentrasi kation dan medan magnet luarnya [2]. Efek magnetoresistansi ini pertama kali ditemukan oleh William Thomson pada tahun 1857, tetapi medan magnet yang digunakan hanya mampu mempengaruhi hambatan listrik tidak lebih dari 5%.

Sekarang penelitian tentang material Manganat ini berkembang dengan ditemukannya efek *giant magnetoresistance* (1998), *collosal magnetoresistance* (1993) dan *tunneling magnetoresistance* [1]. Perubahan sifat magnet dalam magnetoresistansi ini ditunjukkan dengan adanya perubahan fasa magnetik dari paramagnetik menjadi feromagnetik sebagai fungsi konsentrasi pendopongan tanah jarang pada *parental compound*  $\text{AMnO}_3$ . Material  $\text{CaMnO}_3$  merupakan salah satu *parental compound* yang digunakan [2]. Sifat magnetiknya paramagnetik pada suhu ruang karena bahan penyusun  $\text{CaMnO}_3$  ini adalah

$\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  yang keduanya bersifat paramagnetik pada suhu ruang.

Penerapan sinar X pada kristal adalah dengan menganggap bidang kisi sebagai cermin dan kristal sebagai tumpukan bidang kisi dengan jarak pemisahan bidang  $d$ . Jika selisih panjang jalan merupakan kelipatan bilangan bulat dari panjang gelombang ( $AB + BC = n\lambda$ ), maka gelombang yang dipantulkan sefasa dan berinterferensi konstruktif. Hukum ini dikenal dengan hukum Bragg dan digunakan untuk menentukan struktur kristal [3].

Keberadaan elektron yang tidak berpasangan di dalam molekul atau ion dapat menghasilkan pemisahan level energi karena interaksi momen magnet elektron dengan medan magnet luar yang diberikan [4]. Keadaan *spin* inilah yang dipelajari dalam spektroskopi resonansi *spin* elektron. Dengan pemberian gelombang elektromagnetik dengan frekuensi yang sesuai dengan beda level energi tersebut, dapat menstimulasi transisi *spin* elektron antar level keadaan *spin* yang berada dalam medan magnet ini. Frekuensi gelombang elektromagnetik semacam itu berada dalam daerah frekuensi gelombang mikro [5]. Kemunculan sinyal ESR mencerminkan sifat keparamagnetan dan konsentrasi momen magnet dapat dihitung dengan mengintegrasikan kurva absorpsi [6].

## METODE PERCOBAAN

Proses preparasi sampel dimulai dengan pencampuran bahan dasar  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  dengan komposisi campuran sesuai dengan persamaan reaksi kimia. Sebagian bahan campuran digerus tangan selama 6 jam dengan bantuan katalis 2-propanol, sedangkan sebagian lagi dilakukan proses *milling* dengan variasi waktu 6 jam dan 24 jam. Pengambilan data XRD dilakukan dengan difraktometer XRD *Phillips* yang menggunakan radiasi  $\text{Cu K}\alpha$  dengan panjang gelombang 1,5406 Å. Pengukuran dilakukan terhadap 6 sampel yaitu  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  (sebagai bahan dasar) serta 4 sampel  $\text{CaMnO}_3$  (proses gerus setelah pemanasan 1000 °C dan 1200 °C, proses *milling* 6 jam dan 24 jam setelah pemanasan 1200 °C). Dari data XRD diharapkan, masing-masing sampel  $\text{CaMnO}_3$  pada proses penggerusan dan proses *milling* tidak memperlihatkan adanya kehadiran sinyal XRD bahan dasarnya (yaitu  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$ ) yang berarti menunjukkan telah terbentuknya fasa baru  $\text{CaMnO}_3$ .

Pengambilan data ESR dilakukan dengan spektrometer ESR tipe JES-RE1X. Pengujian ESR dilakukan terhadap bahan  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  dan  $\text{CaMnO}_3$  dengan variasi *gain* dan interval medan magnet. Sampel  $\text{CaMnO}_3$  yang digunakan dalam pengujian ESR yaitu dua sampel proses penggerusan (setelah pemanasan 1000°C dan 1200 °C) dan dua sampel proses *milling* (6 jam dan 24 jam setelah pemanasan 1200 °C). Diharapkan semua sampel  $\text{CaMnO}_3$

menghasilkan spektrum ESR yang berarti menunjukkan sifat keparamagnetan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran telah dilakukan terhadap 6 sampel yaitu  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  serta 4 sampel  $\text{CaMnO}_3$ . Hasil kemudian akan dibandingkan dengan literatur yang diperoleh dari *International Centre of Diffraction Data (ICDD)*. Bila ternyata pada sampel  $\text{CaMnO}_3$  tidak diperoleh lagi *peak* dan jarak  $d$  seperti pada  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  maka dapat disimpulkan sudah terjadi perubahan fasa pada proses pencampuran bahan dasar tersebut. Hasil XRD dan perbandingannya terhadap literatur dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan hasil XRD bahan dasar dan sampel

Bahan	Kesalahan rata-rata $d$	Jumlah d-spacing	Ket
$\text{CaCO}_3$	0,09%	16	
$\text{MnO}_2$	0,13%	12	
$\text{CaMnO}_3$	0,07%	11	Gerus (1000C)
	0,31%	13	Gerus (1200C)
	0,72%	9	Milling 6 jam (1200C)
	0,26%	13	Milling 24 jam (1200C)

Pola difraksi sinar X bahan dasar  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  telah menunjukkan hasil yang memuaskan. Deviasi terjadi pada 3 angka di belakang koma. Dengan kesalahan rata-rata 0,087% untuk  $\text{CaCO}_3$  dan 0,129% untuk  $\text{MnO}_2$ . Ini dapat dimaklumi karena kedua material ini adalah bahan dasar yang belum diberikan perlakuan apapun. Kesalahan rata-rata  $\text{MnO}_2$  terlihat lebih besar bila dibandingkan dengan kesalahan rata-rata  $\text{CaCO}_3$ . Hal ini dimungkinkan karena kemurnian  $\text{MnO}_2$  (90% kemurnian).

Pola difraksi sinar X untuk  $\text{CaMnO}_3$  menunjukkan hasil yang memuaskan. Dengan kesalahan rata-rata kurang dari 1%. Terlihat dengan semakin tingginya derajat pemanasan serta semakin lamanya proses *milling* maka semakin mirip sampel hasil penelitian dengan literatur. Hal ini telah diprediksikan sebelumnya. Tetapi yang perlu digarisbawahi adalah bahwa fasa baru  $\text{CaMnO}_3$  sudah terbentuk dengan pemanasan sampai 1000 °C.

Sinyal ESR menunjukkan keparamagnetan suatu material. Pendekatan dalam menentukan konsentrasi momen magnet relatif dari kurva ESR dapat diekspresikan dengan :

$$I = Y'_{\max} (\Delta H_{pp})^2 [6].$$

Nilai  $g$  yang merupakan karakteristik suatu material dapat diperoleh dengan rumus :

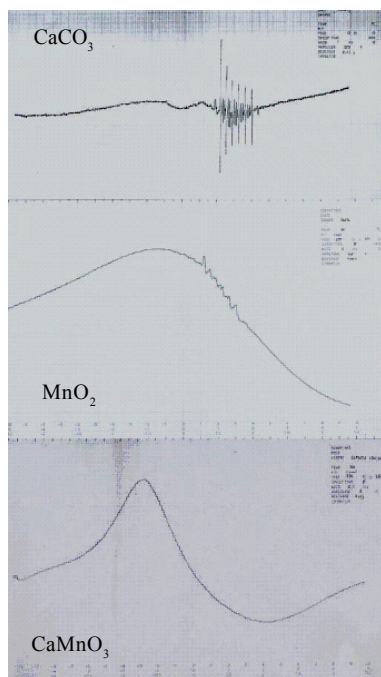
$$g = hv / \beta B [3].$$

Hasil penelitian ESR dapat dilihat pada Tabel 2 dan Gambar 1.

**Tabel 2.** Pengolahan data ESR bahan dasar dan CaMnO<sub>3</sub> setelah pemanasan 1000°C

Bahan	B	g	dHpp (mT)	dIpp (au)	m	Gain	dIpp* (au)	I
CaCO <sub>3</sub>	300	2.2459	50	1.3	0.1036	250	0.0502	125.48
MnO <sub>2</sub>	367.5	1.8334	275	15	0.1522	125	0.7884	59625.49
CaMnO <sub>3</sub>	253	2.6631	172.5	14.6	0.1507	5	19.3762	576564.4

Adanya sinyal ESR pada CaCO<sub>3</sub> menunjukkan bahwa material ini bersifat paramagnetik pada suhu ruang. Sinyal ESR muncul pada kisaran medan magnet 250 mT dengan *gain* 250 kali. Interval ini mendekati interval munculnya sinyal ESR Mn<sup>2+</sup> yang digunakan sebagai standar sinyal ESR meskipun dengan bentuk sinyal yang berbeda. Dan sinyal ini merupakan khas CaCO<sub>3</sub> menurut B. Engin, O. Güven dan F. Köksal [7]. Diperoleh nilai g yang bervariasi dengan nilai g=2,2459 yang menghasilkan intensitas yang paling besar. Konsentrasi momen magnet total pembawa sifat paramagnetik CaCO<sub>3</sub> sangat lemah (=83,945) yang menunjukkan sifat paramagnetik CaCO<sub>3</sub> tidak terlalu kuat.



**Gambar 1.** Perbandingan spectrum ESR bahan dasar dan sampel CaMnO<sub>3</sub>

Bahan MnO<sub>2</sub> pun menunjukkan adanya sinyal ESR, ini menunjukkan MnO<sub>2</sub> merupakan golongan paramagnetik. Sinyal ESR MnO<sub>2</sub> muncul pada kisaran yang lebih lebar dan jauh lebih tinggi daripada CaCO<sub>3</sub> (*gain* MnO<sub>2</sub> 125 kali). Diperoleh juga nilai g yang bervariasi dengan nilai g=1,8334 yang menghasilkan intensitas yang paling besar. Konsentrasi momen magnet relatif MnO<sub>2</sub> yang jauh lebih besar dibandingkan dengan CaCO<sub>3</sub> menunjukkan bahwa sifat paramagnetik MnO<sub>2</sub> lebih kuat dibandingkan CaCO<sub>3</sub>. Muncul pula sinyal

*overlap* Mn<sup>2+</sup> pada sinyal ESR MnO<sub>2</sub>. Menunjukkan bahwa salah satu pembawa sifat keparamagnetan MnO<sub>2</sub> adalah Mn<sup>2+</sup>. Meskipun konsentrasi momen magnet Mn<sup>2+</sup> tidak terlalu besar (=5,5117) dibandingkan dengan konsentrasi momen magnet pembawa sifat yang dominan pada MnO<sub>2</sub> (=29812.75).

Keempat sampel CaMnO<sub>3</sub> pun menghasilkan sinyal ESR, ini membuktikan bahwa material CaMnO<sub>3</sub> bersifat paramagnetik pada suhu kamar sebagaimana yang diprediksikan sebelumnya. Konsentrasi momen magnet pembawa sifat paramagnetik CaMnO<sub>3</sub> sangat besar (=576564.4), menunjukkan sifat paramagnetik yang sangat kuat (*gain* hanya 5 kali). Bila kita bandingkan ketiga konsentrasi momen magnet bahan CaCO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> dan CaMnO<sub>3</sub> terlihat bahwa sifat paramagnetik MnO<sub>2</sub> adalah yang paling dominan mempengaruhi sifat paramagnetik CaMnO<sub>3</sub>. Sebenarnya sifat paramagnetik CaCO<sub>3</sub> pun mempengaruhi CaMnO<sub>3</sub>, tetapi sangat kecil. Hal ini dapat dibuktikan pada spektrum ESR CaMnO<sub>3</sub>, dimana dengan menggunakan standar Mn<sup>2+</sup> – yang menunjukkan interval kemunculan sinyal ESR CaCO<sub>3</sub> – memperlihatkan sinyal ESR CaCO<sub>3</sub> yang sangat kecil.

## KESIMPULAN

Berdasarkan dari hasil penelitian pembuatan CaMnO<sub>3</sub> dan dengan membandingkannya dengan literatur maka dapat diambil kesimpulan bahwa pada pencampuran bahan dasar CaCO<sub>3</sub> dan MnO<sub>2</sub> dengan perlakuan gerus dan *milling* serta perlakuan panas sampai 1000 °C dapat menghasilkan fasa baru CaMnO<sub>3</sub>. Kemudian fenomena kemagnetan CaMnO<sub>3</sub> pada suhu ruang adalah paramagnetik dan fenomena keparamagnetikan yang paling dominan pada CaMnO<sub>3</sub> berasal dari bahan dasar MnO<sub>2</sub>.

## DAFTARACUAN

- [1.] WIKIPEDIA, *the free encyclopedia*. [Http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistance](http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistance)
- [2.] J. Z. SUN, *Thin Film Trilayer Manganate Junctions*, (1998)
- [3.] P.W AKINS, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, (1990)
- [4.] M. OMAR, *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley, (1993)
- [5.] GORDON M. BARROW, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, (1996)
- [6.] J. E. WERTZ AND J.R BOLTON, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, (1972)
- [7.] B. ENGIN, O. GÜVEN and F. KÖKSAL, Thermoluminescence and electron spin resonance properties of some travertines from Turkey, *Journal Physics*, **51** (1999) 729-746