

## GIANT MAGNETORESISTANCE PADA PADUAN $\text{CaMnO}_3$

Wisnu Ari Adi<sup>1</sup>, Setyo Purwanto<sup>1</sup>, Engkir Sukirman<sup>1</sup>,  
Dudung Abdul Kodir<sup>2</sup> dan Budhy Kurniawan<sup>2</sup>

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang

<sup>2</sup>Departemen Fisika, FMIPA-UI

Kampus Baru UI, Depok 16424

### ABSTRAK

**GIANT MAGNETORESISTANCE PADA PADUAN  $\text{CaMnO}_3$ .** Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi *Giant Magnetoresistance* (GMR) paduan  $\text{CaMnO}_3$ . Sintesis bahan  $\text{CaMnO}_3$  menggunakan metode *Mechanical Alloying*. Bahan ini dimilling selama 12 jam dan dilakukan proses pemanasan pada suhu 1000 °C selama 9 jam. Hasil pengukuran dengan difraksi sinar-x (XRD) menunjukkan bahwa paduan  $\text{CaMnO}_3$  memiliki kualitas yang cukup baik. Hasil foto dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) menunjukkan bahwa butir-butir kristal berbentuk bulat-bulat hampir homogen di seluruh permukaan paduan dengan ukuran butiran sekitar 200 nm hingga 300 nm walaupun masih tampak adanya porositas. Paduan  $\text{CaMnO}_3$  ini memiliki rasio *magnetoresistance*  $\Delta\rho/\rho$  cukup besar sebesar 28%. Disimpulkan bahwa telah diperoleh paduan *giant magnetoresistance*  $\text{CaMnO}_3$  yang memiliki sifat *magnetoresistance* sangat baik. Rasio GMR pada penelitian ini 2 kali hingga 10 kali lebih besar dibandingkan dengan penelitian sebelumnya.

**Kata kunci :** *Giant Magnetoresistance*,  $\text{CaMnO}_3$

### ABSTRACT

**THE GIANT MAGNETORESISTANCE ON THE  $\text{CaMnO}_3$  COMPOUND.** Synthesis and characterization of the giant magnetoresistance (GMR)  $\text{CaMnO}_3$  has been performed. Synthesis of  $\text{CaMnO}_3$  material was done by mechanical alloying method. The material is milled for 12 hours and sintered at 1000 °C for 9 hours. The result of the XRD measurement shows that the material has good quality. The result of the SEM photo shows that the  $\text{CaMnO}_3$  particles appear to be homogenizes nearly and have particle size about 200 – 300 nm. The  $\text{CaMnO}_3$  alloy has magnetoresistance ratio  $\Delta\rho/\rho$  of about 28%, which is 2 until 10 time as larger than other researchers. We conclude that giant magnetoresistance material of  $\text{CaMnO}_3$  has been successfully synthesis.

**Key words :** *Giant Magnetoresistance*,  $\text{CaMnO}_3$

### PENDAHULUAN

*Giant Magnetoresistance* (GMR) pertama kali diteliti pada lapisan tipis magnet *multilayer* Fe/Cr pada tahun 1998 [1]. Pada sistem ini, lapisan magnetik besi setebal 30 Å dipisahkan oleh lapisan chromium setebal 9 Å hingga 30 Å. Momen magnetik lapisan Fe yang bersifat feromagnetik dikelilingi oleh lapisan Cr yang bersifat antiferomagnetik. Dengan mengurangi ketebalan dari lapisan antiferomagnetik Cr diantara lapisan Fe, dapat dihasilkan efek *magnetoresistance* yang sangat besar. Pada suhu 4,2 K dan medan magnetik 2 T, lapisan Cr setebal 9 Å dapat menghasilkan penurunan resistansi hampir 50 %. Sedangkan pada suhu kamar, resistansi berkurang sampai 25 %.

Dewasa ini banyak bahan-bahan lain yang ditemukan dan memperlihatkan perilaku *Giant*

*Magnetoresistance* (GMR) terutama pada bahan yang memiliki komposisi  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$  dimana A adalah *triple ionized atom* yaitu atom yang memiliki jumlah valensi 3+ (misal : La, Nd atau Pr), dan B adalah *double ionized atom* yaitu atom yang memiliki jumlah valensi 2+ (misal : Ca atau Sr). Struktur kristal bahan ini menyerupai mineral *perovskite*,  $\text{CaTiO}_3$ . Bahan ini juga dikenal sebagai *like perovskite* atau *perovskite* sederhana. Dari pelopor peneliti sebelumnya yang dilakukan sejak tahun 1950. Mereka menerbitkan beberapa *review* dari sistem biner  $\text{LaMnO}_3$ - $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ - $\text{SrMnO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ - $\text{BaMnO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ - $\text{CdMnO}_3$  dan  $\text{LaMnO}_3$ - $\text{PbMnO}_3$ . Mangan (Mn) dipilih sebagai ion penyusun bahan magnetik sebab pada paduan  $\text{LaMnO}_3$ , Mn memperlihatkan sifat feromagnetik pada suhu rendah [2].

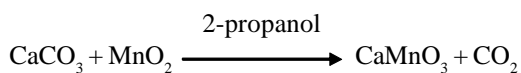
Penelitian sebelumnya yang dilakukan pada sampel  $\text{RMnO}_3$  (R = La, Ca, dan Sr) diperoleh rasio *GMR* hanya berkisar 16% hingga 18% [3]. Juga dilaporkan bahwa rasio *GMR* sampel  $\text{LaMnO}_3$  hanya 0,8 % hingga 1% [4].

Pada makalah ini dilaporkan hasil penelitian *GMR* pada paduan  $\text{CaMnO}_3$ . Bahan  $\text{CaMnO}_3$  disintesis dengan metode reaksi padatan (*solid state reaction*), yaitu dengan mencampurkan bahan dasar kemudian di-*milling* sedemikian rupa sehingga diharapkan dapat diperoleh campuran yang homogen dengan ukuran partikel yang sangat kecil. Pembentukan fasa paduan ini dilakukan dengan memanaskan pada suhu tertentu dengan waktu penahanan yang cukup lama dengan harapan paduan ini dapat mengikat oksigen cukup banyak sehingga kesempurnaan fasa  $\text{CaMnO}_3$  dapat tercapai.

Jadi tujuan penelitian ini adalah untuk mensintesis dan mengkarakterisasi paduan  $\text{CaMnO}_3$  yang memiliki rasio *magnetoresistance* sangat tinggi.

## METODE PERCOBAAN

Sampel  $\text{CaMnO}_3$  dibuat dengan metode reaksi padatan dari oksida-oksida penyusun, yaitu : *Calcium Carbonate* ( $\text{CaCO}_3$ ) dan *Manganese (IV) Oxide* ( $\text{MnO}_2$ ), dengan perbandingan stokiometri unsur Ca : Mn = 1 : 1.  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  berturut-turut dengan kemurnian 95% dan 90%, dicampurkan dengan memakai katalis 2-propanol dan memenuhi persamaan reaksi :



Metode pencampuran bahan ini dengan menggunakan teknik *Mechanical Alloying*. Peralatan yang digunakan adalah *Planetary Ball Mill* yang terdapat di laboratorium Fisika Universitas Indonesia dengan spesifikasi sebagai berikut : *normal speed* = 100 rpm, *run time* = 30 menit, *balance time* 30 = menit, *of time* = 5 menit, dan *on of cycle* = 6 kali. Proses ini banyak digunakan untuk menghasilkan berbagai macam bahan nanostruktur.

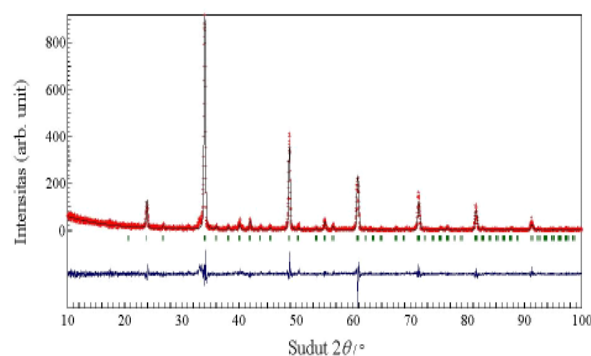
*Ball Mill* ini terdiri dari sebuah wadah (*vial*) yang di dalamnya terdapat bola-bola (*hard ball*) yang bergerak secara sentrifugal dan berfungsi untuk menghaluskan sampel serbuk. Selain untuk menghasilkan butiran yang relatif kecil, *Ball Mill* ini juga menyebabkan terbentuknya struktur yang metastabil. Pada penelitian ini sampel  $\text{CaMnO}_3$  di-*milling* selama 12 jam di suhu ruang. Kemudian sampel tersebut dipanaskan pada suhu 1000 °C selama 9 jam.

Setelah proses pemanasan, sampel dicetak sehingga berbentuk pelet silinder. Proses pencetakan dilakukan dengan memberikan tekanan dari satu sisi (*single action pressing*). Masing-masing sampel yang telah dicetak memiliki dengan diameter 10 mm dan tebal 2 mm sampai dengan 3 mm pada tekanan 5000 psi.

Pengamatan kualitas dan kuantitas fasa-fasa di dalam sampel dilakukan dengan *X-Ray Diffractometer (XRD)* merek Philip, type PW1710. Pengukuran pola difraksi sampel dilakukan dengan berkas sinar-X dari tabung anoda Cu dengan panjang gelombang,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , *mode* = *continuous-scan*, *step size* =  $0,02^\circ$ , dan *time per step* = 0,5 detik. Pengamatan strukturmikro sampel dilakukan dengan menggunakan *SEM (Scanning Electron Microscope)* 515 Phillip. Sedangkan pengukuran *GMR* sampel dilakukan dengan menggunakan alat ukur V-I dan V-T dengan metode *Four Point Probe (MFPP)* [5]. Karakterisasi sampel tersebut dilakukan di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis pola difraksi sinar-X dengan metode *Rietveld* [6] pada sampel  $\text{CaMnO}_3$  dilakukan dengan prosedur sebagai berikut : sampel dimisalkan hanya terdiri dari  $\text{CaMnO}_3$ , oleh karena itu hanya dimasukkan parameter struktur kristal fasa  $\text{CaMnO}_3$ . Pada *refinement* (penghalusan) tahap pertama sebanyak 20 iterasi, dihasilkan *occupation factor* *g* untuk atom Ca dan Mn, masing-masing lebih besar dari 1,0 dan parameter-parameter lainnya berharga normal ( $0 < g \leq 1$ ). Kemudian *refinement* diulang dengan mempertahankan harga  $g(\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Mn}^{4+}) = 1,0$ . Hasil iterasi menunjukkan bahwa semua parameter struktur kristal dan parameter kisi berharga normal. Atom-atom ringan seperti oksigen juga di-*refinement* dengan menggunakan data dari hasil penelitian terdahulu [7]. Hasil *refinement* tersebut kemudian *diplot* menggunakan program grafik IGOR Pro dan diperoleh kurva *fitting* pola difraksi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil refinement dari pola difraksi sinar-x pada paduan  $\text{CaMnO}_3$

Tampak pada Gambar 1 bahwa pola difraksi sinar-x hasil observasi dan kalkulasi berturut-turut ditunjukkan dengan simbol (symbol +) dan (line -). Posisi puncak dan kurva selisih antara observasi dan kalkulasi berturut-turut ditunjukkan dengan simbol (bar |), dan (line -) [7]. Pada Gambar 1 tampak bahwa pola difraksi hasil analisis menunjukkan adanya puncak-puncak yang berimpit dengan profil pola

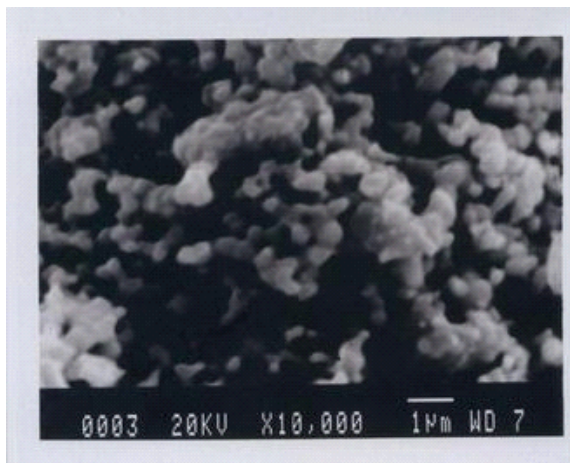
difraksi fasa  $\text{CaMnO}_3$ . Hal ini menunjukkan bahwa sampel yang telah dibuat memiliki fasa  $\text{CaMnO}_3$ . Sedangkan data parameter struktur kristalnya ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data parameter struktur kristal pada sampel  $\text{CaMnO}_3$

Atom	Faktor hunian atom, g	Koordinat fraksi atom		
		x	y	z
Ca	1,0	0,032(2)	0,25	-0,013(5)
Mn	1,0	0,0	0,0	0,5
O(1)	0,85(2)	0,488(7)	0,25	0,079(2)
O(2)	0,95(9)	0,226(1)	0,020(7)	0,708(1)

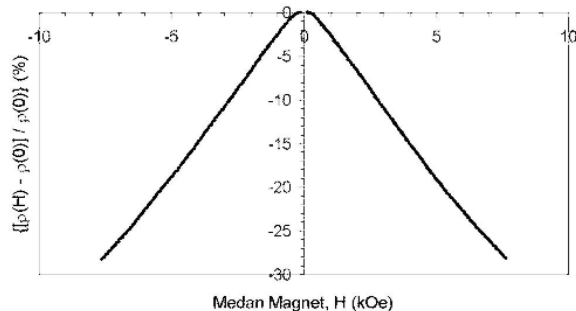
Data parameter kisi, suhu dan faktor R untuk sampel  $\text{CaMnO}_3$  berturut-turut adalah  $a = 5.2965(6) \text{ \AA}$ ;  $b = 7.479(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 5.278(1) \text{ \AA}$ ;  $Q_j = 4.2(2)$ ;  $R_{wp} = 29,3$ ;  $R_p = 19,8$ ;  $R_1 = 11,8$ ;  $R_F = 11,0$ ; dan  $S = 1,28$ . Tampak bahwa faktor R relatif kecil, dan faktor S bernilai lebih kecil dari nilai standar *Rietveld* ( $S_{\text{standar}} = 1,30$ ). Sampel  $\text{CaMnO}_3$  memiliki struktur kristal *orthorhombic* dengan *space group* Pnma (No. 62).

Pada Gambar 2 adalah mikro struktur dari permukaan sample  $\text{CaMnO}_3$  dipotret menggunakan SEM, dengan perbesaran hingga 10000 kali. Pada Gambar 2, tampak bahwa butir-butir kristal berbentuk bulat-bulat hampir homogen di seluruh permukaan sampel dengan ukuran butiran sekitar 200 nm hingga 300 nm. Dari foto SEM tersebut juga tampak hasil proses difusi akibat proses pemanasan.



Gambar 2. Foto SEM pada  $\text{CaMnO}_3$  dengan perbesaran 10.000 kali

Pada Gambar 3 diperlihatkan sifat *GMR* paduan  $\text{CaMnO}_3$  yang diukur dalam rentang medan magnet -7,6 kOe sampai dengan 7,6 kOe. Sifat *GMR* adalah perubahan resistivitas bahan dalam pengaruh medan magnet luar  $H$ . Sifat *magnetoresistance* yang lazim diteliti banyak orang adalah *negative magnetoresistance*. Apabila gejala penurunan resistivitas ini cukup besar maka disebut dengan sifat *Giant Magnetoresistance* (*GMR*). Sifat *GMR* dicirikan dengan rasio *magnetoresistance*, yaitu  $\Delta\rho/\rho$ , dimana  $\Delta\rho/\rho$  adalah



Gambar 3 . Kurva  $\Delta\rho/\rho$  terhadap medan magnet  $\text{CaMnO}_3$  yang dimilling selama 12 jam dengan pemanasan pada suhu  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 9 jam

selisih harga tahanan listrik (resistivitas) ketika dikenakan medan magnet. Dan  $\Delta\rho/\rho$  disini diukur pada kondisi arah medan magnet luar searah medan magnetisasi bahan. Sifat *magnetoresistance* terjadi akibat adanya transisi fasa metamagnetik dimana momen atom  $Mn$  yang tersusun secara antiferomagnetik akan berubah menyusun dirinya menjadi feromagnetik ketika dikenakan medan magnet luar [8].

Proses pemanasan diyakini telah mengubah mikro struktur, semula hanya berupa kumpulan serbuk menjadi serbuk yang lebih rapat dan kemudian membentuk pulau-pulau dari fasa yang sama yaitu  $\text{CaMnO}_3$ . Proses pemanasan ini juga mengakibatkan terbentuknya *grain* yang berisi domain magnetik fasa  $\text{CaMnO}_3$ . Berdasarkan model *magnetic granular solid* [8], besaran resistivitas muncul akibat terjadinya hamburan (*scattering*) elektron oleh *potensial grain* dan *momen dipole* magnetik antara *domain* di dalam suatu butir.

Sedangkan proses *milling* diyakini telah memberikan kontribusi besar untuk peningkatan rasio *magnetoresistance*. Proses *milling* ini mengakibatkan hancurnya partikel besar menjadi partikel yang lebih kecil. Sedangkan setiap partikel terdiri dari beberapa *grain*, sehingga memiliki *grain boundary*. Apabila dalam satu partikel memiliki *grain boundary*, maka terdapat *domain magnetic* dengan arah yang bermacam-macam, sehingga untuk membalik *domain magnetic* tersebut diperlukan energi yang cukup besar. Berbeda apabila dalam satu partikel hanya ada satu *grain*, maka *domain magnetic* dapat dengan mudah dibelokkan menjadi satu arah magnetisasi. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa terdapat beberapa partikel yang hanya memiliki satu *grain* akibat proses *milling*. Dengan demikian pembalikan *domain magnetic* dari antiferomagnetik feromagnetik akan mudah terjadi pada medan magnet yang relatif rendah.

Pada paduan  $\text{CaMnO}_3$  yang dimilling selama 12 jam dengan proses pemanasan pada  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 9 jam memiliki harga rasio *magnetoresistance* cukup besar yaitu berkisar 28%. Penelitian yang dilakukan sebelumnya dengan menggunakan sampel  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{La, Ca, dan Sr}$ ) menghasilkan rasio *magnetoresistance* hanya berkisar 16 % hingga 18% [3].

Begitu pula menurut penelitian sebelumnya dilaporkan bahwa rasio *magnetoresistance* sampel  $\text{LaMnO}_3$  hanya berkisar 0,8 % hingga 1% [4]. Hasil penelitian ini memiliki rasio *magnetoresistance* yang jauh lebih baik dibandingkan dengan penelitian-penelitian sebelumnya diduga disebabkan paduan ini memiliki ukuran butir yang sangat kecil. Keberhasilan ini memberikan dampak positif pada penelitian-penelitian selanjutnya guna meningkatkan kualitas bahan-bahan yang memiliki sifat *GMR* yang cukup tinggi.

## KESIMPULAN

Dalam penelitian ini telah dilakukan sintesis dan karakterisasi *giant magnetoresistance* pada paduan  $\text{CaMnO}_3$ . Hasil analisis menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk pada paduan ini hanyalah fasa  $\text{CaMnO}_3$ . Dari hasil foto *SEM* ditunjukkan bahwa butir-butir kristal berbentuk bulat-bulat hampir homogen di seluruh permukaan sampel dengan ukuran butiran sekitar 200 nm hingga 300 nm.  $\text{CaMnO}_3$  hasil sintesis pada penelitian ini memiliki rasio *magnetoresistance*  $\Delta\rho/\rho$  sebesar 28%. Rasio *magnetoresistance* ini jauh lebih baik dibandingkan rasio *magnetoresistance* yang diperoleh peneliti-peneliti lain. Rasio *magnetoresistance* pada penelitian ini 2 kali hingga 10 kali lebih besar dibandingkan dengan penelitian sebelumnya.

## DAFTARACUAN

- [1]. M.N. BAIBICH, J.M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VANDAU, F., PETROFF, P. EITENNE, G. CREUZET, A. FREIDERICH and J. CHAZELAS, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 2472
- [2]. G.H. JONKER and J.H. VAN SANTEN, *Physica*, **16** (1950) 337
- [3]. GROSS, R., ALFF, L., BUCHNER, B., FREITAG, B.H., HOFENER, C., KLEIN, J., LU, Y., MADER, W., PHILIPP, J.B., RAO, M.S.R., REUTLER, P., RITTER, S., THIENHAUS, S., UHLENBRUCK, S., and WIEDENHORST, B., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **211** (2000) 150-159
- [4]. DAMAY, F., MATIN, C., MAIGNAN, A. and RAVEAU, B., *J. Appl. Phys.*, **82** (12) (1997)
- [5]. WISNU ARIADI, ENKIR SUKIRMAN, DIDIN S. WINATAPURA dan GRACE TJ. SULUNGBUDI, *Majalah BATAN*, **.XXXIV** (1/2) (2001) 15-30
- [6]. IZUMI, F., *Rietan Manual*, (1994) private communication
- [7]. HUANG, Q., SANTORO, A., LYNN, J.W., ERWIN, R.W., BORCHERS, J.A., PENG, J.L. and GREENE, R.L., *Physical Review B*, **55** (22) (1997)
- [8]. FUJJI, H., et.all., *Solid State Commun.*, **53** (8) (1985) 715-717