

## STRUKTUR KRISTAL DAN MAGNETORESISTANCE PEROVSKITE $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ PADA SUHU KAMAR

Engkir Sukirman, Wisnu Ari Adi dan Yustinus Purwamargapratala

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir- BATAN  
Puspiptek, Serpong 15314  
E-mail: engkirs@gmail.com

Diterima: 18-11-2011

Diterima dalam bentuk revisi: 13-03-2012

Disetujui: 10-07-2012

### ABSTRAK

**STRUKTUR KRISTAL DAN MAGNETORESISTANCE PEROVSKITE  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  PADA SUHU KAMAR.** Studi banding struktur kristal dan *magnetoresistance* (MR) perovskite  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LCMO) terhadap senyawa induk  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) dan  $\text{CaMnO}_3$  (CMO) telah dilakukan untuk mempelajari perubahan resistivitas LCMO akibat perubahan medan magnet luar pada suhu kamar. Cuplikan LCMO, LMO dan CMO disintesis dengan metode *High Energy Milling* (HEM). Prekursor hasil *milling* dicetak menjadi pelet dan disinter pada  $T_s = 1350$  °C selama 6 jam. Analisis kualitatif dilakukan dengan teknik difraksi sinar-x metode Rietveld. Efek MR cuplikan diukur dengan metode *Four Point Probe* (FPP) dan morfologi permukaan pelet diamati dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Ketiga cuplikan memiliki struktur kristal ortorombik, grup ruang: Pnma, No. 62. Parameter kisi LCMO dapat dikonfirmasi hingga ketelitian 4 angka di belakang koma, yakni  $a = 5,4851(3)$  Å,  $b = 7,7601(4)$  Å,  $c = 5,5185(2)$  Å. Parameter kisi LMO dan CMO berturut-turut adalah:  $a = 5,4405(9)$  Å,  $b = 7,717(1)$  Å,  $c = 5,537(1)$  Å dan  $a = 5,2973(6)$  Å,  $b = 7,477(1)$  Å,  $c = 5,281(1)$  Å. Cuplikan LCMO, LMO dan CMO memiliki ukuran butir sekitar 1.000 nm, berbentuk bulat, dan setiap butir dibangun oleh rata-rata 27 kristalit. Harga MR cuplikan LCMO, LMO dan CMO pada suhu kamar berturut-turut -10,1; -7,3 dan -12,3 %. Harga MR ini setara dengan harga GMR berbasis *multilayers*  $[\text{Cu}/\text{NiFeCo}]_{x10}/\text{Ta}$ . *Bulk* perovskite  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  dapat dimanfaatkan untuk mendeteksi *magnetic microbeads* dan *ferrofluid*.

**Kata kunci:** struktur kristal, *magnetoresistance*,  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$

### ABSTRACT

**CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETORESISTANCE OF  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  PEROVSKITE AT ROOM TEMPERATURE.** A comparative study on crystal structure and magnetoresistance (MR) of  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LCMO) perovskite toward  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) and  $\text{CaMnO}_3$  (CMO) parent compounds have been carried out to study the change of LCMO due to magnetic fields variations at room temperature. The LCMO, LMO and CMO were synthesized using high energy milling (HEM) method. The precursors obtained were pressed into pellet and sintered at  $T_s = 1350$ °C for 6 hours. The qualitative analysis were conducted by x-rays diffraction technique using Rietveld method. The MR effect on the samples were measured using four point probe (FPP) method and the surface structure of pellets were observed by scanning electron microscope (SEM). The samples have the same crystal structure, namely orthorhombic, space group: Pnma, No. 62. The lattice parameters of LCMO were successfully confirmed until four decimal precision, namely  $a = 5.4851(3)$  Å,  $b = 7.7601(4)$  Å,  $c = 5.5185(2)$  Å. The lattice parameters for LMO and CMO successively are  $a = 5.4405(9)$  Å,  $b = 7.717(1)$  Å,  $c = 5.537(1)$  Å and  $a = 5.2973(6)$  Å,  $b = 7.477(1)$  Å,  $c = 5.281(1)$  Å. All samples have grain diameter of around 1,000 nm with a globule like form and every grain consists of 27 crystallites. The MR for LCMO, LMO and CMO samples at room temperature are -10.1; -7.3 dan -12.3 %, respectively, and comparable with the one of multilayers based GMR  $[\text{Cu}/\text{NiFeCo}]_{x10}/\text{Ta}$ . The LCMO perovskite bulk can be used to detect the magnetic microbeads and ferrofluid

**Keywords:** crystal structure, magnetoresistance,  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$

## 1. PENDAHULUAN

*Perovskite* manganat valensi tercampur yang memiliki rumus umum  $L_{1-x}A_xMnO_3$  (LAMO) dengan L = ion tanah jarang valensi tiga, seperti  $La^{+3}$ ,  $Nd^{+3}$ ,  $Pr^{+3}$  dan lainnya, serta A = ion tanah alkalin valensi dua, seperti  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ , dan lainnya, telah secara intensif dipelajari selama lebih dari sepuluh tahun terakhir ini. Bahan ini memiliki sifat listrik dan magnet yang tidak biasa, antara lain menampilkan transisi dari fase isolator-paramagnetik (IP) ke fase logam-ferromagnetik (LF) yang disertai dengan *respon magnetoresistance* (MR) yang sangat tinggi yang kemudian disebut *colossal magnetoresistance* (CMR) (1). Fenomena CMR ini terjadi pada LAMO berbentuk lapisan tipis, di sekitar suhu Curie ( $T_c = 200 - 220$  K). Jika dengan teknik rekayasa, orang dapat menggeser suhu Curie ke daerah suhu kamar, maka bahan ini akan memiliki aneka ragam aplikasi yang potensial. Di antara aplikasinya yang penting adalah pada sensor magnetik untuk membuat peta medan magnet bumi dan peralatan *security* (2, 3). Juga dapat dipakai sebagai *recording head* pada *compact disc* (CD) dan sistem penyimpanan data pada pita magnetik atau *magnetic tape storage system* (2, 3).

Efek MR didefinisikan melalui formula:  $(\rho_H - \rho_0)/\rho_0$ , dimana  $\rho_H$  adalah resistivitas (Ohm.cm) dalam pengaruh medan magnet terpasang, dan  $\rho_0$  adalah resistivitas dalam lingkungan tanpa medan magnet. J. Peng et al (4) telah membuat sensor GMR (*giant magnetoresistance*) berbasis logam *multilayers*  $[Cu/NiFeCo]_{x10}/Ta$  dengan teknik

*microfabrication*. Sensor GMR tersebut menampilkan respon MR  $\approx 9,8$  %. Hasil uji pengukuran menunjukkan bahwa sensor GMR dapat mendeteksi *beads* magnetik dan aliran *ferrofluid*. Yifei Wang et al (5) menunjukkan bahwa  $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  hasil sintesis dengan teknik sol-gel memiliki MR = -3,5 % pada  $H = 10$  kOe di suhu kamar. Pada penelitian ini disintesis dan dikarakterisasi senyawa  $L_{1-x}A_xMnO_3$  dengan L =  $La^{+3}$ , A =  $Ca^{+2}$  dan  $x = 0,3$ ; sehingga cuplikan memiliki komposisi kimia  $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  (LCMO). Komposisi ini dipilih karena bahan: (i) menampilkan suhu Curie tertinggi mendekati suhu kamar, yakni  $T_c = 250$  K dan (ii) memiliki kopling ferromagnetik terkuat (6).

Masalah yang menarik adalah fenomena MR *perovskite*  $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  pada suhu kamar, mengingat bahan LCMO ini pada umumnya akan diaplikasikan pada suhu kamar. Tujuan penelitian adalah mempelajari *magnetoresistance* pada *bulk*  $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  yakni perubahan resistivitas bahan tersebut terhadap perubahan medan magnet luar pada suhu kamar. Jika *bulk* LCMO menampilkan respon MR setara dengan respon MR logam *multilayers*, maka bahan manganite tersebut bisa diusulkan sebagai sensor GMR alternatif. Struktur kristal perovskite  $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  (analisis kualitatif) perlu juga diteliti untuk memastikan tidak ada fase lain di dalam cuplikan yang dapat mempengaruhi *magnetoresistance* LCMO. Penelitian dilakukan melalui studi banding dengan senyawa induk LCMO.

Senyawa induk LCMO adalah  $\text{LaMnO}_3$  dan  $\text{CaMnO}_3$ , keduanya berstruktur perovskite dan bersifat isolator-antiferromagnetik pada suhu kamar. Pada penelitian terdahulu (7) diperoleh bahwa parameter kisi  $\text{LaMnO}_3$  adalah:  $a = 5,4835 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,7325 \text{ \AA}$ , dan  $c = 5,4752 \text{ \AA}$ , dengan grup ruang: Pnma, No. 62; koordinat fraksi atom La:  $4c(x, 1/4, z)$ , Mn:  $4b(0, 0, 1/2)$ , O(1):  $4c(x, 1/4, z)$ , dan O(2):  $8d(x, y, z)$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Senyawa  $\text{CaMnO}_3$  memiliki parameter kisi:  $a = 5,2812 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4571 \text{ \AA}$ , dan  $c = 5,2753 \text{ \AA}$  dan grup ruang: Pnma, No. 62; koordinat fraksi atom Ca:  $4c(x, 1/4, z)$ , Mn:  $4b(0, 0, 1/2)$ , O(1):  $4c(x, 1/4, z)$ , dan O(2):  $8d(x, y, z)$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (8).

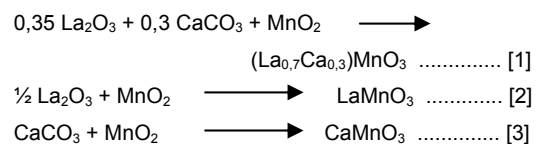
Cuplikan  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  dan  $\text{CaMnO}_3$  disintesis dengan metode *High Energy Milling* (HEM). Cuplikan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-x untuk mengidentifikasi fase yang terbentuk dan dengan *four point probe* untuk mengetahui respon *magnetoresistance*.

## 2. TATA KERJA

Beberapa metode sintesis manganat LAMO telah dikembangkan, antara lain reaksi padat (9), sol-gel (10), kopresipitasi (11), deposisi lapisan tipis (12), dan penumbuhan kristal tunggal (13). Metode sintesis tersebut umumnya memerlukan biaya besar, sehingga hanya digunakan untuk tujuan penelitian saja. Metode kimia mekanik (*mechanochemical*) tampaknya lebih efektif dan ekonomis serta dapat diandalkan untuk memproduksi bahan LAMO. Proses ini didasarkan pada reaksi kimia yang diaktivasi secara mekanik oleh

*milling* bola-bola energi tinggi yang disebut metode *High Energy Milling* (HEM).

Pada penelitian ini disintesis cuplikan  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LCMO),  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) dan  $\text{CaMnO}_3$  (CMO) dari bahan dasar berupa serbuk, yakni :  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$ , masing-masing dengan kemurnian lebih dari 99,9%. Reaksi kimia pembentukan senyawa LCMO, LMO dan CMO berturut-turut ditunjukkan pada persamaan reaksi [1-3].



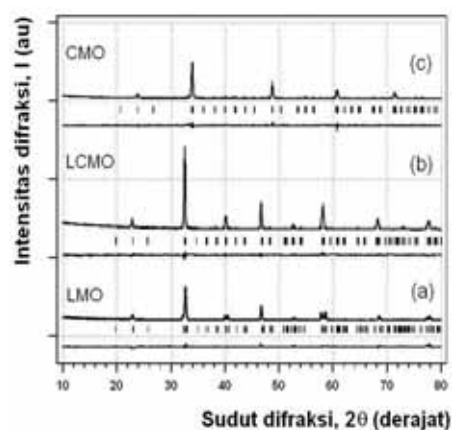
Bahan baku serbuk  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  dengan perbandingan mol yang tepat ditimbang dengan neraca analitik untuk membuat LCMO, LMO dan CMO masing-masing seberat 10 g. Selanjutnya prekursor dicampur dan dihaluskan dengan batuan alat HEM selama 10 jam. Tipe HEM yang digunakan adalah Spex 8000, *normal speed*: 1400 rpm, *run time*: 90 menit, *off time*: 30 menit, dan *on off cycle*: 1 kali. Alat HEM 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 2,5 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, dan dilakukan sintering pada  $T_s = 1350^\circ\text{C}$  selama 6 jam di dalam lingkungan udara.

Kualitas dan kuantitas fase 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,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , mode: *continuous-scan*, *step size*:  $0,02^\circ$ , dan *time per step*: 0,5 detik. Profil pola difraksi sinar-x dianalisis menggunakan perangkat lunak RIETAN (*Rietveld Analysis*) (14). Efek MR cuplikan diukur dengan metode *Four Point Probe* (FPP) (15). Untuk mengetahui morfologi permukaan pelet LMO, LCMO dan CMO dilakukan pengamatan melalui citra SEM (*scanning electron microscope*). Proses sintesis dan karakterisasi cuplikan seluruhnya dilakukan di Laboratorium Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN, Kawasan Puspptek; Setu - Tangerang Selatan, dan Pusat Teknologi Nuklir, Bahan dan Radiometri (PTNBR) - BATAN, Bandung.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi sinar-x dari cuplikan LMO, LCMO dan CMO hasil sintesis dengan metode HEM, dianalisis dengan metode Rietveld. Hasil analisis ditunjukkan pada Gambar 1 (a), 1 (b) dan 1 (c), berturut-turut untuk LMO, LCMO dan CMO. 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. Di bawah garis-garis pendek vertikal adalah profil deviasi antara harga intensitas hasil observasi dan kalkulasi.

Gambar 1 merupakan hasil dari suatu proses iterasi 6 langkah analisis. Langkah pertama (iterasi-1), dilakukan penghalusan pada parameter cacahan latar belakang ( $b_0, b_1, \dots, b_9$ ) dan faktor skala ( $s$ ), langkah ke dua (iterasi-2), dilakukan penghalusan pada parameter FWHM ( $U, V, W$ ), dan faktor Lorentzian ( $X, Y$ ).



Gambar 1. Pola difraksi sinar-x cuplikan  $\text{LaMnO}_3$  (a),  $(\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{MnO}_3$  (b) dan  $\text{CaMnO}_3$  (c) hasil sintesis dengan metode HEM yang dianalisis dengan metode Rietveld

Langkah ke tiga (iterasi-3), dilakukan penghalusan pada parameter kisi ( $a, b, c$ ). Langkah ke empat (iterasi-4), faktor skala ( $s$ ) dan faktor orientasi *preferred* ( $p$ ) dihaluskan. Pada langkah ke lima (iterasi-5), dilakukan penghalusan parameter faktor hunian ( $g$ ), fraksi koordinat atom ( $x, y, z$ ) dan parameter suhu ( $B$ ). Langkah ke enam (iterasi-6) dan selanjutnya, dilakukan penghalusan secara serentak bagi seluruh parameter. Hasil akhir *refinement* ditunjukkan pada Tabel 1.

Pada proses kalkulasi dijumpai beberapa harga faktor hunian atom  $g > 1,0$ , dan parameter tersebut dibuat tetap pada angka 1,0; artinya titik tempat atom (*site*)

tersebut telah terisi (dihuni) penuh (100%). Jadi, harga  $g > 1,0$  tidak memiliki arti fisis. Ketika parameter suhu  $B_j$  (Ca) pada CMO dihaluskan,  $g_j$  (Ca) menjadi lebih besar dari satu, parameter tersebut diberi harga tetap 1,0, selanjutnya dilakukan penghalusan pada  $B_j$  (Mn). Namun pada akhir iterasi didapat faktor R dan S menjadi lebih besar dibandingkan harga sebelumnya. Jadi angka 0,5 bagi  $B_j$  (Mn) adalah nilai kritis. *Refinement* kemudian dilakukan pada  $B_j(O_1)$ , dan diperoleh faktor R ( $R_{WP} = 29,19$ ;  $R_P = 19,87$ ;  $R_I = 12,79$ ;  $R_F = 11,53$  dan  $S = 1,275$ ) sedikit lebih kecil dari harga sebelumnya. *Refinement* pada  $B_j(O_2)$  kemudian dilakukan dan diperoleh harga R yang lebih kecil lagi, yakni  $R_{WP} = 29,12$ ;  $R_P = 19,72$ ;  $R_I = 12,30$ ;  $R_F = 11,25$  dan  $S = 1,273$ . Harga parameter struktur pada Tabel 1 adalah yang paling optimal, karena jika  $g_j(O_1)$  dan  $g_j(O_2)$  tidak dihaluskan, parameter  $B_j(O_1)$  dan  $B_j(O_2)$  berharga negatif, jadi tidak memiliki arti fisis.

Tampak pada Gambar 1(a), 1(b) dan 1(c), *fitting* antara profil observasi (data titik-titik) dan kalkulasi (garis malar) berimpit, sehingga profil deviasi intensitas observasi terhadap kalkulasi hampir menyerupai garis lurus. Ini berarti bahwa fase yang terbentuk baik pada cuplikan LMO, LCMO maupun pada CMO adalah berfase tunggal, masing-masing memiliki struktur kristal ortorombik, grup ruang  $Pnma$  No. 62 dan parameter struktur seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

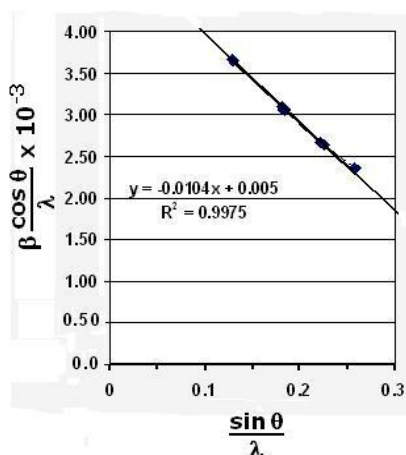
Berdasarkan hasil studi Nanda dan kawan-kawan (16) ditunjukkan bahwa ada kaitan antara regangan terhadap sifat listrik-magnetik  $LaMnO_{3+\delta}$ , oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan pengukuran regangan kisi untuk menentukan sifat listrik-

magnetik  $LaMnO_{3+\delta}$ . Regangan kisi ditentukan melalui persamaan Hall (17):  $\beta \cdot \cos\theta/\lambda = 2\eta \cdot \sin\theta/\lambda + 0,9/D$ , dimana  $\beta$  = lebar puncak difraksi pada setengah tinggi puncak maksimum,  $\eta$  = regangan kisi,  $D$  = ukuran kristalit.

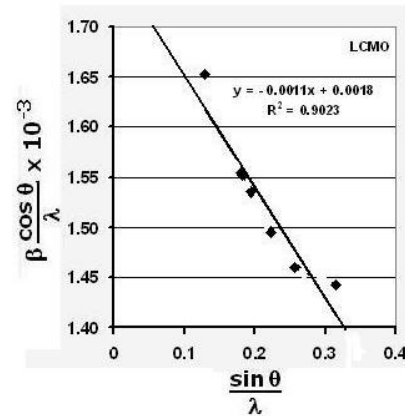
Tabel 1. Parameter struktur kristal pada LMO, CMO, dan LCMO hasil penghalusan dengan teknik difraksi sinar-x metode Rietveld. Angka di dalam kurung adalah ketelitian yang dikenakan pada angka terakhir di belakang koma.

Parameter struktur	LMO	CMO	LCMO
a (Å)	5,4405(9)	5,2973(6)	5,4851(3)
b (Å)	7,717(1)	7,477(1)	7,7601(4)
c (Å)	5,537(1)	5,281(1)	5,5185(2)
La: g	1,0	-	0,66(5)
X	0,006(3)	-	0,0188(8)
Z	0,000(3)	-	0,008(1)
B (Å <sup>2</sup> )	1,4(2)	-	0,0(1)
Ca: g	-	1,0	0,34(5)
X	-	0,030(2)	0,0188(8)
Z	-	0,018(7)	0,008(1)
B (Å <sup>2</sup> )	-	0,5(3)	0,0(1)
Mn: g	1,0	1,0	0,75(7)
B (Å <sup>2</sup> )	0,4(3)	0,5	0,2(3)
O(1): g	1,0	0,5(2)	1,0
X	0,49(3)	0,48(1)	0,510(9)
Z	0,07(1)	0,02(6)	-0,04(1)
B (Å <sup>2</sup> )	0(2)	0(4)	6(3)
O(2): g	1,0	0,92(7)	1,0
X	0,33(1)	0,230(8)	0,27(1)
Y	0,01(2)	0,025(5)	0,032(5)
Z	0,83(1)	0,710(9)	0,73(1)
B (Å <sup>2</sup> )	8(3)	-1(1)	2(1)
R <sub>wp</sub>	29,98	29,12	15,57
R <sub>p</sub>	20,72	19,72	10,49
S	1,42	1,27	1,17
R <sub>I</sub>	17,57	12,30	5,43
R <sub>F</sub>	16,69	11,25	6,51
ε (%)	-0,52	0,07	-0,05
D (nm)	18	43	50
ρ (g/cm <sup>3</sup> )	6,908	4,243	5,148
V (Å <sup>3</sup> )	232	209	235

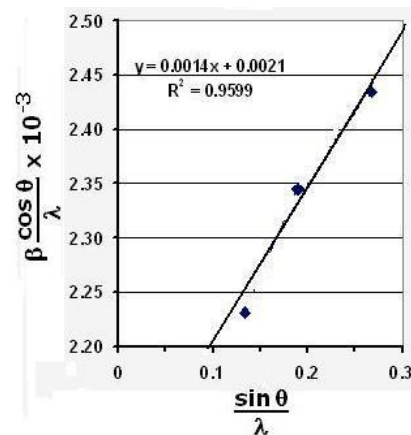
Data bidang refleksi (hkl), sudut Bragg ( $2\theta$ ), jarak antar bidang kristal (d), intensitas yang diamati ( $I_0$ ), intensitas yang dihitung ( $I_c$ ) dan lebar setengah tinggi puncak maksimum ( $\beta$ ) diperoleh dari hasil analisis Rietveld, masing-masing untuk LMO, LCMO dan CMO. Berdasarkan data-data tersebut dibuat grafik hubungan antara parameter  $\beta \cdot \cos\theta/\lambda$  terhadap  $\sin\theta/\lambda$ , hasilnya ditunjukkan pada Gambar 2, 3 dan 4, berturut-turut untuk LMO, LCMO dan CMO. Selanjutnya dengan bantuan program EXCEL dibuat plot persamaan garis:  $y = -0,0104x + 0,005$ ;  $y = -0,0011x + 0,0018$ ; dan  $y = 0,0014x + 0,0021$ . Jadi, regangan kisi,  $\varepsilon(\%)$  dan ukuran kristalit, D (nm) dapat ditentukan dan hasilnya ditunjukkan pada Tabel 1. Jadi kristal LMO dan LCMO mengalami regangan tekan dan menurut Nanda (16), LMO dan LCMO bersifat isolator, antiferromagnetik tipe-G, sedangkan pada CMO, baik regangan tekan maupun regangan tarik berdampak sama, yakni menstabilkan fase isolator-antiferromagnetik bahan tersebut (18).



Gambar 2. Grafik hubungan linear antara  $\beta \cdot \cos\theta/\lambda$  vs  $\sin\theta/\lambda$  pada  $\text{LaMnO}_3$



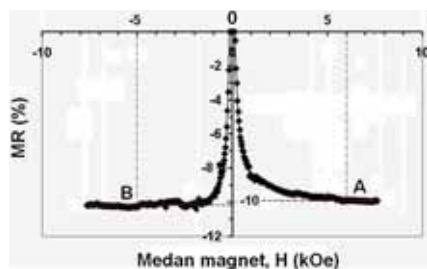
Gambar 3. Grafik hubungan linear antara  $\beta \cdot \cos\theta/\lambda$  VS  $\sin\theta/\lambda$  pada  $(\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{MnO}_3$ .



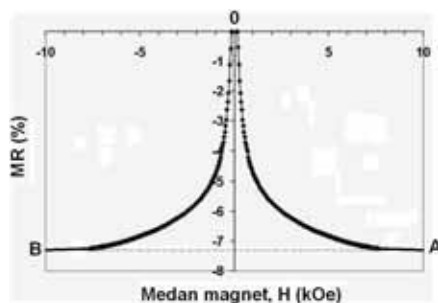
Gambar 4. Grafik hubungan linear antara  $\beta \cdot \cos\theta/\lambda$  VS  $\sin\theta/\lambda$  pada  $\text{CaMnO}_3$ .

Pengukuran MR cuplikan sebagai fungsi medan magnet luar H dilakukan pada rentang -10 kOe sampai +10 kOe. Hasil pengukuran MR sebagai fungsi medan magnet luar pada LCMO, LMO dan CMO berturut-turut ditunjukkan pada Gambar 5, 6, dan 7. Tampak pada ketiga gambar tersebut bahwa harga MR (%) menyusut secara eksponensial dari titik 0 sejalan dengan bertambahnya medan magnet, H (kOe), hingga jika diekstrapolasi mencapai harga saturasi di titik A dan B jika arah medan H dibalik. Pada LCMO, saturasi titik A dan B terjadi berturut-turut pada saat medan magnet mencapai 6 dan -5 kOe. Pada LMO

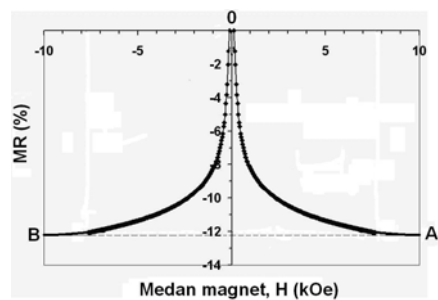
maupun CMO, saturasi titik A dan B dicapai berturut-turut pada +10 dan -10 kOe. Jadi, LCMO lebih sensitif terhadap perubahan medan magnet luar, dan oleh karena itu bahan ini lebih baik jika digunakan sebagai sensor magnetik. Ketiga cuplikan menampilkan sifat MR negatif, yakni resistansi bahan menyusut ketika terkena paparan medan magnet luar.



Gambar 5. Efek MR pada cuplikan  $(\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{MnO}_3$  hasil pengukuran pada suhu kamar.



Gambar 6. Efek MR pada cuplikan  $\text{LaMnO}_3$  hasil pengukuran pada suhu kamar.



Gambar 7. Efek MR pada cuplikan  $\text{CaMnO}_3$  hasil pengukuran pada suhu kamar.

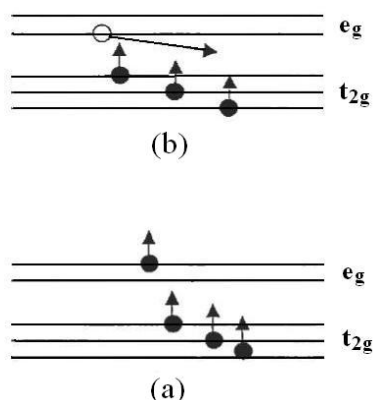
Harga MR cuplikan LCMO, LMO dan CMO berturut-turut adalah -10,1; -7,3 dan -12,3 % pada suhu kamar. Hasil penelitian terdahulu (4) menunjukkan bahwa sensor GMR (*Giant Magnetoresistance*) berbasis logam *multilayers*  $[\text{Cu}/\text{NiFeCo}]_{x10}/\text{Ta}$  menampilkan respon MR  $\approx 9,8$  % dan dapat digunakan untuk mendeteksi *beads* magnetik dan aliran *ferrofluid*. Respon MR pada suhu kamar dari cuplikan LCMO, LMO dan CMO tampak setara dengan MR dari logam *multilayers*  $[\text{Cu}/\text{NiFeCo}]_{x10}/\text{Ta}$  tersebut. Oleh karena itu, bahan manganite  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  bisa diusulkan sebagai sensor GMR alternatif.

Terjadinya fenomena *magnetoresistance* pada LCMO, LMO dan CMO pada suhu kamar adalah akibat perubahan keadaan arah spin elektron, dari keadaan acak menjadi teratur. 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 akibat ketidakaturan spin tidak terjadi lagi, sehingga hambatan listrik menyusut. Namun demikian, penyusutan hambatan listrik tidak terlalu besar. Oleh karena itu perubahan resistansi bahan terhadap medan magnet pada suhu kamar tidak mencapai derajat CMR (*colossal magnetoresistance*). Perubahan resistansi bahan akan sangat besar jika disertai dengan transisi fase isolator-paramagnetik ke fase logam ferromagnetik (1).

Valensi La, Ca dan O berturut-turut

adalah +3, +2 dan -2. Oleh karenanya valensi ion-ion Mn pada LMO dan CMO berturut-turut adalah +3 dan +4. Gaya tarik menarik Coulomb antara Mn dan O lebih besar pada  $\text{CaMnO}_3$ . Oleh karena itu interaksi pertukaran  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  pada  $\text{CaMnO}_3$  lebih kuat dibandingkan dengan interaksi pertukaran  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$  pada  $\text{LaMnO}_3$ . Dengan demikian harga MR pada  $\text{CaMnO}_3$  lebih besar.

Konfigurasi elektron atom Mn netral adalah  $4\text{S}^23\text{d}^5$ , ini berarti bahwa  $\text{Mn}^{+3}$  memiliki 4 buah elektron di kulit d. Jadi konfigurasi ion  $\text{Mn}^{+3}$  pada  $\text{LaMnO}_3$  adalah  $4\text{S}^23\text{d}^4$ . Sedangkan  $\text{Mn}^{+4}$  memiliki 3 buah elektron di kulit d, maka konfigurasi ion  $\text{Mn}^{+4}$  dalam  $\text{CaMnO}_3$  adalah  $4\text{S}^23\text{d}^3$ . Berdasarkan teori medan kristal, orbital 3d mangan pecah menjadi lima orbital, yakni *degenerate* tiga,  $t_{2g}$  dan *degenerate* dua,  $t_g$ . Menurut kaidah Hund, semua spin  $\text{Mn}^{+3}$  dan  $\text{Mn}^{+4}$  masing-masing memiliki arah yang sama untuk meminimumkan gaya tolak menolak Coulomb, seperti ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Konfigurasi elektron  $\text{Mn}^{3+}$  (a) dan  $\text{Mn}^{4+}$  (b) dalam medan elektronik kristal oktahedral.

Munculnya interaksi magnetik

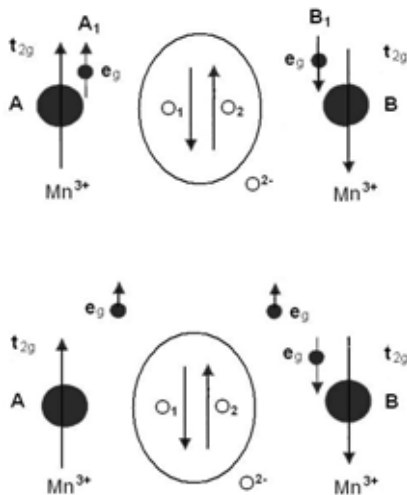
diantara elektron-elektron diterangkan dengan suatu teori yang disebut interaksi pertukaran (*exchange interaction*) (19). Arah relatif dari dua spin ( $S_1$  dan  $S_2$ ) yang berinteraksi tidak bisa diubah kecuali dengan mengubah distribusi muatan spasial. Akibatnya seolah-olah ada kupling langsung antara arah spin dan ada energi interaksi antara 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 di antara dua atom.

Untuk memahami fenomena interaksi pertukaran dalam LMO dimisalkan dua ion  $\text{Mn}^{+3}$  dipisahkan oleh sebuah anion oksigen seperti ditunjukkan pada Gambar 9. Ion  $\text{Mn}^{+3}$  yang pertama dan elektron  $e_g$  berturut-turut diberi label A dan  $A_1$ . Ion  $\text{Mn}^{+3}$  yang ke dua 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



senyawa  $\text{LaMnO}_{3,0}$  bersifat isolator-antiferromagnetik.

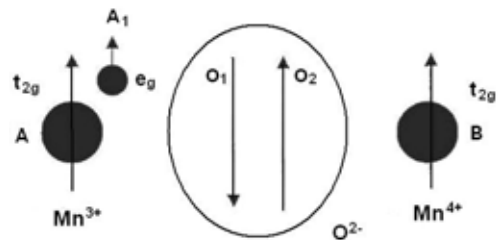
Pada senyawa  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LCMO), ada penggantian  $x$  ion  $\text{La}^{3+}$  oleh ion  $\text{Ca}^{2+}$ ; sehingga LCMO mengalami kekurangan muatan positif.



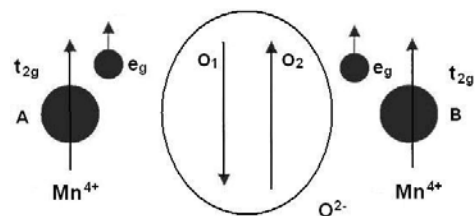
Gambar 9 Ilustrasi fenomena pertukaran antara ion  $\text{Mn}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{3+}$  melalui anion  $\text{O}^{2-}$ .

Agar muatan listrik senyawa tetap netral, maka sejumlah  $x$  ion  $\text{Mn}^{3+}$  mendonasikan elektronnya sehingga menjadi  $\text{Mn}^{4+}$ , dan oleh karena itu terbentuk sistem valensi tercampur  $\text{La}^{3+}_{(1-x)}\text{Ca}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_{(1-x)}\text{Mn}^{4+}_x\text{O}_3$ . Untuk memahami fenomena interaksi pertukaran dalam LCMO, dimisalkan ion  $\text{Mn}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{4+}$  berturut-turut berada di sebelah kiri dan kanan atom oksigen. Spin elektron  $e_g$  pada  $\text{Mn}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{4+}$  memiliki arah sama seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10. Menurut kaidah Hund, semua spin  $\text{Mn}^{3+}$  harus memiliki arah yang sama untuk meminimumkan gaya tolak menolak Coulomb. Sekarang elektron  $e_g$  (A1) dari  $\text{Mn}^{3+}$  (A) melompat dan menggantikan elektron  $\text{O}_2$  yang memiliki spin dalam arah

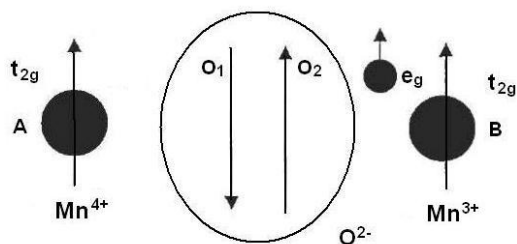
yang sama dan kemudian elektron  $\text{O}_2$  melompat ke ion  $\text{Mn}^{4+}$  (B), sehingga ion  $\text{Mn}^{3+}$  (A) menjadi  $\text{Mn}^{4+}$  (A) dan ion  $\text{Mn}^{4+}$  (B) menjadi  $\text{Mn}^{3+}$  (B). Mekanisme transfer elektron ini berjalan sesuai dengan aturan Hund, seperti ditunjukkan pada Gambar 11. Jadi ada perpindahan elektron dari  $\text{Mn}^{3+}$  ke  $\text{Mn}^{4+}$  melalui oksigen dan sebaliknya dari  $\text{Mn}^{4+}$  ke  $\text{Mn}^{3+}$  melalui oksigen dan spin elektron tetap dalam arah sejajar. Itulah sebabnya, LCMO bersifat logam-ferromagnetik (Gambar 12).



Gambar 10. Pertukaran elektron  $e_g$  antara ion  $\text{Mn}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{4+}$ .

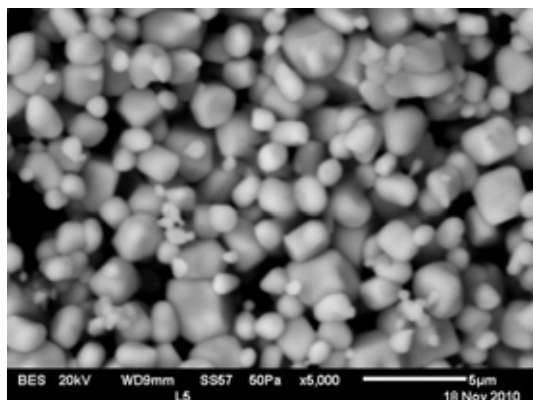


Gambar 11. Mekanisme transfer elektron  $e_g$  berjalan sesuai dengan aturan Hund.

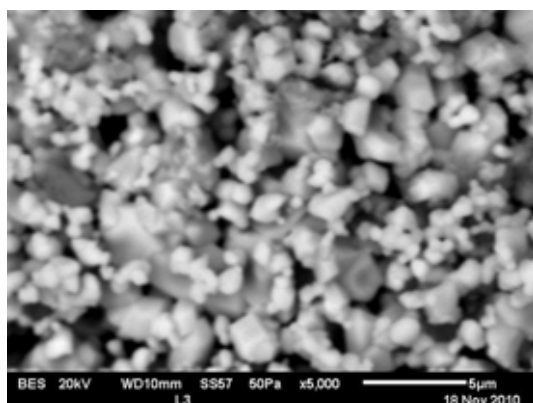


Gambar 12. Transport elektron dari  $\text{Mn}^{3+}$  ke  $\text{Mn}^{4+}$  melalui oksigen dan sebaliknya, dimana spin elektron tetap dalam arah sejajar.

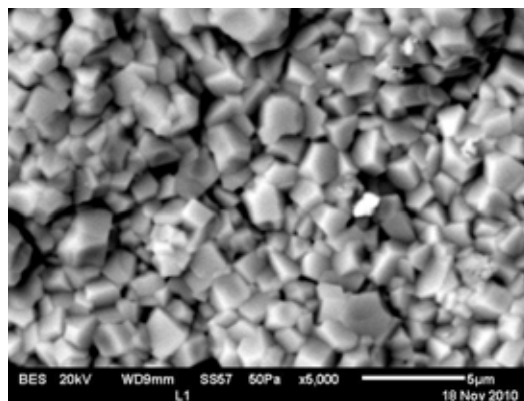
Struktur mikro permukaan cuplikan CMO, LCMO dan LMO hasil pemotretan dengan SEM berturut-turut ditunjukkan pada Gambar 13, 14 dan 15 dengan pembesaran hingga 5000 kali. Warna terang dan gelap berturut-turut adalah butir-butir serbuk dan porositas (ruang kosong). Tampak bahwa ketiga cuplikan memiliki rata-rata ukuran butir sekitar 1000 nm berbentuk bulat. Dari data pada Tabel 1 diperoleh ukuran kristalit rata-rata,  $D = 37$  nm. Jadi, setiap butir dibangun oleh 27 kristalit.



Gambar 13. Struktur mikro permukaan cuplikan  $\text{CaMnO}_3$  hasil pemotretan dengan SEM pembesaran  $5 \times 10^3$  kali.



Gambar 14. Struktur mikro permukaan cuplikan  $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{MnO}_3$  hasil pemotretan dengan SEM pembesaran  $5 \times 10^3$  kali.



Gambar 15. Struktur mikro permukaan cuplikan  $\text{LaMnO}_3$  hasil pemotretan dengan SEM pembesaran  $5 \times 10^3$  kali.

#### 4. KESIMPULAN

Penelitian struktur kristal dan *magnetoresistance perovskite* LCMO pada suhu kamar telah dilakukan melalui studi banding dengan senyawa induk LMO dan CMO. Ketiga cuplikan memiliki struktur kristal yang sama, yakni ortorombik, grup ruang:  $Pnma$ , No. 62. Parameter kisi LCMO dapat dikonfirmasi hingga ketelitian 4 angka di belakang koma, yakni  $a=5,4851(3)$  Å,  $b=7,7601(4)$  Å,  $c=5,5185(2)$  Å. Parameter kisi LMO dan CMO berturut-turut adalah:  $a=5,4405(9)$  Å,  $b=7,717(1)$  Å,  $c=5,537(1)$  Å dan  $a=5,2973(6)$  Å,  $b=7,477(1)$  Å,  $c=5,281(1)$  Å. Kristal LCMO dan LMO mengalami regangan tekan, berturut-turut sebesar  $-0,05\%$  dan  $-0,52\%$ , sedangkan kristal CMO mengalami regangan tarik sebesar  $0,07\%$ . Ukuran kristalit LCMO, LMO dan CMO berturut-turut adalah 50, 18 dan 43 nm. Cuplikan LCMO, LMO dan CMO memiliki ukuran butir sekitar 1.000 nm, berbentuk bulat, dan setiap butir dibangun oleh rata-rata 27 kristalit. Harga MR cuplikan LCMO, LMO dan CMO pada suhu kamar berturut-turut  $-10,1$ ;  $-7,3$  dan  $-12,3$  %. Harga

MR ini setara dengan harga GMR berbasis *multilayers*  $[\text{Cu}/\text{NiFeCo}]_{x10}/\text{Ta}$ . *Bulk* perovskite  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  dapat dimanfaatkan untuk mendeteksi *magnetic microbeads* dan *ferrofluid*.

## 5. UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Bapak Ir. Iman Kuntoro (Kepala PTBIN), Bapak Dr. Setyo Purwanto (Kepala BKAN), dan Bapak Drs. Aloma Karo Karo, M.Sc. (Ka Bag TU) yang telah membantu kelancaran jalannya kegiatan litbang ini. Litbang ini dibiayai oleh proyek DIPA 2010.

## 6. DAFTAR PUSTAKA

1. Sungho J. Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O. *Metals and Materials* 1999;5(6):533-7.
2. Yu HJ. Dynamics of phase separation in mixed-valence manganites: molecular dynamics simulation studies on the A-site distribution and charge ordering in colossal magnetoresistance manganite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Activity Report. Parc de Gandmont-France: Universite Francois Rabelais; 2008.
3. Feng G. Studies on the synthesis, characterization and properties of colossal magnetoresistive (CMR) materials. University of Wollongong Theses Collection. Wollongong Australia: University of Wollongong; 2004.
4. Peng J, Wang YQ, Li FQ, Shi HP, Chen X. Detection of magnetic microbeads and ferrofluid with giant magnetoresistance sensors. *Journal of Physics: Conference Series* 2011;263: 120-4.
5. Yifei W, Jifan H, Hongwei Q, Lubin C, Yanming H, Bo L. Low-field giant magnetoimpedance and a huge magnetoresistance for  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  sol-gel manganites. *IEEE Transactions on Magnetics* 2011; 47(10):4007-10.
6. Todd MA, Donohue PP, Wright PJ, Crosbie MJ, Lane PA, Jo MH, et al. Colossal magnetoresistive manganite thin films for infrared detection and imaging. *Annalen der Physik* 2004;13(1-2):48-51.
7. Debnath JC, Zeng R, Kim JH, Dou SX. Improvement of refrigerant capacity of  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  material with a few percent Co doping. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2011;323(1):138-43.
8. Zhang FP, Lu QM, Zhang X, Zhang JX. First principle investigation of electronic structure of  $\text{CaMnO}_3$  thermoelectric compound oxide. *Journal of Alloys and Compounds* 2011;509(2):542-5.
9. Shu Q, Zhang J, Yan B, Liu J. Phase formation mechanism and kinetics in solid-state synthesis of undoped and calcium-doped lanthanum manganite. *Materials Research Bulletin* 2009 March 5;44(3):649–53.
10. Bae SY, Wang SX. Sol-gel epitaxial growth of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  with colossal magnetoresistance effect. *Appl. Phys. Lett.* 1996 May 6;69(1):121-4.
11. Masashi M, Nigel MS, Geoff AT. Fabrication processing condition for dense sintered  $\text{La}_{0,6}\text{AE}_{0,4}\text{MnO}_3$  perovskites synthesized by the coprecipitation method (AE=Ca and Sr).

- Journal of Power Sources 2000;86: 395-400.
12. Cássio MS, Wido HS, Paulo NLF. Chemical deposition of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  films on ceramic substrates [Online]. [Cited 2011 Feb 22]; Available from: [URL:http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392011000200013&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392011000200013&script=sci_arttext)
  13. Liu H, Luo Y, Li M. The epitaxial growth of the LaCaMnO thin films with the CMR effects prepared by a new method: precursor film sintering. *Journal of Crystal Growth* 2006;296(2): 207-12.
  14. Engkir Sukirman, Syahfandi Ahda. Analisis kualitatif dan kuantitatif fase  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  dengan teknik difraksi sinar-X menggunakan metode Rietveld. *Jurnal Sains Materi Indonesia* Oktober 2011;13(1):69-74.
  15. Engkir Sukirman, Wisnu Ari Adi, Yustinus Purwamargapratala. Analisis struktur kristal  $\text{LaMnO}_3$  dengan teknik difraksi sinar-x metode Rietveld. *Prosiding Hasil Penelitian dan Pengembangan Iptek Bahan*; Tahun 2010; Serpong: PTBIN; 2011.
  16. Nanda BRK, Satpathy S. Density functional studies of  $\text{LaMnO}_3$  under uniaxial strain. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2010;322(22): 3653-7.
  17. Bharati RR, Joshi PB, Kirit NL, Arun P. Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powders using XRD principles. *Indian Journal of Pure and Applied Physics* February 2006;44:157-61.
  18. Tsukahara H, Ishibashi S, Terakura K. First-principles calculations for the magnetic phase diagram in electron-doped  $\text{CaMnO}_3$  under compressive and tensile strains. *Phys. Rev.* 2010;B 81: 214108-16.
  19. Raita O, Grecu MN, Filip X, Darabont AI, Gavre D, Blasco J, et al. Effects of doping investigated by ESR in colossal magnetoresistive manganite  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* March 2003;5(1):289-92.