

## PENGARUH UKURAN BUTIR TERHADAP RASIO MAGNETORESISTANCE PADA PADUAN



Ahmad Jazuli dan Budhy Kurniawan

Departemen Fisika, FMIPA-UI

Kampus Baru UI, Depok 16424

### ABSTRAK

#### PENGARUH UKURAN BUTIR TERHADAP RASIO MAGNETORESISTANCE PADA PADUAN

$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$ . Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi *Giant Magnetoresistance* pada paduan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$ . Sintesis bahan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  menggunakan metode reaksi padatan (*solid state method*) dari oksida-oksida penyusun  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , dan  $\text{TiO}_2$  dengan perbandingan stokiometri unsur La : Ca : Mn : Ti = 0,67 : 0,33 : 0,97 : 0,07. Campuran ini *dimilling* selama 12 jam dan dilakukan proses pemanasan pada suhu 1350 °C selama 6 jam. Bahan ini kemudian *dimilling* kembali dengan variasi *milling* 5 jam, 10 jam, 15 jam, 20 jam dan 25 jam dan dilakukan proses pemanasan ulang pada suhu 1100 °C selama 24 jam. Hasil pengukuran dengan difraksi sinar-X (*XRD*) menunjukkan bahwa sintesis bahan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  memiliki fasa tunggal (*single phase*) dengan struktur kristal ortorombik, *space group* Pnma (I-62) dan parameter kisi a = 5,474(2) b = 7,727(3) dan c = 5,477(2). Hasil pengukuran menggunakan *EDAX* menunjukkan bahwa bahan ini memiliki kualitas yang cukup baik dengan komposisi unsur La : Ca : Mn : Ti : O = 15,13 % : 8,28 % : 18,18 % : 1,58 % : 56,33 %. Hasil foto dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)* menunjukkan bahwa butir-butir kristal berbentuk bulat-bulat hampir homogen di seluruh permukaan sampel dengan ukuran butiran sekitar 1000 nm hingga 4000 nm, 250 nm hingga 2000 nm, 250 nm hingga 1000 nm, 250 nm hingga 500 nm, 100 nm hingga 250 nm berturut-turut untuk *milling* 5 jam, 10 jam, 15 jam, 20 jam, 25 jam. Pada sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  ini memiliki rasio *magnetoresistance* cukup besar dengan rasio  $\text{dp}/\rho$  sebesar 14,7 %, 18,0 %, 24,5 %, 30,8 %, 35,2 % dan 44,6%. Telah diperoleh paduan *giant magnetoresistance*  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  dengan kualitas yang cukup baik dan ukuran butir sangat mempengaruhi besarnya rasio *magnetoresistance* hingga 3 kali lipat dari sebelumnya. Peningkatan rasio *magnetoresistance* pada paduan ini diharapkan dapat memberikan dampak positif bagi perkembangan paduan ini untuk aplikasi selanjutnya terutama pada sifat sensitivitasnya.

**Kata kunci** :  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$ , Ukuran butir, Rasio *magnetoresistance*

### ABSTRACT

#### INFLUENCE OF GRAIN SIZE ON THE RATIO OF MAGNETORESISTANCE ON THE

$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  COMPOUND. Synthesis and characterization of the Giant Magnetoresistance on the  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  compound have been performed. Synthesis of the  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  material use solid state method from compiling oxides of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$  with comparison of element stoichiometry La : Ca : Mn : Ti = 0,67 : 0,33 : 0,97 : 0,07. This mixture is milled during 12 hour and sintered at 1350 °C for 6 hour. And then this material is milled return with variation of milling are 5, 10, 15, 20, and 25 hours and reheat at 1100 °C for 24 hours. The result of x ray diffraction measurement show that the material is single phase i.e.  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  with the crystal structure of orthorombic, space group is Pnma (I-62) and lattice parameter of a = 5.474(2) Å; b = 7.727(3) Å; and c = 5.477(2) Å. The result of EDAX measurement show that this material have the good quality with element composition of La : Ca : Mn : Ti : O = 15.13% : 8.28% : 18.18% : 1.58% : 56.33%. The result of photo by using microscope electron scanning (SEM) show that the particle in form of homogeneous circular almost in all surface of sample with the particle size is around 1000-4000, 250-2000, 250-1000, 250-500, 100-250 nm for milling are 5, 10, 15, 20, 25 hours, respectively. And The sample have ratio of magnetoresistance very high with ratio of  $\text{dp}/\rho$  equal to 14.7, 18.0, 24.5, 30.8, 35.2, and 44.6% for milling are 5, 10, 15, 20, 25 hours, respectively. We conclude that we have obtain the giant magnetoresistance material of the  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  compound with good quality and the grain size influence of magnetoresistance ratio level till 3 times better than previously. The material is expected can give positive effect to growth of this compound for application hereinafter especially sensitivity of its.

**Key words** :  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$ , Grain size, Magnetoresistance ratio.

## PENDAHULUAN

Penelitian bahan *Giant Magnetoresistance* untuk aplikasi sensor baik biomagnetik maupun *magnetik*, *magnetik head* untuk *hardisk*, dan *data storage* sangat melaju pesat pada dasawarsa abad 21 ini. Para peneliti banyak berlomba-lomba meneliti dan mengembangkan paduan-paduan yang memiliki karakteristik *magnetoresistance*. Baru-baru ini bahan-bahan *magnetoresistance* yang sedang dikembangkan adalah bahan dengan komposisi  $A_{1-x}B_xMnO_3$  yang memiliki struktur *perovskite* dimana A adalah *triple ionized atom* (La, Nd atau Pr), B adalah *double ionized atom* (Ca atau Sr), seperti sistem  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  atau  $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$  beserta turunannya. Telah dilakukan penelitian bahan sistem  $RMnO_3$  dengan R = La, Ca, dan Sr menghasilkan rasio GMR hanya berkisar 16 % hingga 18% [1]. Juga dilaporkan bahwa rasio *MR* sampel  $LaMnO_3$  hanya berkisar 0,8 % hingga 1% [2].

Kemudian penelitian dilanjutkan dengan penambahan *dopan* Ca ke dalam matriks  $LaMnO_3$ . Penambahan *dopan* La dapat meningkatkan rasio *magnetoresistance* sampai 3 kali sampai dengan 4 kali lebih besar dibandingkan rasio *magnetoresistance* matriksnya [1]. Komposisi yang paling besar memiliki rasio *magnetoresistance* adalah pada paduan  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  yaitu sebesar 18 % hingga 20 %. Sedangkan menurut penelitian, dengan menambahkan *dopan* Ti ke dalam atom Mn pada paduan  $La_{0,6}Pb_{0,4}Mn_{(1-x)}Ti_xO_3$  juga dapat meningkatkan rasio *magnetoresistance* hampir 2 kali lebih besar yaitu dari 38% ( $x=0$ ) menjadi 75% ( $x=0,07$ ) [3].

Pada hakekatnya penelitian pada paduan ini terutama ingin mendapatkan rasio *magnetoresistance* yang sangat besar. Hal ini disebabkan untuk aplikasi praktis pada sensor, *magnetik head*, atau *data storage*, sifat sensitivitas *magnetik* sangat diperlukan. Sehingga dengan karakteristik rasio *magnetoresistance* yang sangat besar diharapkan sifat sensitivitasnya akan meningkat.

Untuk itu, berdasarkan hipotesis dari hasil penelitian-penelitian sebelumnya, akan dilakukan penelitian *giant magnetoresistance* pada paduan  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$ , dengan asumsi yang pertama adalah komposisi La : Ca = 0,67 : 0,33 diperoleh dari hasil optimum penelitian sebelumnya yang memiliki rasio *magnetoresistance* paling besar, yaitu sebesar 18 % hingga 20 % (3 kali hingga 4 kali lipat hasil sebelumnya). Sedangkan komposisi Mn : Ti = 0,93 : 0,07 juga diperoleh dari penelitian sebelumnya yang merupakan komposisi terbaik dengan rasio *magnetoresistance* juga sangat besar, yaitu sekitar 75% (2 kali lipat hasil sebelumnya) [4]. Kemudian faktor lain yang dapat meningkatkan rasio *magnetoresistance* ini adalah ukuran butir. Dari penelitian sebelumnya memperkecil ukuran butir diperoleh peningkatan rasio *magnetoresistance* hampir 14 kali lipat

dari sebelumnya [5]. Pada penelitian ini akan dilakukan perpaduan komposisi antara komposisi optimum dari La dan Ca, juga dari Mn dan Ti yang selanjutnya paduan tersebut *dimilling* untuk diperoleh ukuran butir yang cukup kecil, sehingga diharapkan penelitian ini pada akhirnya akan diperoleh sifat yang unggul yaitu paduan yang memiliki perubahan rasio *magnetoresistance* yang sangat signifikan, dan dapat memberikan dampak yang lebih baik terutama untuk aplikasi selanjutnya.

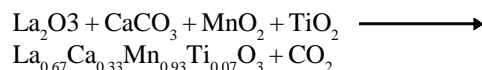
## METODE PERCOBAAN

Sintesis sampel  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  menggunakan reaksi padatan dengan mencampurkan oksida-oksida penyusun, yaitu : *Lanthanum Oxide* ( $La_2O_3$ ), *Calcium Carbonate*  $CaCO_3$ , *Titanium Dioxide* ( $TiO_2$ ) dan *Manganese (IV) oxide*  $MnO_2$ . Sedangkan spesifikasi bahan-bahan tersebut ditunjukkan seperti pada Tabel 1.

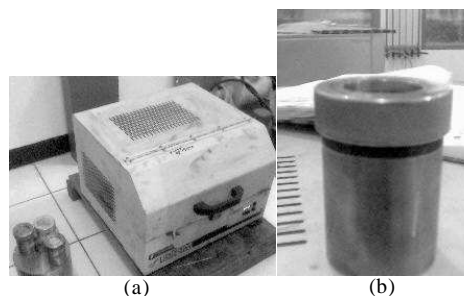
Tabel 1. Bahan dasar penelitian

No.	Nama	Formula Kimia	Produk	Mr	Kemurnian
1	Calcium Carbonate	$CaCO_3$	Merck	100,09	99,0%
2	Manganese (IV) Oxide	$MnO_2$	Aldrich	86,94	99,0%
3	Lanthanum Oxide	$La_2O_3$	Merck	325,8	99,5%
4	Titanium Dioksida	$TiO_2$	Merck	79,88	99,0%

Keempat bahan tersebut dicampur dengan perbandingan stoikiometri La : Ca : Mn : Ti = 0,67 : 0,33 : 0,93 : 0,07 dan berdasarkan persamaan reaksi sebagai berikut :



Pencampuran bahan ini menggunakan peralatan *High Energy Milling (HEM)* Spex 8000 yang terdapat di laboratorium Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) -BATAN dengan spesifikasi normal *speed* 4500 rpm, *run time* 90 menit, *of time* 30 menit, dan *on of cycle* 1 kali, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.

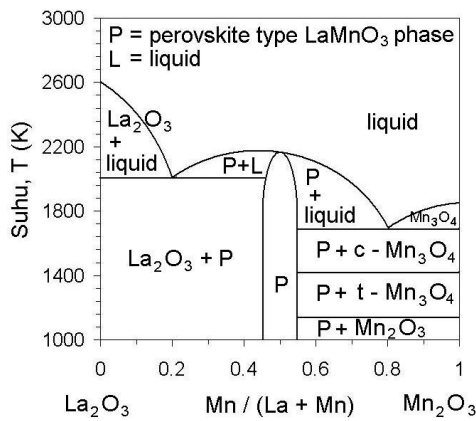


Gambar 1. (a) High Energy Milling (HEM), (b) Vial HEM

*HEM* ini terdiri dari sebuah wadah (*vial*) yang di dalamnya terdapat bola-bola (*ball mill*) yang bergerak secara *spin* dan berfungsi untuk menghancurkan bahan

tersebut. *Vial* ini terbuat dari bahan *stainless steel* (SS) dengan bentuk seperti tabung dengan panjang 7,6 cm dan diameter 5,1 cm. Sedangkan *ball mill* juga terbuat dari bahan *stainless steel* (SS) dengan diameter bola sebesar 8 mm.

Proses *milling* ini dilakukan selama 10 jam. Kemudian sampel dicetak dalam bentuk *pellet* (silinder) dengan metode kompaksi penekan satu sisi (*single action pressing*). Masing-masing sampel dicetak dengan diameter 20 mm dan ketebalan 2 mm hingga 3 mm pada tekanan 5000 psi. Berdasarkan diagram fasa seperti ditunjukkan pada Gambar 2, sampel dipanaskan pada suhu 1350 °C selama 6 jam dalam *furnace tube Carbolite*.



Gambar 2. Diagram fasa sistem biner  $La_2O_3 - Mn_2O_3$

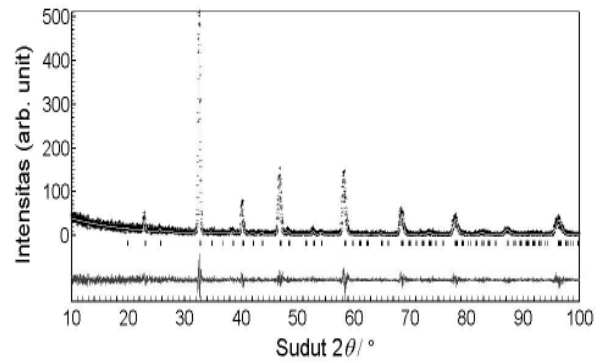
Langkah selanjutnya adalah sampel dimilling kembali dengan variasi waktu *milling* selama 5 jam, 10 jam, 15 jam, 20 jam dan 25 jam. Rekristalisasi bahan dilakukan dengan memanaskan kembali pada suhu 1100 °C selama 24 jam.

Pengamatan kualitas dan kuantitas fasa-fasa yang ada di dalam sampel menggunakan peralatan *X-Ray Diffractometer (XRD)* merek *Philip*, type *PW1710*. Pengamatan mikrostruktur sampel dilakukan dengan menggunakan *SEM (Scanning Electron Microscope)* 515 *Philip*. Komposisi unsur diukur dengan menggunakan peralatan *EDAX*. Sedangkan pengukuran *GMR* sampel menggunakan alat ukur *V-I* dan *V-T* dengan metode *Four Point Probe (MFPP)* [6]. Semua karakterisasi tersebut dilakukan di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis pola difraksi sinar-X sampel  $LaCaMnTiO_3$  yang dipanaskan pada suhu 1350 °C selama 6 jam dengan metode *Rietveld* [7] diperlihatkan seperti pada Gambar 3.

Garis hitam dengan simbol (*symbol* +) merupakan hasil pengukuran sampel dengan menggunakan difraksi sinar-X yang lazim disebut garis observasi.



Gambar 3. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-x pada paduan  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  yang dipanaskan pada suhu 1350 °C selama 6 jam

Garis putih (line (-)) adalah hasil perhitungan berdasarkan data yang diperoleh dari penelitian sebelumnya [8] yang kemudian disebut dengan garis kalkulasi. Garis putus-putus berbentuk bar (bar (|)) adalah titik-titik puncak fasa  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  dari hasil perhitungan berdasarkan referensi. Garis warna biru (line (-)) merupakan selisih dari profil hasil observasi dan profil hasil kalkulasi. Semakin datar garis biru ini berarti bahwa profil hasil observasi ini semakin cocok dan *fitting* baik dengan profil hasil kalkulasi. Hal ini menunjukkan bahwa sampel yang terbentuk merupakan fasa  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$ . Sedangkan data parameter struktur kristalnya ditunjukkan pada Tabel 2.

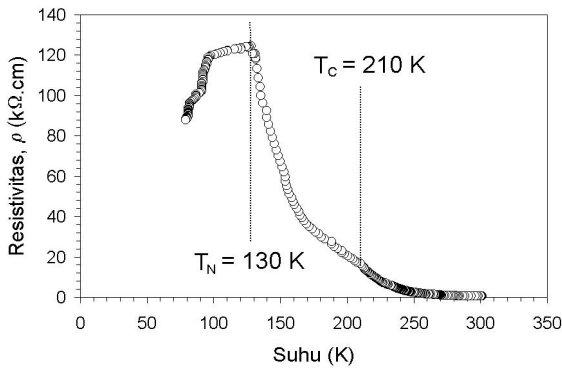
Tabel 2. Data parameter struktur kristal pada sampel  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$

Atom	Faktor hunian atom ( <i>occupation factor</i> ), g	Koordinat fraksi atom		
		x	y	z
La	0,67	0,021(2)	0,25	-0,004(3)
Ca	0,33	0,021(2)	0,25	-0,004(3)
Mn	0,93	0,0	0,0	0,5
Ti	0,07	0,0	0,0	0,5
O(1)	1,0	0,478(1)	0,25	-0,176(2)
O(2)	1,0	0,714(5)	-0,023(9)	0,752(9)

Data parameter kisi, suhu, dan faktor R untuk sampel  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  berturut-turut adalah  $a = 5,474(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 7,727(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 5,477(2) \text{ \AA}$ ;  $R_{WP} = 29,23$ ;  $R_p = 20,42$ ;  $R_1 = 14,46$ ;  $R_F = 9,96$ ; dan  $S = 1,08$ . Tampak bahwa faktor R relatif kecil dan faktor S bernilai lebih kecil dari nilai standar *Rietveld* ( $S_{standar} = 1,30$ ). Sampel  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  memiliki struktur kristal *orthorhombic* dengan *space group*  $Pnma$  (No. 62).

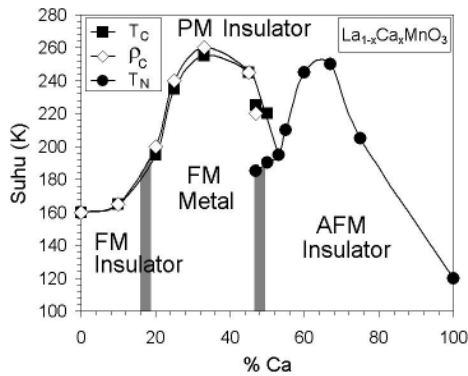
Sampel  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  ini merupakan bahan yang memiliki karakteristik instrinsik berupa sifat magnetik pada suhu rendah.

Suhu *Neel*  $T_N$  yang dimiliki pada bahan  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$  ini, berada pada suhu 130 K. Sedangkan suhu *Curie* dari bahan ini  $T_c$  berada pada suhu 210 K. Gambar 4 merupakan hasil pengukuran suhu *Neel*  $T_N$  dan  $T_c$  yang diukur pada rentang suhu 77 K sampai 300 K.



Gambar 4. Kurva resistivitas terhadap suhu

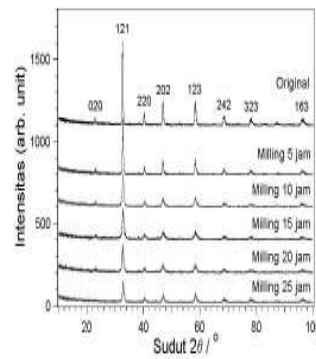
Pada Gambar 4, tampak bahwa ada dua suhu transisi yang muncul, yaitu yang pertama adalah suhu Neel  $T_N$  dan yang kedua adalah suhu Curie. Suhu Neel terjadi pada daerah sekitar 130 K, sedangkan suhu Curie disekitar 210 K. Suhu Neel adalah suhu transisi peralihan sifat magnetik bahan dari paramagnetik ke antiferomagnetik, sedangkan suhu Curie adalah suhu transisi dimana terjadi perubahan sifat magnetik bahan dari paramagnetik menjadi feromagnetik. Hal ini berarti bahwa di dalam sampel ini mengandung dua domain magnetik yang tercampur, yaitu feromagnetik dan antiferomagnetik. Berdasarkan diagram fasa magnetik pada sistem ini, kondisi ini terjadi pada saat komposisi La dan Ca hampir sebanding seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5 di bawah ini.



Gambar 5. Diagram fasa magnetik sistem  $La_xCa_{1-x}MnO_3$

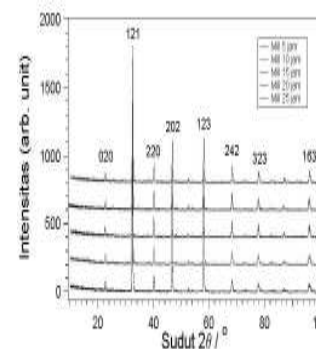
Dengan demikian berarti bahwa hasil ini masih bersesuaian dengan diagram fasa magnetik pada sistem  $La_xCa_{1-x}MnO_3$ . Terjadinya dua fasa magnetik pada saat komposisi Ca sebesar 42% sampai 45%. Sedangkan berdasarkan hasil pengujian dengan menggunakan EDAX menunjukkan bahwa kandungan Ca pada komposisi ini sebesar 41%. Menurut diagram fasa magnetik tersebut, pada komposisi Ca sebesar 42%, suhu Curie  $T_c$  berada disekitar suhu 220 K, sedangkan suhu Neel  $T_N$  berada disekitar 180 K.

Gambar 6 merupakan profil difraksi sinar-x pada sampel dengan 5 variasi *milling*. Pada Gambar 6 terlihat bahwa intensitas puncak menurun dan mengalami pelebaran (*broadening*) seiring dengan semakin lamanya



Gambar 6. Pola difraksi sinar-X berdasarkan variasi lama *milling*.

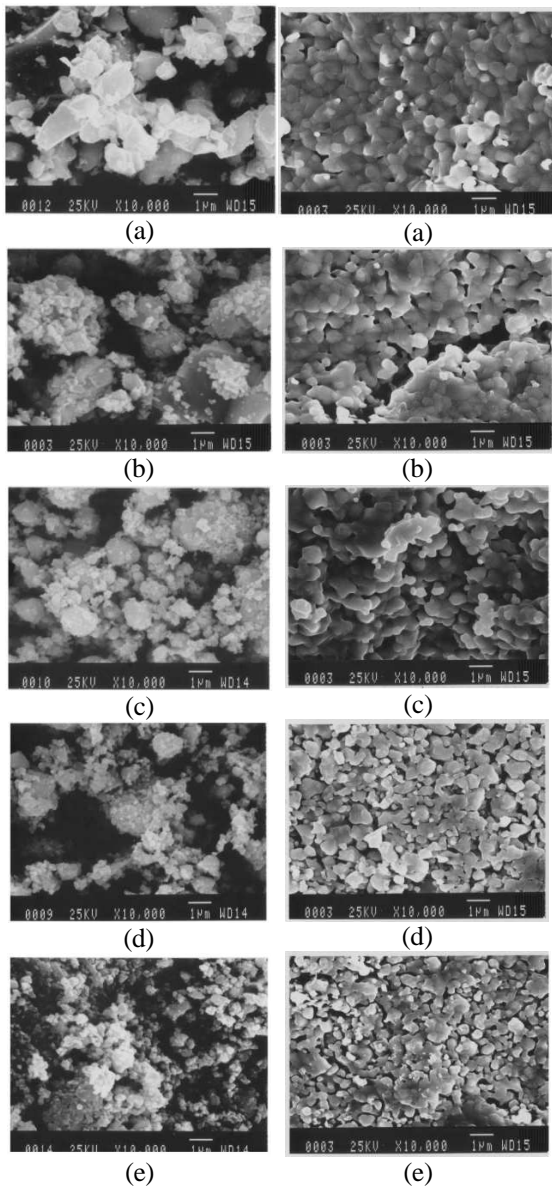
proses *milling*, hal ini menunjukkan bahwa ukuran partikel dari sampel ini mulai mengecil. Sedangkan profil difraksi sinar-X pada sampel dengan 5 variasi *milling* yang telah dipanaskan pada suhu 1100 °C selama 24 jam ditunjukkan pada Gambar 7. Kelima gambar tersebut di atas menunjukkan bahwa telah terjadi rekristalisasi pada masing-masing sampel yang ditandai dengan semakin tajam-tajam puncak dari pola difraksi sinar-X yang terbentuk. Sehingga melalui proses pemanasan ini akan diperoleh kristal  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  dengan ukuran partikel dan kristalinitas yang relatif kecil.



Gambar 7. Pola difraksi sinar-X setelah rekristalisasi

Gambar 8 adalah hasil foto SEM dengan perbesaran 10.000 kali, baik yang diamati setelah proses *milling* dan setelah terjadi rekristalisasi. Berdasarkan hasil foto SEM tersebut dapat memberikan gambaran bahwa semakin lama *milling*, maka semakin kecil ukuran partikelnya dan proses pemanasan pada suhu 1100 °C ini tidak merubah baik struktur kristal maupun ukuran partikelnya. Hasil pengukuran menggunakan EDAX menunjukkan bahwa bahan ini memiliki kualitas yang cukup baik dengan komposisi unsur La : Ca : Mn : Ti : O = 15,13% : 8,28% : 18,18% : 1,58% : 56,33%.

Hasil pengukuran resistansi, resistivitas, dan rasio *magnetoresistance* pada sampel  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  original (tanpa *milling*) dengan variasi *milling* 5 jam, 10 jam, 15 jam, 20 jam, dan 25 jam dengan menggunakan metode *four point probe* ditunjukkan Gambar 9. Sampel  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$

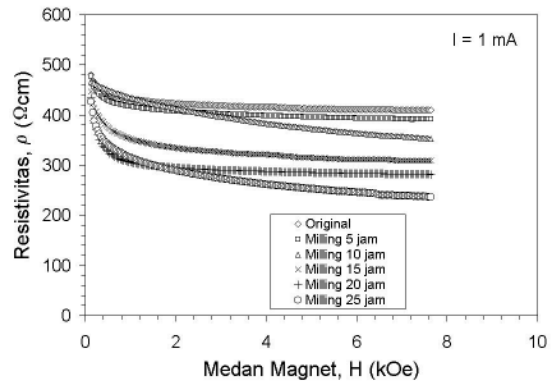


Setelah proses *milling*                      Setelah proses rekristalisasi  
**Gambar 8.** Hasil Foto dengan SEM perbesaran 10.000 kali hasil *milling* selama : (a) 5 jam, (b) 10 jam, (c) 15 jam, (d) 20 jam, dan (e) 25 jam

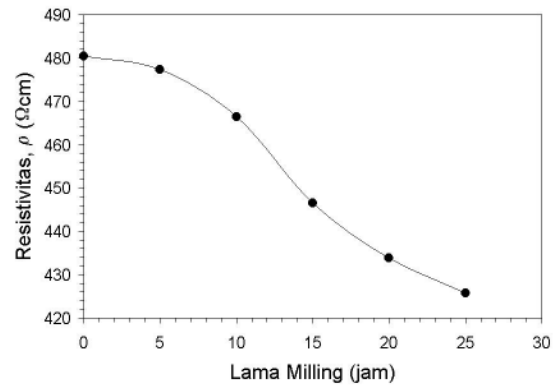
adalah salah satu bahan yang memiliki rasio *magnetoresistance* sangat besar. Sifat *magnetoresistance* perubahan sifat resistivitas bahan pada kondisi dibawah pengaruh medan magnet luar H. Gambar 10 menunjukkan perubahan resistivitas bahan akibat pengaruh medan magnet luar H. Tampak bahwa resistivitas menurun dengan meningkatnya medan magnet luar.

Berdasarkan model dari penelitian sebelumnya [9], lazim disebut dengan formula Kubo, bahwa konduktivitas dari hamburan electron bebas oleh kebergantungan potensial *spin* (*spin-dependent potentials*) dirumuskan sebagai berikut :

$$V(r, \sigma) = (v + jM \cdot \sigma)(r - r_a)$$



**Gambar 9.** Pengaruh medan magnet terhadap resistivitas



**Gambar 10.** Pengaruh lama *milling* terhadap resistivitas

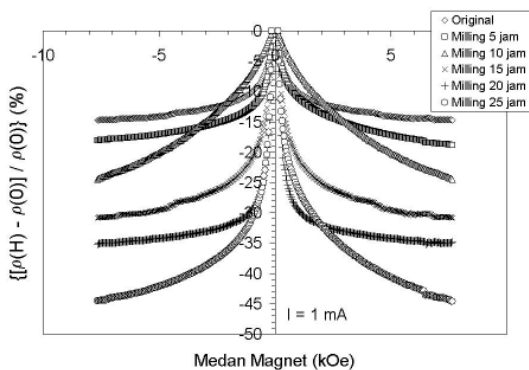
Dimana  $\sigma$  adalah representasi dari matriks *spin Pauli*, M adalah vektor unit arah magnetisasi, r adalah representasi dari *vector resistance*. Dari formula tersebut dapat didefinisikan secara sederhana bahwa konduktivitas bahan terutama bahan yang memiliki sifat *magnetoresistance* dipengaruhi oleh dua faktor penting, yaitu pertama adalah dipengaruhi oleh adanya hamburan elektron bebas (*free electron scatter*) dan yang kedua adalah dipengaruhi oleh momen dipol. Sedangkan menurut model *magnetik granular solid* bahwa besaran resistivitas dianggap merupakan suatu hasil proses hamburan (*scattering*) dari elektron oleh potensial *grain* dan magnetik momen dipol antara *domain* di dalam suatu *grain* atau butir. Faktor-faktor penyebab munculnya hamburan elektron adalah adanya impuritas (ketidakmurnian bahan), porositas atau *void* (kekosongan), dan adanya cacat kristal. Sedangkan yang mempengaruhi momen dipol adalah *spin* magnetik bahan dalam sebuah *domain* magnetik.

Jadi munculnya resistivitas pada bahan tersebut disebabkan bahwa bahan tersebut yang utama memiliki porositas atau *void* sehingga elektron terhambur olehnya. Sedangkan menurunnya resistivitas bahan di bawah kondisi medan magnet luar, sangat dipengaruhi oleh adanya momen dipol. Dengan pembalikan *spin* magnetik pada bahan yang searah dengan medan magnet luar berakibat perjalanan elektron semakin baik (tidak terganggu oleh arah domain *spin* magnetik) sehingga

secara berangsur-angsur efek hamburan elektron akibat arah *domain spin* magnetik ini semakin berkurang.

Berkurangnya hamburan elektron tersebut ditandai dengan menurunnya nilai resistivitas bahan tersebut seperti tampak pada Gambar 9. Pada Gambar 9 ditunjukkan pula bahwa resistivitas bahan menurun dengan semakin lamanya proses *milling*. Untuk lebih jelasnya telah digambarkan pula pengaruh lama *milling* terhadap nilai resistivitas pada bahan ini seperti ditunjukkan pada Gambar 10. Pengaruh lama *milling* ini menyebabkan semakin kecilnya ukuran butir dari bahan ini. Berdasarkan teorema Hukum *Ohm* bahwa ukuran butir sangat mempengaruhi luas permukaan kontak antar butir. Semakin kecil ukuran butirnya akan semakin besar luas permukaan kontak antara butir satu dengan butir yang lainnya. Sehingga jelas bahwa efek hamburan elektron ini akan berkurang dengan semakin besarnya luas permukaan kontak bahan ini yang ditandai dengan menurunnya baik resistivitas maupun resistansi bahan ini.

Pengukuran sifat *GMR* pada sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  sesudah proses *milling* dan pemanasan pada  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  dilakukan untuk kondisi arus dan penampang bahan sejajar terhadap fluks medan magnet ditunjukkan pada Gambar 11. Pengukuran sifat *GMR* sebagai fungsi *milling* ditunjukkan pada Gambar 12.



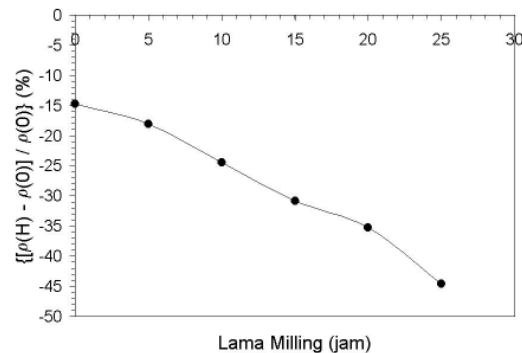
**Gambar 11.** Pengaruh medan magnet terhadap rasio *magneto-resistance*

Pada Gambar 11, terlihat bahwa rasio *magneto-resistance* semakin menurun dengan bertambahnya medan magnet luar. Sifat *magneto-resistance* dicirikan oleh adanya transisi fasa metamagnetik dimana momen atom *Mn* yang tersusun secara antiferomagnetik akan berubah menyusun dirinya menjadi feromagnetik ketika dikenakan medan magnet luar. Jadi hal ini sangat bersesuaian dengan penelitian sebelumnya, bahwa pada sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$  telah terjadi transisi fasa metamagnetik dimana atom *Mn* yang telah didopan dengan *Ti* sangat mudah berubah, dimana momen atom *Mn* yang tersusun secara antiferomagnetik berubah menyusun dirinya menjadi feromagnetik.

Sifat *magneto-resistance* ini terdiri dari dua jenis, yaitu positif *magneto-resistance* dan negatif

*magneto-resistance*. Secara umum ciri dari sifat positif *magneto-resistance* adalah resistivitas bahan semakin meningkat apabila dikenakan medan magnet luar. Sedangkan negatif *magneto-resistance* adalah resistivitas bahan semakin menurun apabila dikenakan medan magnet luar. Sifat *magneto-resistance* yang lazim diteliti banyak orang adalah negatif *magneto-resistance*. Apabila gejala penurunan resistivitas ini cukup besar maka disebut dengan sifat *Giant Magneto-resistance (GMR)*. Gejala *Giant Magneto-resistance (GMR)* pertama kali ditemukan pada struktur lapisan tipis *Fe/Cr* [11 -12]. Struktur lapisan tipis ini terdiri dari lapisan *Fe* yang memiliki momen magnet dan disisipi dengan logam non magnetik *Cr* sebagai *spacer*.

Pada penelitian ini atom *Mn* yang memiliki momen magnetik dan disisipi dengan atom non magnetik *Ca* sebagai *spacer*. Bahan dalam bentuk lapisan tipis magnetik atau granular dapat secara spontan memiliki sifat antiferomagnetik, dan memunculkan gejala *GMR*. Sifat resistansi listriknya secara signifikan berkurang ketika medan magnet luar mengimbas secara paralel dengan arah magnetisasi bahan. Sifat *GMR* dicirikan dengan rasio *magneto-resistance*, yaitu  $\Delta\rho/\rho$ , dimana  $\Delta\rho$  adalah selisih harga tahanan listrik (resistivitas) ketika dikenakan medan magnet. Dan  $\rho$  disini diukur pada kondisi searah medan magnetisasi.



**Gambar 12.** Pengaruh lama *milling* terhadap rasio *magneto-resistance*

Pada Gambar 12, juga diperlihatkan bahwa rasio *magneto-resistance* sangat dipengaruhi oleh lamanya *milling*. Semakin lama proses *milling* maka semakin besar pula rasio *magneto-resistance* dari paduan ini seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10.

Jadi faktor lain yang mempengaruhi peningkatan rasio *magneto-resistance*  $\Delta\rho/\rho$  ini yaitu faktor lama *milling*. Melalui proses *milling* dari 5 jam sampai 25 jam harga  $\Delta\rho/\rho$  dapat ditingkatkan yang semula 15% menjadi 45%. Harga  $\Delta\rho/\rho$  meningkat dari 14,7%; 18%; 24,5%; 30,8%; 35,2%; dan 44,6% berturut-turut untuk *milling* 5 jam, 10 jam, 15 jam, 20 jam dan 25 jam.

Proses *milling* ini mengakibatkan hancurnya partikel besar menjadi partikel yang lebih kecil. Sedangkan dalam satu partikel diyakini terdiri dari beberapa *grain* sehingga antar *grain* yang satu dengan yang lain dibatasi dengan *grain boundary*. Apabila

dalam satu partikel memiliki banyak *grain boundary*, sehingga terdapat *domain magnetic* dengan berbagai arah yang dimungkinkan, maka untuk membalik *domain magnetic* tersebut diperlukan energi yang cukup besar. Berbeda apabila dalam satu partikel hanya terdapat satu *grain*, sehingga *domain magnetic* dapat dengan mudah dibelokkan atau dibalikkan menjadi satu arah magnetisasi. Hasil pengukuran terakhir ini diduga kuat terdapat beberapa partikel merupakan satu *grain* akibat proses *milling* tersebut. Dengan demikian pembalikan *domain magnetic* dari antiferomagnetik ke feromagnetik akan mudah dicapai pada medan magnet yang relatif rendah.

Pada sampel  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  yang *dimilling* selama 25 jam dengan proses pemanasan pada 1100 °C selama 24 jam memiliki harga rasio *magnetoresistance* cukup besar sekitar 44,6 %. Nilai dari rasio *magnetoresistance* ini termasuk sangat besar apabila dibandingkan dengan hasil yang sebelumnya diperoleh oleh peneliti lain. Penelitian yang dilakukan sebelumnya dengan menggunakan sampel  $RMnO_3$  (R = La, Ca, dan Sr) menghasilkan rasio *GMR* hanya berkisar 16 – 18% [1]. Begitu pula penelitian sebelumnya, bahwa rasio *GMR* sampel  $LnMnO_3$  hanya berkisar 0,8 % hingga 1% [2]. Keberhasilan ini memberikan dampak positif pada penelitian-penelitian selanjutnya guna meningkatkan kualitas bahan-bahan yang memiliki sifat *GMR* yang cukup tinggi.

## KESIMPULAN

Sintesis dan karakterisasi *giant magnetoresistance* pada paduan  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  telah berhasil dilakukan. Hasil pengukuran dengan difraksi sinar-x (*XRD*) menunjukkan bahwa sintesis bahan  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  memiliki fasa tunggal (*single phase*) dengan struktur kristal ortorombik, *space group*  $Pnma$  (I-62) dan parameter kisi  $a = 5,474(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 7,727(3) \text{ \AA}$ ; dan  $c = 5,477(2) \text{ \AA}$ . Hasil pengukuran menggunakan *EDAX* menunjukkan bahwa bahan ini memiliki kualitas yang cukup baik dengan komposisi unsur La : Ca : Mn : Ti : O = 15,13% : 8,28% : 18,18% : 1,58% : 56,33%. Hasil foto dengan *Scanning Elektron Microscope (SEM)* menunjukkan bahwa butir-butir kristal berbentuk bulat-bulat hampir homogen di seluruh permukaan sampel dengan ukuran butiran sekitar 1000 nm hingga 4000 nm, 250 nm hingga 2000 nm, 250 nm hingga 1000 nm, 250 nm hingga 500 nm, 100 nm hingga 250 nm berturut-turut untuk *milling* 5 jam, 10 jam, 15 jam, 20 jam, 25 jam. Dan pada sampel  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  ini memiliki rasio *magnetoresistance* cukup besar dengan rasio  $d\rho/\rho$  sebesar 14,7 %; 18,0 %; 24,5 %; 30,8 %; 35,2 %; dan 44,6 %. Telah diperoleh paduan *giant magnetoresistance*  $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,93}Ti_{0,07}O_3$  dengan kualitas yang cukup baik dan ukuran butir sangat mempengaruhi besarnya rasio *magnetoresistance* hingga 3 kali lipat dari sebelumnya. Peningkatan rasio *magnetoresistance* pada

paduan ini diharapkan dapat memberikan dampak positif bagi perkembangan paduan ini untuk aplikasi selanjutnya terutama pada sifat sensitivitasnya.

## DAFTARACUAN

- [1]. 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., WIEDENHORST, B., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **211** (2000) 150-159
- [2]. DAMAY, F., MATIN, C., MAIGNAN, A., RAVEAU, B., *J. Appl. Phys.*, **82** (12) (1997)
- [3]. SAHANA, M., SATYALAKSHMI, K.M., HEGDE, M.S., PRASAD, V., SUBRAMANYAM, S.V., *Materials Research Bulletin*, **32** (7) (1997) 831-837
- [4]. G.H. JONKER AND J.H. VAN SANTEN, *Physica*, **16** (1950) 337
- [5]. DUDUNG ABDUL KODIR, *Thesis Pasca Sarjana*, Universitas Indonesia, (2006)
- [6]. WISNU ARIADI, ENKIR SUKIRMAN, DIDIN S. WINATAPURA, GRACE TJ. SULUNGBUDI, *Majalah BATAN*, **XXXIV** (1/2) (2001) 15-30
- [7]. IZUMI, F., *Rietan Manual*, (1994) (private communication)
- [8]. PAUL GIER, D., MC CARTY, G., *North Dakota State University*, Fargo, ND, USA, ICDD Grant in Aid, (1994)
- [9]. BARTHELEMY, A., FERT, A., PETROFF, F., *Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers, Handbook of Magnetic Materials*, **12**, Elsevier Science B.V., (1999)
- [10]. FUJII, H., et.al., *Solid State Commun.*, **53** (8) (1985) 715-717
- [11]. M.N. BAIBICH, J.M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VAN DAU, F., PETROFF, P. EITENNE, G. CREUZET, A. FREIDERICH, and J. CHAZELAS, *Phys. Rev. Lett.*, **61** 2472 (1988) 2472
- [12]. BINASCH, et.al., *Phys. Review B*, (1989) 4828-4830