



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI PENGARUH DOPING Cu PADA SEPARASI FASA
 $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,15; 0,20$)
PADA TEMPERATUR RENDAH**

TESIS

**WIDHYA BUDIAWAN
0706171610**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM PASCA SARJANA
JAKARTA
DESEMBER 2008**



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI PENGARUH DOPING Cu PADA SEPARASI FASA
 $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,15; 0,20$)
PADA TEMPERATUR RENDAH**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains

**WIDHYA BUDIAWAN
0706171610**

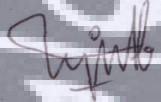
**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI ILMU MATERIAL
KEKHUSUSAN MATERIAL ELEKTRONIK DAN MAGNETIK
JAKARTA
DESEMBER 2008**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Widhya Budiawan

NPM : 0706171610

Tanda tangan : 

Tanggal : 24 Desember 2008

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh:

Nama : Widhya Budiawan
NPM : 0706171610
Program Studi : Ilmu Material
Judul Tesis : Studi Pengaruh Doping Cu pada Separasi Fasa
 $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,15; 0,20$)
pada Temperatur Rendah

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Sains pada Program Studi Ilmu Material, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Ketua : Dr. Bambang Soegijono

Pembimbing : Dr. Budhy Kurniawan

Penguji I : Dr. Muhammad Hikam

Penguji II : Dr. Azwar Manaf

Penguji III : Dr. Suhardjo Poertadji

Ditetapkan di : Jakarta
Tanggal : 24 Desember 2008

KATA PENGANTAR

Segala puji bagi Allah yang memiliki apa yang di langit dan apa yang di bumi dan bagi-Nya (pula) segala puji di akhirat karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan tesis dengan judul **Studi Pengaruh Doping Cu pada Separasi Fasa $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,15; 0,20$) pada Temperatur Rendah**. Penulisan tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Sains Program Studi Ilmu Material pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan tesis ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan tesis ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. Budhy Kurniawan selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan tesis ini, semoga ALLAH memberikan balasan yang lebih baik;
2. Bapak Yohanes Edy Gunanto yang telah memberikan data-data hasil karakterisasi untuk analisis pada penelitian ini;
3. Bapak Dr. Bambang Soegijono selaku ketua sidang;
4. Bapak Dr. Muhammad Hikam selaku dosen penguji I;
5. Bapak Dr. Azwar Manaf selaku dosen penguji II;
6. Bapak Dr. Suhardjo Poertadji selaku dosen penguji III;
7. Bapak Agus Sukarto W., Sdr. Abdul Muizz Tri P. dan Ibu Fitriani yang telah memberikan bantuan referensi jurnal ilmiah dan buku;
8. Bapak dan Ibu serta saudara saya yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral;
9. Rekan-rekan peserta kuliah program pasca sarjana ilmu material yang memberikan dukungan dan waktunya untuk berdiskusi;
10. Semua pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan kuliah dan penulisan tesis ini yang tidak dapat saya sebutkan satu persatu.

Akhir kata, saya berharap ALLAH SWT. berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu dengan yang lebih baik. Semoga tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu. Apabila dalam tugas akhir ini ditemukan kesalahan atau kekurangan, penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun.

Jakarta, 24 Desember 2008

Penulis



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Widhya Budiawan
NPM : 0706171610
Program Studi : Ilmu Material
Departemen : Fisika
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Tesis

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

**Studi Pengaruh Doping Cu pada Separasi Fasa $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$
($x = 0,05; 0,15; 0,20$) pada Temperatur Rendah**

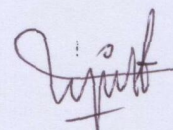
Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Jakarta

Pada tanggal : 24 Desember 2008

Yang menyatakan



(Widhya Budiawan)

ABSTRAK

Nama : Widhya Budiawan
Program Studi : Ilmu Material
Judul : Studi Pengaruh Doping Cu pada Separasi Fasa
 $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,15; 0,20$) pada Temperatur
Rendah

Pengaruh doping Cu pada material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ telah dikaji dengan variasi konsentrasi doping $x=0,05; 0,15; \text{ dan } 0,20$. Pada setiap doping menunjukkan temperatur Curie, T_C , di atas 225 K dan temperatur Neel (*charge order*), T_{CO} , sedikit di bawah 150 K dan tidak terjadi perbedaan untuk masing-masing doping. Hasil pengukuran magnetisasi material terhadap medan magnet luar pada temperatur rendah (di bawah T_{CO}) menunjukkan pemisahan kurva yang semakin jelas. Pemisahan ini menunjukkan lebih dari satu fasa muncul secara bersama-sama (koeksistensi) yang berkorelasi dengan meningkatnya fraksi *charge ordered-antiferromagnetic* (CO-AFM) dan menurunnya fraksi ferromagnetik (FM).

Kata kunci : separasi fasa, ferromagnetic, *charge order*, koeksistensi

ABSTRACT

Name : Widhya Budiawan
Study Program : Material Science
Title : Study of Cu Doping on the Phase Separation of
 $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,15; 0,20$) at Low Temperature

The influence of Cu doping in $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ has been reported by different concentration of doping $x=0,05; 0,15; \text{ and } 0,20$. Each of doping samples shows that Curie temperature, T_C , above 225 K and Neel temperature (*charge order*), T_{CO} , below 150 K and does not show any difference for each doping. Result of magnetization measurement by external magnetic field at low temperature (below T_{CO}) shows the appearance of curve separation clearly. Such separation indicates that coexistence of more than one phase correlated with the increase of fraction of charge ordered antiferromagnetic (CO-AFM) and the decrease of ferromagnetic (FM) fraction.

Key word: phase separation, ferromagnetic, charge order, coexistences

DAFTAR ISI

SAMPUL.....	i
HALAMAN JUDUL.....	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	iii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iv
KATA PENGANTAR.....	v
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vii
ABSTRAK.....	viii
ABSTRACT.....	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
1. PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Perumusan Masalah.....	2
1.3. Ruang lingkup Kajian.....	3
1.4. Tujuan.....	3
1.5. Metodologi Penelitian.....	3
1.6. Sistematika Penulisan.....	3
2. TEORI DASAR.....	5
2.1. Manganat Oksida Perovskit.....	5
2.2. Struktur Elektronik dan Magnetik.....	6
2.2.1. Struktur elektronik logam transisi.....	6
2.2.2. Teori medan ligan.....	7
2.2.3. Sifat magnetik.....	9
2.3. Magnetisasi Material.....	10
2.4. Manganat dan <i>Double Exchange</i>	14
2.5. Diagram Fasa Manganat Oksida.....	15
2.6. Separasi Fasa Manganat Oksida $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	17
2.7. Pengaruh Doping Sisi Mn pada Manganat Oksida.....	19
2.8. Panas Jenis Material.....	22
3. METODOLOGI.....	25
3.1. Sumber Data.....	25
3.2. Prosedur Eksperimen.....	25
3.3. Alur Penelitian.....	26
4. HASIL DAN DISKUSI.....	27
4.1. Hasil XRD.....	27

4.2. Pengaruh Separasi Fasa terhadap Panas Jenis.....	28
4.3. Pengaruh Cu pada Separasi Fasa.....	44
5. KESIMPULAN DAN SARAN.....	53
DAFTAR REFERENSI.....	54



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Struktur Manganat Oksida dengan Struktur Perovskit.....	5
Gambar 2.2.	Bentuk Orbital d	7
Gambar 2.3.	Pembelahan Medan Ligan dalam Medan Oktahedral.....	8
Gambar 2.4.	Kurva Histeresis Magnetisasi untuk Ferromagnetik.....	11
Gambar 2.5.	Penataan Momen Magnetik untuk Antiferromagnetik.....	12
Gambar 2.6.	Kurva Magnetisasi Antiferromagnetik.....	13
Gambar 2.7.	Kurva Magnetisasi Fasa Ferromagnetik dan Antiferromagnetik dengan Temperatur 160 K, 150 K, 140 K dan 62 K.....	14
Gambar 2.8.	Diagram Fasa Sistem $La_{1-x}Ca_xMnO_3$	
Gambar 2.9.	Diagram Fasa $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ untuk Doping Tinggi Ca $x=0,5-0,9$	13
Gambar 4.1.	Grafik Hasil XRD $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cu_xO_3$	27
Gambar 4.2.	Grafik Panas Jenis $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3$ pada Setiap Rentang Temperatur.....	29
Gambar 4.3.	Grafik Panas Jenis $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3$ pada Rentang 125 K- 175 K.....	29
Gambar 4.4.	Grafik Panas Jenis $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3$ pada Rentang 200 K- 275 K.....	30
Gambar 4.5.	Grafik C/T terhadap T^2 $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3$	30
Gambar 4.6.	Fitting Polinomial Pangkat Tiga $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3$	31
Gambar 4.7.	Grafik Panas Jenis $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,85}Cu_{0,15}O_3$ pada Setiap Rentang Temperatur.....	32
Gambar 4.8.	Grafik Panas Jenis $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,85}Cu_{0,15}O_3$ pada Rentang 125 K- 175 K.....	33
Gambar 4.9.	Grafik Panas Jenis $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,85}Cu_{0,15}O_3$ pada Rentang 200 K- 275 K.....	33
Gambar 4.10.	Grafik C/T terhadap T^2 $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,85}Cu_{0,15}O_3$ dengan rentang Temperatur 3 K -32 K.....	34
Gambar 4.11.	Fitting Polinomial Pangkat Tiga $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,85}Cu_{0,15}O_3$	35
Gambar 4.12.	Grafik Panas Jenis $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,80}Cu_{0,20}O_3$ pada Setiap Rentang Temperatur.....	36
Gambar 4.13.	Grafik C/T terhadap T^2 $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,80}Cu_{0,20}O_3$ dengan rentang Temperatur 3 K -32 K.....	36
Gambar 4.14.	Fitting Polinomial Pangkat Tiga $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,80}Cu_{0,20}O_3$	37
Gambar 4.15.	Grafik Panas Jenis $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,80}Cu_{0,20}O_3$ pada Rentang 125 K- 175 K.....	38
Gambar 4.16.	Grafik Panas Jenis $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,80}Cu_{0,20}O_3$ pada Rentang 200 K- 275 K.....	38
Gambar 4.17.	Panas Jenis $Pr_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ terhadap Temperatur Tanpa Medan Magnet.....	39

Gambar 4.18.	Panas Jenis pada Rentang 200 K – 275 K untuk semua nilai doping.....	41
Gambar 4.19.	Anomali Panas Jenis pada T_{CO} untuk Setiap Doping.....	43
Gambar 4.20.	Grafik M terhadap H untuk Sampel Tanpa Doping.....	44
Gambar 4.21.	Magnetisasi sebagai fungsi medan pada temperatur 130 K Bahan $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	45
Gambar 4.22.	Grafik M-H Material $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3$	46
Gambar 4.23.	Grafik M-H Material $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,85}Cu_{0,15}O_3$	47
Gambar 4.24.	Kurva Magnetisasi dengan Fraksi Fasa FM 9%.....	48
Gambar 4.25.	Grafik M-H pada Sampel $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,80}Cu_{0,20}O_3$	49



DAFTAR TABEL

Tabel 3.1	Tabel Massa Bahan Dasar.....	25
Tabel 4.1	Parameter Kisi Material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	27



BAB 1 PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Sifat colossal magnetoresistance (CMR) pada keramik manganat perovskite untuk pertama kalinya teramati pada tahun 1993 [1]. Fenomena ini menjadikan material manganat perovskite berpotensi sebagai kandidat bahan sensor magnet, peranti pembaca data, atau sebagai penyimpan data informasi [2,3]. Manganat perovskite, secara umum memiliki komposisi kimia $T_{1-x}D_xMnO_3$, dengan T adalah ion trivalen unsur tanah jarang termasuk lantanida dan D adalah ion divalen unsur alkali tanah seperti Ca, Sr, dan Ba. Hal menarik lain dari material ini adalah karakteristiknya, seperti sifat konduksi listrik/resistivitas, sifat magnet, magnetoresistan, panas jenis dan konduktivitas termal yang bergantung pada komposisi doping, temperatur, dan strukturnya [4].

Material manganat yang menarik untuk dipelajari adalah $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Material dengan komposisi ini kaya akan diagram fasa yang bergantung pada komposisi doping dan temperatur. Fasa-fasa yang ada pada sistem ini adalah insulator antiferromagnetik (insulator AFM), insulator paramagnetik (insulator PM), logam ferromagnetik (logam FM), dan *charge-ordered insulator* (insulator CO) [5]. Pada doping Ca yang rendah ($x < 0,2$) material bersifat insulator, sedangkan pada doping yang Ca yang tinggi ($x > 0,5$) material menjadi bahan antiferromagnetik [1]. Hasil pengamatan dengan difraksi neutron pada doping tinggi menunjukkan adanya daerah-daerah dengan lebih dari satu fasa muncul secara bersamaan [6]. Pada titik doping $x = 0,5$ menunjukkan terjadinya transisi dari insulator PM menjadi logam FM, selanjutnya bertransisi menjadi insulator CO bergantung pada temperaturnya [6]. Hal menarik pada fasa insulator AFM ($x \approx 0,5$) menunjukkan nilai CMR yang cukup besar [7].

Material manganat oksida dengan komposisi $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ merupakan komposisi yang sering digunakan untuk merepresentasikan adanya separasi fasa,

mengingat pada komposisi ini adanya transisi FM menjadi insulator CO. Fenomena separasi fasa (munculnya dua fasa magnetik atau lebih secara bersama) memiliki keterkaitan dengan efek CMR, yaitu nilai CMR yang besar terkait dengan separasi fasa. Separasi fasa juga memberikan pengaruh terhadap sifat magnet dan transport dari material tersebut [8].

Separasi fasa sebuah material dapat direkayasa dengan mengatur fraksi fasa-fasa yang ada di dalamnya. Rekayasa ini dapat dilakukan dengan memberikan perlakuan panas untuk mengatur distribusi ukuran butir [9]. Namun demikian, transisi fasa juga diperlihatkan dengan adanya doping pada sisi Mn. Doping Cu pada $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ menunjukkan melemahnya fasa FM dan fasa CO-AFM menjadi lebih dominan pada temperatur rendah.[10].

Pada sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ berarti jumlah elektron pada kulit orbital 3d dapat berubah dari 4 menjadi 3 melalui mekanisme pertukaran ganda (*Double Exchange* dan disingkat DE). Adanya doping pada sistem ini di sisi Mn sebagai jantung dari DE dapat mengubah sifat-sifat material, diantaranya adalah sifat magnet dan sifat listrik. Doping Cu pada sisi Mn, $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ menyebabkan perubahan temperatur Curie, T_C , dan temperatur CO, T_{CO} [11]. Dengan demikian, dapat diprediksikan bahwa adanya doping Cu pada material manganat perovskite menunjukkan separasi fasa yang ditandai dengan pergeseran temperatur Curie dan temperatur CO.

Dari uraian di atas, penulis tertarik untuk melakukan penelitian fenomena separasi fasa pada material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ yang didoping Cu pada sisi Mn, $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ terhadap konsentrasi doping yang bervariasi ($x = 0,05; 0,15; 0,20$), terutama pada temperatur rendah.

1.2. Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka perumusan masalah yang penulis ajukan adalah mengenai fenomena separasi fasa sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ sebagai akibat

doping Cu pada sisi Mn menjadi $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dengan konsentrasi doping yang bervariasi, yaitu $x = 0,05; 0,10; \text{ dan } 0,20$ pada temperatur rendah.

1.3. Ruang Lingkup Kajian

Untuk menjawab rumusan masalah di atas. Penulis akan mengkaji hal-hal sebagai berikut.

- a. Diagram fasa sistem manganat perovskite dan faktor yang mempengaruhinya.
- b. Separasi fasa pada sistem manganat perovskite $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$
- c. Pengaruh doping Cu pada fasa-fasa sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ pada temperatur rendah.

1.4. Tujuan

Tujuan yang hendak dicapai melalui penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh Cu sebagai doping pada sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ terhadap fasa-fasa magnetnya ketika berada di temperatur rendah.

1.5. Metodologi Penelitian

Metode yang digunakan adalah deskriptis analitis karena penelitian ini hanya mendeskripsikan data yang diperoleh dari berbagai rujukan dan dari hasil eksperimen, untuk selanjutnya dianalisis fenomena fisis yang ada di dalamnya. Berdasarkan metode yang dilakukan, data yang digunakan oleh penulis pada penelitian ini adalah data dari eksperimen dan data hasil karakteristik milik Yohanes Edi Gunanto. Selanjutnya dari data tersebut dikomparasi dan dianalisis dengan rujukan yang ada.

1.6. Sistematika Penulisan

Penulisan laporan tesis mengenai “**Studi Pengaruh Doping Cu pada Separasi Fasa $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,15; 0,20$) pada Temperatur Rendah**” terdiri atas 5 bab.

Berikut ini adalah penjelasan singkat setiap bab.

Bab 1 Pendahuluan

Pada bab ini akan dikemukakan mengenai latar belakang, perumusan masalah, ruang lingkup kajian, tujuan penelitian, metodologi penelitian, dan sistematika penulisan.

Bab 2 Dasar Teori

Bab 2 menjelaskan tentang dasar teori struktur manganat oksida perovskit meliputi struktur kristal, elektronik dan magnetic serta teori magnetisasi material untuk fasa ferromagnetik dan antiferromagnetik. Selain itu juga diuraikan teori tentang *double exchange* dari manganat oksida, diagram fasa manganat oksida perovskite dan juga dijelaskan mengenai fenomena separasi fasa pada sistem manganat $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ serta pengaruh doping pada site Mn pada manganat oksida. Pada akhir bab ini diuraikan tentang panas jenis material.

Bab 3 Metodologi

Bab ini menjelaskan metode yang digunakan dalam penelitian ini, pembuatan sampel dan hasil karakterisasi sampel dan alur penelitian

Bab 4 Hasil dan Diskusi

Bab menguraikan hasil analisis dan hasil diskusi.

Bab 5 Kesimpulan dan Saran

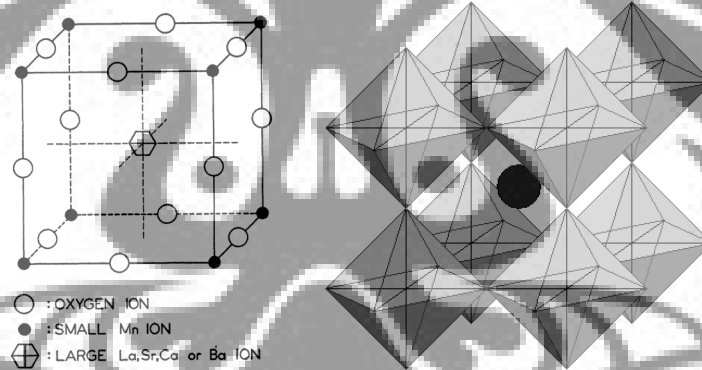
Sebagai bab penutup, bab 5 merupakan kesimpulan dari bab-bab sebelumnya, serta terdapat saran untuk penelitian berikutnya.

BAB 2

TEORI DASAR

2.1. Manganat Oksida Perovskit

Manganat oksida perovskit telah menjadi fokus penelitian sejak tahun 1993 karena efek colossal magnetoresistance yang dimilikinya. Struktur magnetik dan orbital komposisi induknya LaMnO_3 memiliki keadaan yang sederhana, yaitu struktur perovskite dengan sistem ortorombik. Struktur perovskite adalah struktur yang pada mulanya dijumpai pada CaTiO_3 . Secara umum material oksida perovskit memiliki komposisi oksida ABO_3 , dengan A adalah logam dengan valensi satu atau dua, seperti K, Na, Sr, Ca, La dan B adalah logam transisi dengan valensi empat atau lima, seperti Ti, Nb, Mn, Zr, sehingga muatan netto A dan B menjadi $6+$. Struktur perovskite seperti terlihat pada gambar 2.1



Gambar 2.1. Struktur Manganat Oksida dengan Struktur Perovskit
Sumber : gambar kiri referensi [12], gambar kanan [13]

Atom Mn berada di setiap titik sudut kubus, atom oksigen berada di setiap tepi kubus dan atom La berada di pusat kubus. Setiap atom Mn berkoordinasi dengan enam atom oksigen yang membentuk oktahedral. Bahan LaMnO_3 mengalami distorsi struktur, yaitu terulur dan miring. Struktur LaMnO_3 yang terulur memanjang karena adanya efek yang dikenal dengan efek Jahn Teller. Efek ini muncul karena adanya orbital molekul ada yang terdegenerasi dan degenerasinya

akan dihilangkan dengan mendistorsikan molekulnya membentuk simetri yang lebih rendah dan akhirnya energinya lebih rendah. Akibatnya dalam struktur perovskit LaMnO_3 adalah sudut ikatan Mn-O-Mn kurang dari 180° sehingga bentuk dari struktur ini tidak berupa perovskit ideal [14].

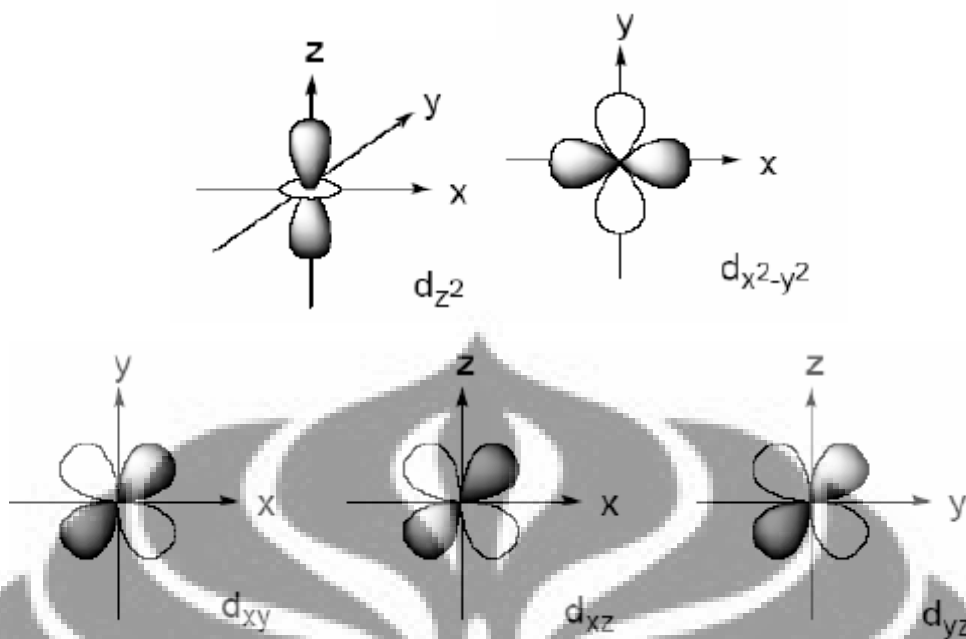
2.2. Struktur Elektronik dan Magnetik

Untuk memahami struktur dan karakter dari sebuah senyawa kompleks perlu ditinjau struktur elektronik dan magnetik senyawa tersebut. Oleh karena itu, berikut ini akan diuraikan konsep tentang logam transisi ditinjau dari struktur elektronik, teori medan ligan dan sifat magnetiknya.

2.2.1. Struktur elektronik logam transisi

Unsur mangan (Mn) dan tembaga (Cu) termasuk dalam golongan logam transisi. Logam transisi memiliki sifat-sifat khas logam, yakni keras, konduktor panas dan listrik dan menguap pada temperatur tinggi. Unsur-unsur transisi adalah unsur logam yang memiliki elektron di orbital d atau f yang tidak penuh dalam keadaan netral atau kation. Logam transisi yang memiliki n elektron di orbital d dituliskan konfigurasinya dengan d^n , dengan maksimum jumlah elektron pada orbital d ada sepuluh elektron. Logam-logam transisi diklasifikasikan dalam blok d , yang terdiri dari unsur-unsur $3d$ dari Sc sampai Cu, $4d$ dari Y ke Ag, dan $5d$ dari Hf sampai Au. Logam-logam tersebut dapat berupa ion, misalnya ion Mn^{3+} memiliki konfigurasi pada orbital d sebagai d^4 yang berarti memiliki elektron empat buah pada orbital d [15].

Dalam sistem kartesian, orbital d disimbolkan sebagai d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} dan d_{yz} seperti yang diilustrasikan pada gambar 2.2



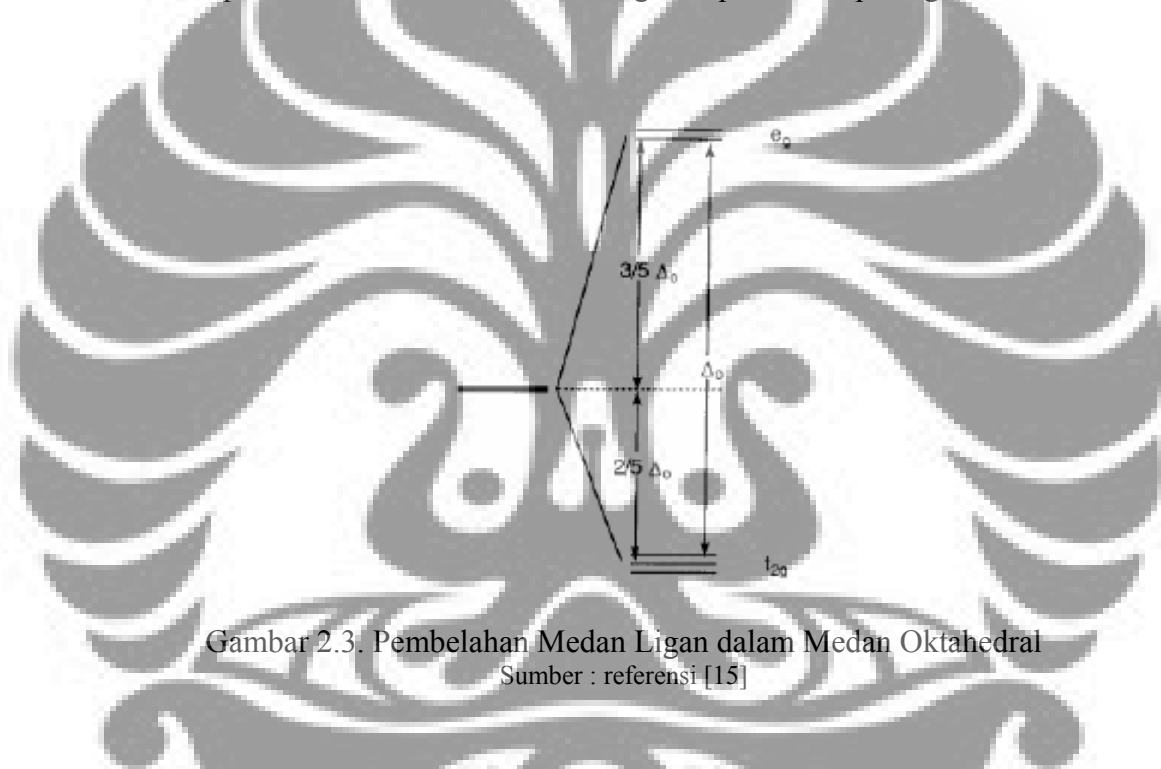
Gambar 2.2. Bentuk Orbital d
Sumber : referensi [15]

2.2.2. Teori medan ligan

Untuk memahami struktur dan kemagnetan sebuah senyawa kompleks yang bergantung pada konfigurasi elektron d diperlukan beberapa konsep. Salah satunya adalah konsep Teori Medan Ligan. Teori medan ligan (*Ligand Field Theory* disingkat LFT) adalah teori yang menjelaskan ikatan pada senyawa kompleks koordinasi. Ligan adalah molekul sederhana yang dalam senyawa kompleks bertindak sebagai donor pasangan elektron. Analisis LFT bergantung pada geometri kompleks. Sebagian besar analisis terfokus pada kompleks oktahedral dengan enam ligan berkoordinasi dengan atomnya.

Jika sebuah medan sferik atau muatan negatif ditempatkan di dekat logam, maka orbitalnya akan mengalami degenerasi, sebab ada interaksi elektrostatik. Interaksi repulsif antara elektron dalam orbital logam dan medan listrik menyebabkan sistem tidak stabil dan sedikit banyak mengkompensasi stabilisasinya. Akibatnya

ion tidak lagi berada dalam medan yang uniform, tetapi dalam medan yang dihasilkan oleh enam ligan yang terkoordinasi secara oktahedral pada atom logam. Medan negatif dari ligan disebut dengan medan ligan. Muatan negatif pada ligan anionik memberikan gaya tolakan pada orbital d yang bergantung pada arah orbital. Akibat medan ligan, tingkat energi orbital d menjadi dua. Tiga orbital dengan energi lebih rendah dinamakan t_{2g} dan dua orbital berenergi tinggi dinamakan e_g . Bila ligan ditempatkan di sumbu, interaksi repulsifnya lebih besar untuk orbital e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) daripada untuk orbital t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) [15]. Skematik pemisahan orbital oleh medan ligan dapat dilihat pada gambar 2.3.



Gambar 2.3. Pembelahan Medan Ligan dalam Medan Oktahedral
Sumber : referensi [15]

Jika perbedaan energi antara dua orbital e_g dan orbital t_{2g} dianggap Δ_o , maka tingkat energi e_g adalah $+3/5\Delta_o$ dan tingkat energi t_{2g} adalah $-2/5\Delta_o$. Ion logam transisi memiliki 0 sampai 10 elektron d dan bila orbital d yang terbelah diisi dari tingkat energi rendah, konfigurasi elektron $t_{2g}^x e_g^y$ yang berkaitan dengan masing-masing ion [15].

2.2.3. Sifat magnetik

Keberadaan konfigurasi spin elektron, menyebabkan sifat magnetik pada berbagai senyawa koordinasi. Berdasarkan sifat magnetiknya, material dapat dikategorikan pada tiga kelompok bergantung pada tanda dan besar suseptibilitasnya, yaitu diamagnetik, paramagnetik dan feromagnetik.

Material yang memiliki arah magnetisasinya berlawanan arah dengan medan magnet luar disebut dengan diamagnetik. Bahan diamagnetik memiliki atom atau ion yang komplet pada kulitnya, dan karenanya material ini ditolak oleh medan magnet luar.

Material yang memiliki magnetisasi sejajar dengan medan magnet luar, disebut dengan paramagnetik. Hukum Curie menunjukkan bahwa paramagnetik berbanding terbalik dengan temperatur.

$$\chi_m = A + \frac{C}{T} \quad (2.1)$$

T adalah temperatur mutlak, A dan C adalah konstanta. Untuk mengukur sifat magnetik, metoda yang sensitif adalah *SQUID* (*superconducting quantum interference device*) yang telah banyak digunakan [15].

Paramagnetisme diinduksi oleh momen magnet permanen elektron tak berpasangan dalam molekul dan suseptibilitas molarnya berbanding lurus dengan momentum sudut spin elektron. Paramagnetisme kompleks logam transisi blok *d* yang memiliki elektron tak berpasangan dengan bilangan kuantum spin 1/2, dan setengah jumlah elektron tak berpasangan adalah bilangan kuantum spin total *S*. Oleh karena itu, momen magnet hanya berdasarkan spin secara teori dapat diturunkan mengikuti persamaan:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = \sqrt{n(n+2)}\mu_B \quad (2.2)$$

$\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ adalah magneton Bohr.

Beberapa material padatan paramagnetik menjadi feromagnetik pada temperatur rendah membentuk domain magnetik, yang di dalamnya ribuan spin elektron paralel satu sama lain. Feromagnetik adalah material dengan nilai suseptibilitasnya sangat besar sehingga ketika medan magnet luar ditiadakan material masih dapat mempertahankan magnetisasinya. Temperatur transisi paramagnetik-feromagnetik disebut temperatur Curie. Bila spin tersusun antiparalel satu sama lain, bahan menjadi antiferomagnetik, dan temperatur transisi paramagnetik-anti-feromagnetik disebut temperatur Neel [15].

Senyawa induk dengan bahan LaMnO_3 dan CaMnO_3 adalah bahan insulator antiferromagnetik dengan setiap ion Mn memiliki empat elektron pada orbital d . Medan ligan menyebabkan orbital $3d$ dari ion Mn menjadi terpisah, menjadi t_{2g} dan keadaan e_g . Spin dari empat elektron pada orbital d mengikuti aturan Hund, sehingga konfigurasi elektron Mn^{3+} adalah $t_{2g}^3 e_g^1$.

2.3. Magnetisasi Material

Medan magnet dapat dideskripsikan sebagai dua vektor, yaitu induksi magnet \mathbf{B} atau medan magnet \mathbf{H} yang memiliki hubungan seperti pada persamaan berikut dalam kondisi vakum.

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.3)$$

Dengan $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hz/m}$ adalah permeabilitas pada ruang vakum [16].

Ketika sebuah material diletakkan pada medan magnet, maka material tersebut akan mengalami magnetisasi. Magnetisasi ini dinyatakan dengan vektor \mathbf{M} , yaitu besaran momen magnet tiap satuan volume. Induksi magnetik di dalam material dinyatakan dengan

$$\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H} + \mu_0\mathbf{M} \quad (2.4)$$

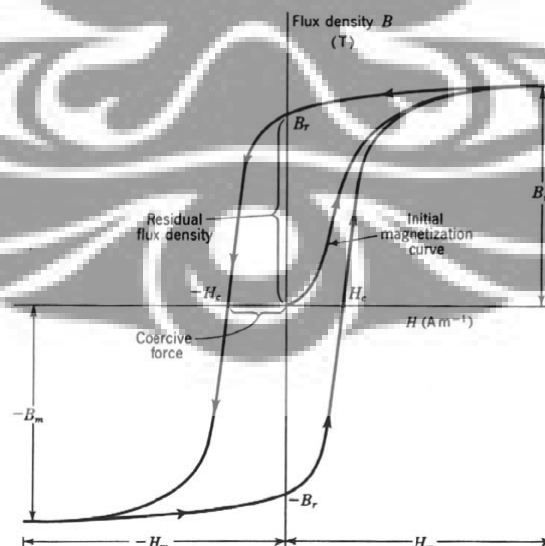
Jika magnetisasi diinduksi oleh medan magnet \mathbf{H} , maka magnetisasi yang ada akan berbanding lurus dengan medan magnet, yaitu

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad (2.5)$$

Dengan koefisien χ disebut dengan suseptibilitas magnetik material. Dengan demikian persamaan antara \mathbf{B} dan \mathbf{H} dinyatakan dengan

$$\mathbf{B} = \mu_0(1+\chi)\mathbf{H} = \mu\mathbf{H} \quad (2.6)$$

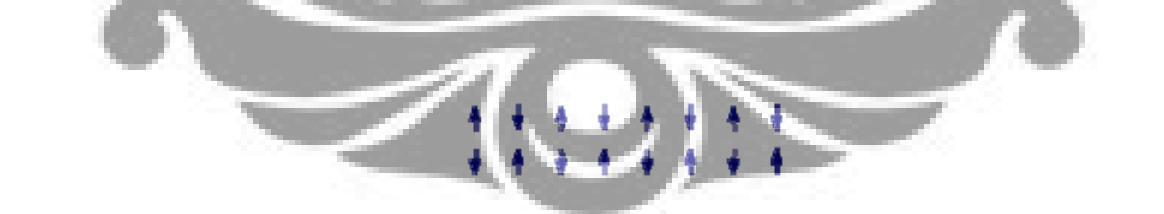
Pada bahan ferromagnetik, nilai χ atau μ tidak memiliki nilai yang konstan. Permeabilitas dan suseptibilitas sangat dipengaruhi oleh medan magnet luar [16]. Kurva magnetisasi merepresentasikan densitas flux induksi magnet \mathbf{B} terhadap kekuatan medan magnet luar untuk bahan ferromagnetik dapat dilihat pada gambar berikut ini.



Gambar 2.4. Kurva Histeresis Magnetisasi untuk Ferromagnetik.
Sumber : Referensi [17]

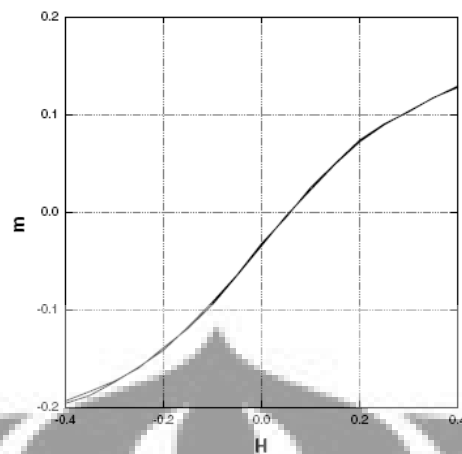
Kurva magnetisasi untuk bahan yang belum termagnetisasi disebut dengan *initial curve magnetization*. Kurva diawali dengan permeabilitas awal dengan bertambahnya medan magnet H , induksi magnet B dengan cepat naik (disebut dengan *easy magnetization*) dan selanjutnya menjadi lebih rendah hingga tercapai nilai maksimum tertentu atau disebut dengan saturasi magnetik. Jika medan magnet H diturunkan kembali, maka fluks induksi magnet B juga ikut turun, tetapi lebih pelan daripada medan magnet. Dengan kata lain, menurunnya kurva magnetisasi tidak mengikuti kurva ketika medan magnet dinaikkan pertama kali. Dengan demikian terdapat residu induksi medan magnet, *remanence*, ketika medan magnet telah mencapai nol. Untuk mengembalikan B kembali ke nol, dibutuhkan medan magnet negatif yang disebut dengan *coercive force*. Jika medan magnet negatif terus dinaikkan, maka material akan termagnetisasi dengan arah polaritas ke arah negatif. Ketika medan magnet dinaikkan hingga nol, juga didapati residu induksi medan magnet $-B$ yang membutuhkan medan positif untuk membuat induksi medan magnet menjadi nol kembali. Kurva yang seperti ini disebut dengan kurva loop histeresis [17].

Pada beberapa material ketika momen magnet ion yang berdekatan saling berlawanan arah (antiparalel) seperti yang terlihat pada gambar 2.5 sedemikian hingga momen magnet saling menghilangkan satu sama lain dan resultan momen magnet menjadi nol, maka material tersebut disebut dengan antiferromagnetik [16]. Biasanya antiferromagnetik muncul pada temperatur rendah [18].



Gambar 2.5. Penataan Momen Magnetic untuk Antiferromagnetik
Sumber : referensi [18]

Material antiferromagnetik memiliki kurva magnetisasi seperti pada gambar 2.6 berikut ini.



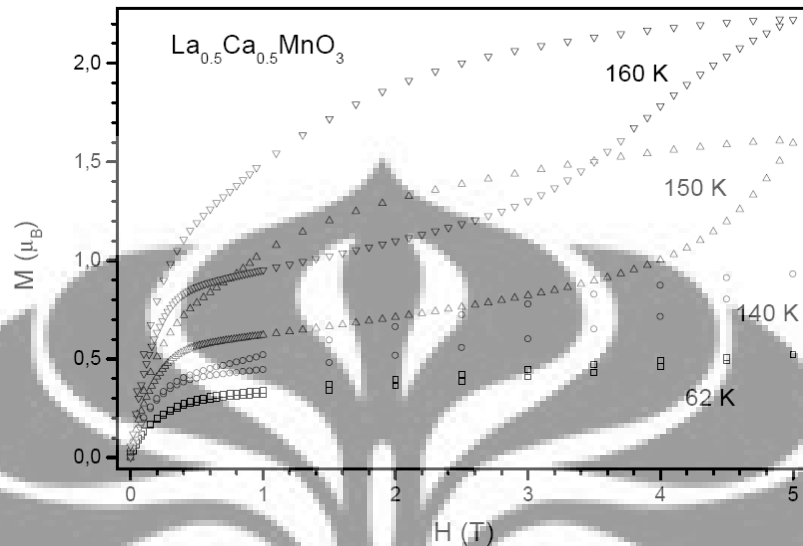
Gambar 2.6. Kurva Magnetisasi Antiferromagnetik
Sumber : referensi [19]

Berbeda dengan ferromagnetik, kurva magnetisasi antiferromagnetik tidak dijumpai kurva histeresis dan kurva tidak cepat menuju nilai saturasi relatif terhadap ferromagnetik [19].

Pada material manganat oksida perovskit dengan komposisi $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ dijumpai fasa ferromagnetik muncul secara bersama dengan fasa antiferromagnetik. Kurva magnetisasi dua fasa yang muncul secara bersama memiliki kurva magnetisasi resultan sebagai superposisi antara kedua komponen ferromagnetik dan antiferromagnetik. Akibatnya pada saturasi oleh ferromagnetik menjadi tidak bergerak cepat seperti pada fasa ferromagnetik murni [20].

Kurva magnetisasi untuk dua fasa, yaitu fasa ferromagnetik dan fasa antiferromagnetik pada temperatur berbeda terlihat pada gambar 2.7. Semua kurva menunjukkan magnetisasi yang meningkat dengan cepat dengan medan magnet yang lemah sebagai akibat adanya fasa ferromagnetik. Pada medan magnet sekitar 0,4 T, magnetisasi meningkat dengan kecepatan yang lebih lambat sebagai anihilasi fasa antiferromagnetik. Pada temperatur 62 K dan 140 K menunjukkan nilai magnetisasi sample tidak besar yang mengindikasikan antiferromagnetik yang masih dominan. Sedangkan pada temperatur 150 K dan 160 K, magnetisasi

menjadi meningkat dengan cepat yang bersesuaian dengan berkurangnya fasa antiferromagnetik [20].



Gambar 2.7. Kurva Magnetisasi Fasa Ferromagnetik dan Antiferromagnetik dengan temperatur 160K, 150 K, 140 K dan 62 K.

Sumber : referensi [20]

2.4. Manganat dan *Double Exchange*

Senyawa mangan LaMnO_3 ketika didoping dengan komposisi $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)\text{MnO}_3$ dengan A adalah Ca, Sr, atau Ba dengan nilai ekstrem komposisi $x = 0$ dan 1 tidak menunjukkan sifat ferromagnetik ataupun konduktor elektrik yang baik. Komposisi doping dalam rentang $0,2 < x < 0,4$ memunculkan sifat ferromagnetik, demikian juga dengan sifat konduktor elektroniknya. Jika sebagian atom La diganti dengan atom yang hanya memiliki dua elektron pada kulit terluar seperti Ca, Sr dan Ba, maka sejumlah atom Mn harus menjadi Mn^{4+} yang sebelumnya adalah ion Mn^{3+} . Elektron yang tidak berpasangan pada ion Mn memiliki spin yang berarah sama untuk ion Mn^{3+} empat elektron dan ion Mn^{4+} tiga elektron [12].

Sifat semikonduktor pada LaMnO_3 murni hingga doping 10 % oleh ion Ca, Sr. Ba memperlihatkan bahwa keadaan elektron sebagai pita belum representatif. Alternatif penjelasannya adalah terlokalisasinya orbital atom. Semikonduktivitas ketika temperatur dinaikkan menunjukkan bahwa ionisasi termal terjadi pada ion Mn^{3+} [12].

Ketika beberapa ion La^{3+} diganti oleh ion Ca^{2+} , sejumlah ion Mn^{3+} digantikan oleh ion Mn^{4+} bersesuaian dengan jumlah doping yang diberikan. Transfer ion ini terjadi melalui mekanisme yang disebut dengan *Double Exchange* (DE). Ion Mn^{3+} dan ion Mn^{4+} dipisahkan oleh ion O^{2-} yang berada di tengah. Sebuah elektron berpindah dari ion Mn^{3+} ke ion O^{2-} yang ada di tengah dan secara simultan mentransfer elektron ke Mn^{4+} . Mekanisme DE antara Mn^{3+} dan Mn^{4+} hanya dapat terjadi ketika masing-masing spin di dalam kulit d dalam arah yang sama. Oleh karena itu, mekanisme DE dapat mengarahkan sistem manganat ke ferromagnetik spin sejajar [12].

Dalam kondisi tanpa doping setiap ion pada kisi tetap berada dalam Mn^{3+} , keadaan ionnya adalah $t_{2g}^3 e_g^1$, yaitu elektron pada kulit d dengan tiga elektron di orbital t_{2g} dan satu elektron di orbital e_g . Setelah didoping, dengan nilai x tertentu, fraksi sebesar x dari Mn^{3+} akan bertransformasi menjadi ion Mn^{4+} dengan hanya mempertahankan inti ion Mn^{3+} dan membuat elektron e_g di antara sisi kisi sehingga memberikan konduktivitas yang besar [12].

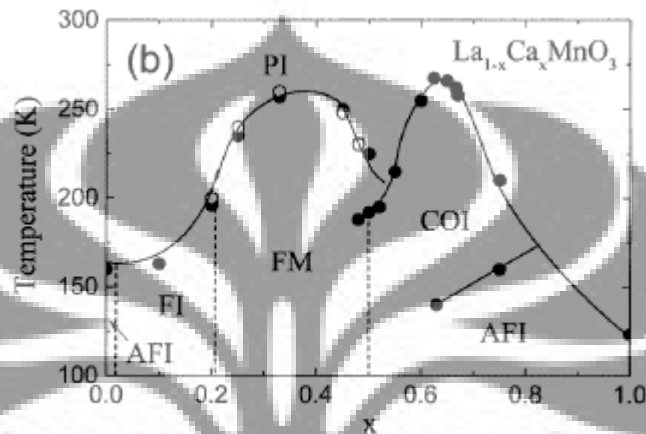
2.5. Diagram Fasa Manganat Oksida

Untuk doping Ca pada LaMnO_3 pada temperatur ruang memiliki struktur orthorombik, termasuk dalam simetri ruang (*space symmetry*) Pnma [4].

Manganat oksida perovskite memiliki banyak fasa pada sistem $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. fasa-fasa yang ada pada sistem ini bergantung pada temperatur dan besar doping x

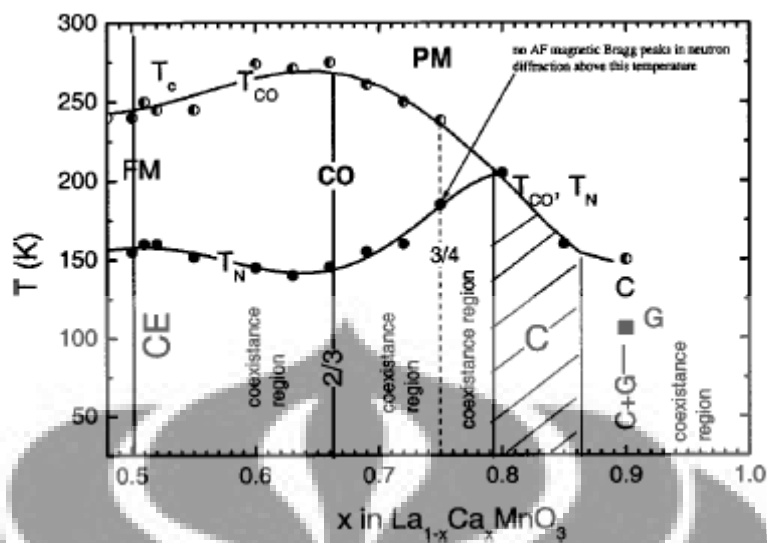
yang diberikan. Adapun fasa-fasa tersebut adalah insulator antiferromagnetik (insulator AFM), insulator paramagnetik (insulator PM), logam ferromagnetik (logam FM), dan *charge-ordered insulator* (insulator CO) [5].

Diagram fasa material $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dapat dilihat pada gambar 2.8 berikut ini.



Gambar 2.8 Diagram Fasa Sistem $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
Sumber : diambil dari referensi [4].

Pada temperatur tinggi, material $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ berada pada fasa insulator PM untuk semua nilai doping. Pada temperatur rendah fasa yang muncul bergantung pada konsentrasi doping yang diberikan. Pada doping rendah, yaitu doping $x < 0,2$ material memiliki fasa insulator FM. Pada doping antara 0,2 sampai 0,5 material memiliki fasa logam FM [5]. Untuk nilai $0,5 \leq x \leq 0,9$ ketika temperatur diturunkan terjadi transisi menjadi *charge order* (CO) hanya untuk nilai tertentu. Pendinginan yang lebih jauh, material menjadi antiferromagnetik (AFM) dengan temperatur Neel yang bergantung pada nilai x [6]. Diagram fasa material $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dengan komposisi $0,5 \leq x \leq 0,9$ terlihat pada gambar 2.9.



Gambar 2.9. Diagram Fasa $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ untuk doping tinggi Ca $x = 0,5-0,9$
 Sumber : referensi [6]

Pada doping setengah ($x = 1/2$) material mengalami transisi dari PM ke logam FM pada $T_c = 225$ K [12] dan dengan pendinginan yang lebih lanjut, material bertransisi ke insulator AFM. Fasa AFM menunjukkan adanya keteraturan muatan dan spin (*charge ordering* dan *spin ordering*) yang dalam gambar 2.9 disimbolkan dengan CE. Dari gambar 2.9 tersebut terlihat bahwa dengan penambahan Ca di atas 0,5; sistem terdiri dari campuran fasa $x = 1/2$ dan $x = 2/3$. Pada daerah $2/3 \leq x \leq 4/5$ memiliki tiga atau lebih fasa magnetik karena fluktuasi CO. Untuk konsentrasi $0,8 \leq x \leq 0,85$ hanya ada satu fasa, yaitu fasa magnetik tipe C, sedangkan untuk $0,85 < x < 1$ adalah fasa tipe C dan tipe G yang muncul bersama-sama (fasa magnetik tipe G diambil dari struktur CaMnO_3) [6]

2.6. Separasi Fasa Manganat Oksida $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$

Pada doping Ca pada sistem LaMnO_3 dengan nilai doping 0,5 cukup menarik untuk dipelajari. Pada sistem ini, yaitu $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ terdapat fenomena yang menarik, salah satunya adalah separasi fasa. Sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ memiliki fasa PM pada temperatur kamar. Ketika temperaturnya diturunkan, fasa PM bertransisi

ke fasa FM atau sering dikenal dengan *melting*. Transisi ini terjadi pada temperatur Curie, $T_C = 225$ K. Selanjutnya fasa FM bertransisi menjadi insulator CO pada temperatur Neel, T_N atau $T_{CO} = 155$ K [21]. Telah jelas bahwa sistem mengalami pemisahan fasa magnetik terhadap rentang temperatur yang disebut dengan separasi fasa [22].

Separasi fasa pada sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ dapat diatur dengan memberi perlakuan panas (*thermal treatment*) yang berpengaruh terhadap ukuran butir [9,23] dan memberikan medan magnet luar [24]. Fraksi FM dapat berkurang dengan membesarnya ukuran butir [9,24]. Medan magnet luar yang diberikan kepada material ini dapat mengakibatkan adanya penurunan temperatur CO. Temperatur T_{CO} secara monoton semakin turun dengan adanya peningkatan medan magnet luar. Hal ini mengindikasikan bahwa CO menjadi lebih sedikit akibat pengaruh medan luar [24].

Fenomena separasi fasa pada material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ tidak hanya menunjukkan adanya eksistensi satu fasa pada rentang temperatur tertentu. Beberapa eksperimen menunjukkan munculnya lebih dari satu fasa secara bersama. Munculnya lebih dari satu fasa secara bersamaan ini selanjutnya akan penulis sebut sebagai koeksistensi. Pengukuran resistivitas material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ terhadap temperatur dalam pengaruh medan magnet, $H = 9$ T menunjukkan adanya koeksistensi pembawa muatan bebas (*free carrier*) dan CO [24]. Fenomena koeksistensi material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ juga teramati secara langsung menggunakan *electron holography*. Hasil citra *electron holography* menunjukkan adanya koeksistensi fasa FM dan fasa nonFM pada temperatur 90 K [25].

Koeksistensi CO-AFM dan logam FM dapat terjadi karena perbedaan energi yang kecil [23]. Oleh karena itu pengaruh medan magnet dari luar atau adanya perbedaan ukuran butir mengakibatkan munculnya koeksistensi fasa magnet.

Koeksistensi fasa pada material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ menyebabkan data eksperimen magnetisasi dan resistivitas tidak selalu seragam dan sedikit berbeda satu sama lain. Ketidaksamaan ini secara umum berada di daerah temperatur rendah yang masih ada sisa magnetisasi sekitar sepersepuluh μ/M yang teramati dan karakter seperti logam masih teramati di bawah temperatur T_{CO} , T_{CO} [22]. Keberadaan fasa logam FM pada temperatur rendah, $T < T_{\text{CO}}$, karena logam FM terjebak di dalam CO-AFM, sedangkan pada rentang temperatur menengah ($T_{\text{CO}} < T < T_{\text{C}}$) fasa FM muncul bersama dengan insulator nonFM [22].

Ada tiga rentang yang dapat ditetapkan untuk menjelaskan koeksistensi fasa dalam medan magnet yang berbeda [22,26].

- Separasi fasa ringan/lunak pada rentang temperatur $200 \text{ K} < T < 210 \text{ K}$. Pada rentang ini, fasa FM koeksis dengan fasa PM. Resistivitas material bersifat reversibel terhadap medan magnet yang sedang.
- Separasi fasa menengah/intermediate pada rentang $150 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$. FM koeksis dengan wilayah fasa insulator. FM muncul sebagian, tetapi dapat menjadi bertambah ketika diberikan medan magnet yang rendah.
- Separasi fasa berat/keras untuk rentang di bawah $T < 150 \text{ K}$.

Pada rentang ini dijumpai koeksistensi FM dan CO-AFM. Fasa FM telah ada, tetapi tidak dapat berkembang melawan CO ketika diberikan medan magnet yang sedang.

2.7. Pengaruh Doping Site Mn pada Manganat Oksida

Sistem material dengan komposisi $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ tanpa adanya doping pada site Mn memiliki sifat listrik yang sangat dipengaruhi oleh pita e_g yang sangat dipengaruhi oleh struktur spin dan orientasi relatif dari orbit ion tetangga. Pada sistem yang diberikan doping pada sisi Mn, berarti mengubah komposisi rasio antara Mn^{3+} dan Mn^{4+} sehingga terjadi pula perubahan dalam sistem orbital dan

spinnya. Perubahan ini tentu saja berpengaruh pada sifat elektrik dan sifat magnet yang sangat dipengaruhi oleh keadaan elektron pada orbitalnya.

Doping logam transisi pada site Mn untuk material manganat oksida dilakukan untuk mempelajari sifat fisis dari material manganat oksida. Doping Fe pada sistem $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ telah dilaporkan oleh K Ahn dkk [7]. Adanya doping Fe pada site Mn tidak memberikan perubahan struktur material. Akibat doping Fe yang menggantikan secara langsung Mn^{3+} menunjukkan bahwa sisi Mn yang terisi oleh Fe menyebabkan peranan DE tidak lagi efektif. Pada oksida perovskit, elektron pada orbital d pada Mn dan Fe berada pada keadaan yang sama akibat aturan Hund's. Orbital yang kosong dengan spin berlawanan berada pada energi yang lebih tinggi sebagai akibat dari interaksi pertukaran (*exchange interaction*) [7]. Ion Fe^{3+} memiliki konfigurasi elektron (spin tinggi) $t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^2$, sedangkan ion Mn^{3+} memiliki konfigurasi elektron $t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^1$, dan ion Mn^{4+} memiliki konfigurasi elektron $t_{2g\uparrow}^3$. Pada padatan keadaan ini membentuk pita. Pada ion tersebut terlihat bahwa pita $t_{2g\uparrow}$ terisi penuh, sedangkan pita $t_{2g\downarrow}$ dan $e_{g\downarrow}$ kosong. Di sisi lain pita $e_{g\uparrow}$ hanya dapat mengakomodasi maksimal dua elektron setiap ion dan memainkan peranan yang penting. Pada sistem campuran Fe dan Mn, lebar dan besar energi pita $e_{g\uparrow}$ menentukan distribusi elektron dari ion Mn dan ion Fe [7]

Selain dengan Fe, sistem manganat oksida $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ juga dapat didoping dengan Cu dengan pada sisi Mn untuk mengetahui karakter fisis material. Doping ini berarti meningkatkan jumlah lubang yang ada pada sistem (*hole doped*). Doping Cu pada $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ sebagaimana yang dilaporkan oleh S. L. Yuan dkk [10], menunjukkan bahwa pada doping yang rendah material menunjukkan sifat ferromagnetik yang dominan. Ketika jumlah doping ditingkatkan ($\geq 20\%$) fasa ferromagnetik menjadi melemah pada temperatur rendah dan *charge ordered* Antiferromagnetik (CO-AFM) menjadi lebih

dominan. Komponen FM yang semakin lemah menunjukkan adanya domain FM yang muncul bersama dengan CO-AFM. Keberadaan AFM ini melemahkan ferromagnetisme DE sehingga transisi ke logam menjadi jauh di bawah T_C [10].

Efek penambahan Cu pada $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ menyebabkan perubahan temperatur Curie dan temperatur *charge ordered*. Doping Cu yang rendah (sampai 3%) pada sistem menyebabkan kenaikan T_C dari 230 K tanpa doping [13] menjadi 200 K [11]. Selain itu, pada konsentrasi doping yang sama, nilai T_{CO} menjadi dekat dengan di bawah 150 K [11].

Berdasarkan jari-jari setiap ion yang terlibat dapat dipelajari pengaruh doping pada site Mn. Jari-jari ion Mn^{3+} dan ion Cu^{2+} tidaklah berbeda jauh, masing-masing memiliki jari-jari 0,65 Å dan 0,73 Å [27]. Karena jari-jari atom Cu^{2+} sangat dekat dengan jari-jari ion Mn^{3+} , maka posisi Mn^{3+} dapat digantikan oleh Cu [11,27]. Hasil doping Cu pada sistem dengan $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dari nilai doping $x = 0, 0,01$ dan $0,03$ tidak memberikan variasi terhadap parameter kisi [11]. Keberadaan doping Cu pada sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ memberikan dua efek. Efek yang pertama, keberadaan Cu menyebabkan jumlah konsentrasi ion Mn pada sistem menjadi berubah. Perubahan ini menyebabkan pertukaran ganda (*Double Exchange*) antara ion Mn^{3+} dan Mn^{4+} menjadi tidak efektif. Efek doping Cu yang kedua adalah mengganggu orbital Mn^{3+} sebagai akibat perubahan rasio $\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{3+}$ [11].

Untuk mendapatkan magnetoresistance terbesar pada $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ adalah pada rasio $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+} = 2:1$. Dengan penambahan doping Cu pada Mn memberikan pertambahan rasio $\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{3+}$. Hal ini menyebabkan konsentrasi elektron yang bergerak bebas menjadi berkurang. Pada saat yang sama fasa FM menjadi berkurang seiring dengan pertambahan tingkat doping Cu yang menyebabkan transfer elektron menjadi lebih sulit [24].

2.8. Panas Jenis Material

Panas jenis adalah besaran untuk mengetahui energi panas yang dibutuhkan untuk meningkatkan temperatur material pada rentang temperatur tertentu. Kapasitas panas memiliki hubungan secara langsung dengan entropi. Dengan demikian memungkinkan untuk memperhitungkan kontribusi dari setiap komponen sistem terhadap kapasitas panas material. Ada beberapa komponen yang berkontribusi terhadap panas jenis material, secara umum komponen yang mempengaruhi panas jenis terhadap temperatur adalah pembawa muatan elektron, *ferromagnetic spin wave* dan kisi kristal [28]. Panas jenis material adalah penjumlahan dari setiap komponennya yang secara umum memenuhi persamaan berikut ini [29].

$$C = \gamma T + \delta T^{3/2} + \beta T^3 \quad (2.7)$$

Dengan γ , δ dan β adalah konstanta yang masing-masing merepresentasikan kontribusi dari pembawa muatan elektron, *ferromagnetic spin wave* dan kisi.

Kontribusi elektron terhadap panas jenis ditunjukkan dengan persamaan [30]

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) T = \gamma T \quad (2.8)$$

Dengan $N(E_F)$ adalah rapat muatan pada keadaan Fermi level dan γ adalah konstanta Sommerfield, k_B adalah konstanta Boltzmann. Konduksi elektron dideskripsikan sebagai elektron bebas yang berkontribusi dalam bentuk fungsi yang linear terhadap temperatur dan terkait secara langsung dengan kerapatan elektron pada tingkat energi Fermi.

Pada suku kedua dari persamaan panas jenis 2.8 menunjukkan kontribusi *magnetic spin-wave* terhadap panas jenis. Untuk kontribusi ferromagnetik *spin-wave* dapat dituliskan sebagai $\delta T^{3/2}$. Jika konstanta stiffness adalah D dan tidak ada celah pita energi pada spektrum eksitasi maka kontribusi magnetik pada

temperatur rendah setiap satuan volume, memiliki hubungan seperti persamaan berikut ini [30].

$$\delta = \frac{k_B}{4\pi^2} \left(\frac{k_B}{D} \right)^{3/2} \quad (2.9)$$

Kontribusi getaran kisi kristal sebagai pangkat tiga terhadap temperatur diberikan oleh model Debye yang mengikuti statistik Bose-Einstein. Panas jenis model Debye sebagai fungsi temperatur T ditunjukkan dengan persamaan [16]

$$C_{phon} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad (2.10)$$

dengan θ_D adalah temperatur Debye. Pada temperatur rendah apabila $T \ll \theta_D$, model tersebut memiliki korelasi pangkat tiga terhadap temperatur sebagai βT^3 yang memenuhi persamaan berikut ini [28].

$$\beta = \frac{12\pi^4 k_B N}{5\theta_D^3} \quad (2.11)$$

Dengan N adalah jumlah atom pada setiap unit sel. Pengaruh fonon dominan sampai temperatur tertentu bergantung pada temperatur Debye.

Panas jenis material manganat oksida perovskite pada sistem $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ menunjukkan kontribusi yang berbeda-beda untuk setiap komponen bergantung doping yang diberikan. Sistem dengan komposisi $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$ pada temperatur rendah tidak menunjukkan adanya kontribusi elektron bebas, tetapi ada kontribusi *spin-wave*. Komposisi doping Ca dengan $x = 0,33$ menunjukkan adanya kontribusi elektronik secara linear, tetapi tidak ada kontribusi ferromagnetik *spin-wave*. Material dengan komposisi $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ menunjukkan kenaikan panas jenis

terkait dengan transisi ferromagnetik dan metal-insulator. Material dengan komposisi $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ memiliki temperatur Debye yang semakin meningkat seiring dengan penambahan jumlah doping Ca. Hal ini menunjukkan bahwa dengan peningkatan doping Ca, frekuensi vibrasi kisi kristal juga ikut meningkat [31].



BAB 3 METODOLOGI

3.1. Sumber Data

Material yang digunakan dalam penelitian ini sistem manganat perovskite $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ dengan doping Cu yang bervariasi pada sisi Mn sehingga rumus diperoleh rumus kimia material setelah didoping menjadi $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dengan doping yang bervariasi ($x = 0,05; 0,15; \text{ dan } 0,20$). Adapun data yang digunakan dalam penelitian ini adalah data hasil karakterisasi milik Yohanes Edi Gunanto. Data-data yang dianalisis dalam penelitian ini meliputi data magnetisasi material terhadap medan magnet pada temperatur tertentu pada setiap doping Cu, data panas jenis setiap doping, dan data magnetisasi material terhadap temperatur. Sedangkan untuk material tanpa doping, penulis menggunakan data yang ada pada literatur.

3.2. Prosedur Eksperimen

Prosedur eksperimen untuk mendapatkan sampel, sebagaimana seperti yang telah diuraikan pada oleh Tri Indrastuti. Bahan-bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini adalah CaCO_3 , La_2O_3 , MnO_2 dan CuO [32]. Massa bahan dasar untuk mendapatkan 10 gram sample seperti pada tabel berikut.

Tabel 3.1. Massa Bahan Dasar

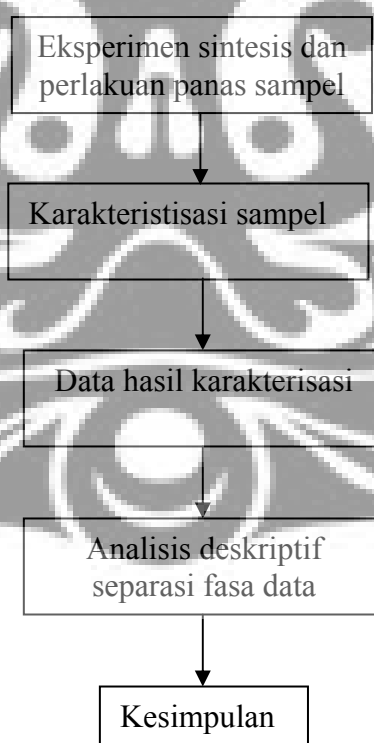
No	Nilai x	Massa bahan dasar dalam gram			
		CaCO_3	La_2O_3	MnO_2	CuO
1	0,05	2,61	4,22	4,25	0,21
2	0,15	2,60	4,20	3,81	0,61
3	0,20	2,58	4,19	3,58	0,82

Dari bahan-bahan dasar tersebut selanjutnya dihancurkan dan dicampur menggunakan ballmill dengan total waktu *milling* 15 jam. Selanjutnya sampel dipanaskan selama 6 jam dengan temperatur 1350°C dan selama 24 jam pada temperatur 1100°C . Adapun tujuan pemanasan sampel adalah untuk mengurangi impuritas dan untuk menumbuhkan kristal [32].

Proses preparasi sample, *milling*, dan perlakuan panas dilaksanakan di Laboratorium Departemen Fisika FMIPA Universitas Indonesia Depok dan Laboratorium PUSPIPTEK Serpong, Tangerang. Karakterisasi sampel dengan PPMS (*Physical Properties Measurement System*) SQUID Quantum Design dilakukan di Tanaka Lab, department of Physics, Tokyo Institute of Technology Jepang [32].

3.3. Alur Penelitian

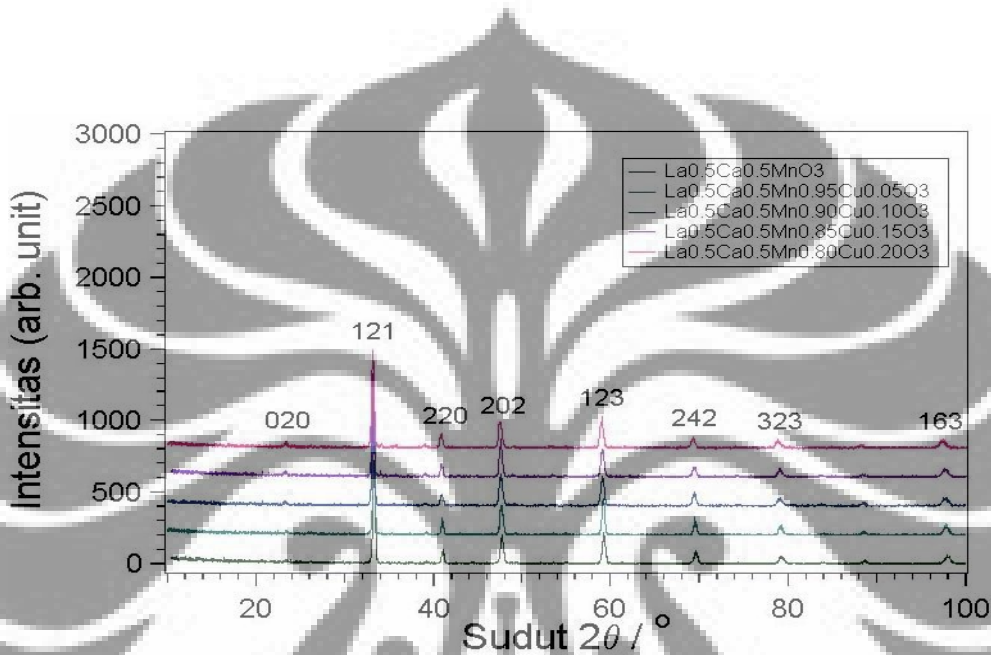
Berikut ini adalah alur penelitian yang dilakukan.



BAB 4 HASIL DAN DISKUSI

4.1 Hasil XRD

Berikut ini adalah hasil karakterisasi XRD sampel $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ untuk masing-masing nilai x.



Gambar 4.1. Grafik Hasil XRD $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$
Sumber : data milik Yohanes Edi Gunanto

Dari pola XRD terlihat hanya satu fasa material sehingga semua bahan dasar telah bercampur dan menjadi material baru. Hasil XRD tersebut diperoleh parameter kisi seperti yang ada pada tabel berikut ini.

Tabel 4.1. Parameter Kisi Material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

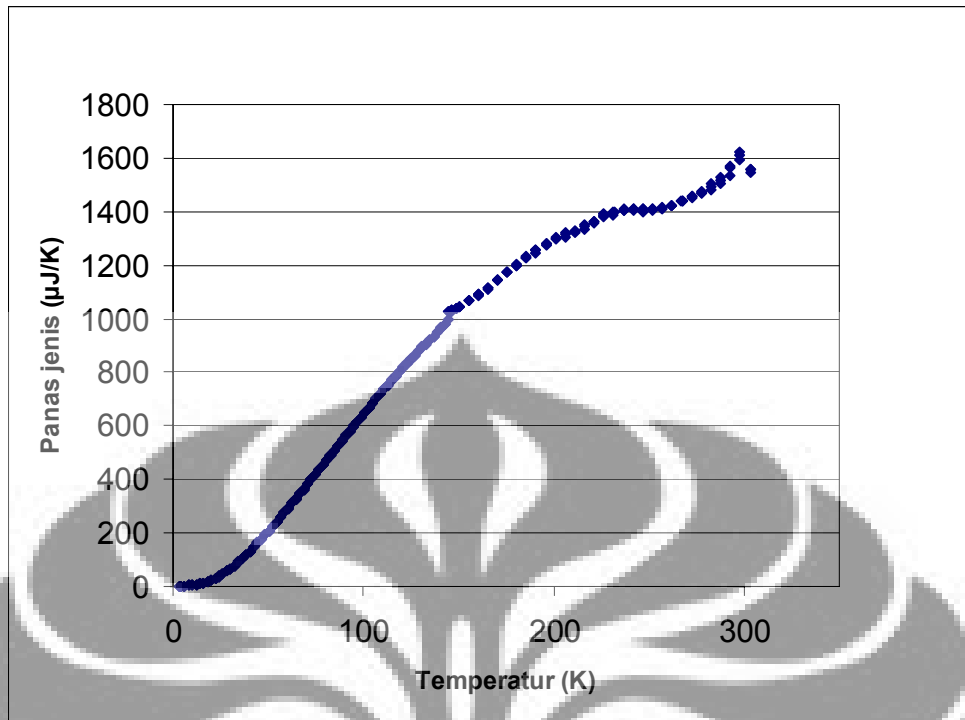
Parameter Kisi	x = 0,00	x = 0,05	x = 0,15	x = 0,20
a (Å)	5,4179	5,4237	5,4192	5,4390
b (Å)	7,6391	7,6878	7,6644	7,6664
c (Å)	5,4227	5,4106	5,4214	5,4513
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°	90°
Volume kisi	224,4341	225,6021	225,1774	227,3059

Dari tabel 4.1 tersebut terlihat bahwa parameter kisi dari material baik yang didoping maupun tanpa doping tidak menunjukkan perubahan parameter kisi yang signifikan. Perbedaan nilai volume kisi pada setiap sampel lebih menunjukkan sebagai akumulasi dari perbedaan nilai desimal perseratus dari setiap parameter kisi. Namun demikian, nilai setiap parameter kisi dari tidak memiliki perbedaan yang signifikan. Hasil ini didukung dengan data dari pola XRD yang dihasilkan. Pola XRD yang dihasilkan tidak menunjukkan adanya perubahan posisi sudut difraksi.

Jika ditinjau dari jari-jari ion yang terlibat, yaitu jari-jari ion Mn^{3+} dan ion Cu^{2+} masing-masing $0,65 \text{ \AA}$ dan $0,73 \text{ \AA}$ [22], maka keberadaan ion Cu menggantikan posisi ion Mn. Sebagaimana dengan pengaruh doping Cu pada material $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dari nilai doping $x = 0, 0,01$ dan $0,03$ juga tidak menunjukkan variasi parameter kisi [11]

4.2. Pengaruh Separasi Fasa terhadap Panas Jenis

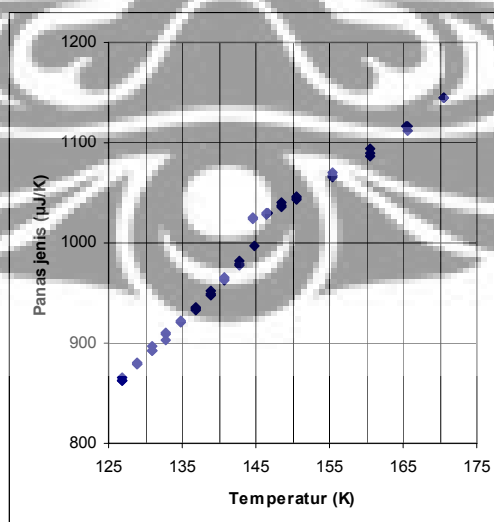
Dari hasil pengukuran dengan kalorimeter Quantum Design PPMS, diperoleh data panas jenis material. Grafik panas jenis untuk setiap nilai doping dapat dilihat pada gambar berikut ini.



Gambar 4.2. Grafik Panas Jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ pada Setiap Rentang Temperatur

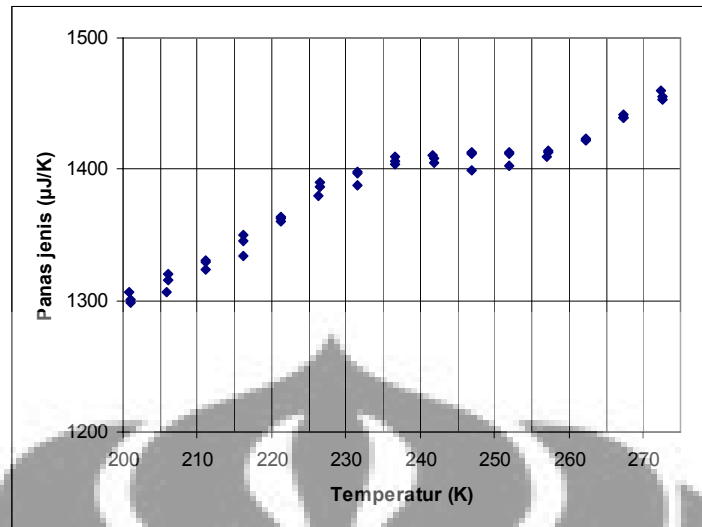
Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

Terlihat pada temperatur dekat dengan 250 K dan 150 K adanya anomali berupa puncak. Untuk lebih jelasnya gambar untuk daerah temperatur tersebut terlihat pada gambar 4.3 dan 4.4.



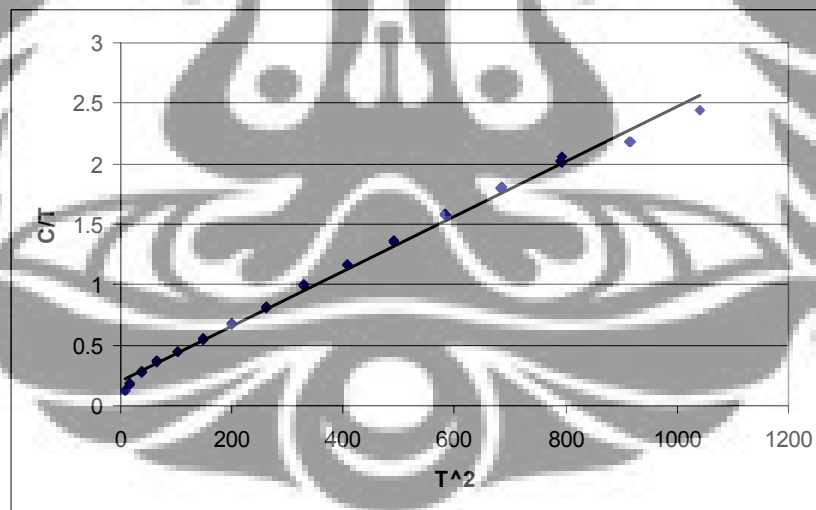
Gambar 4.3. Panas Jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ pada Rentang 125 K- 175 K

Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto



Gambar 4.4. Grafik Panas Jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ Rentang 200 K – 275 K
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

Dari grafik panas jenis tersebut dibuat kurva hubungan antara C/T terhadap T^2 seperti pada grafik berikut ini.

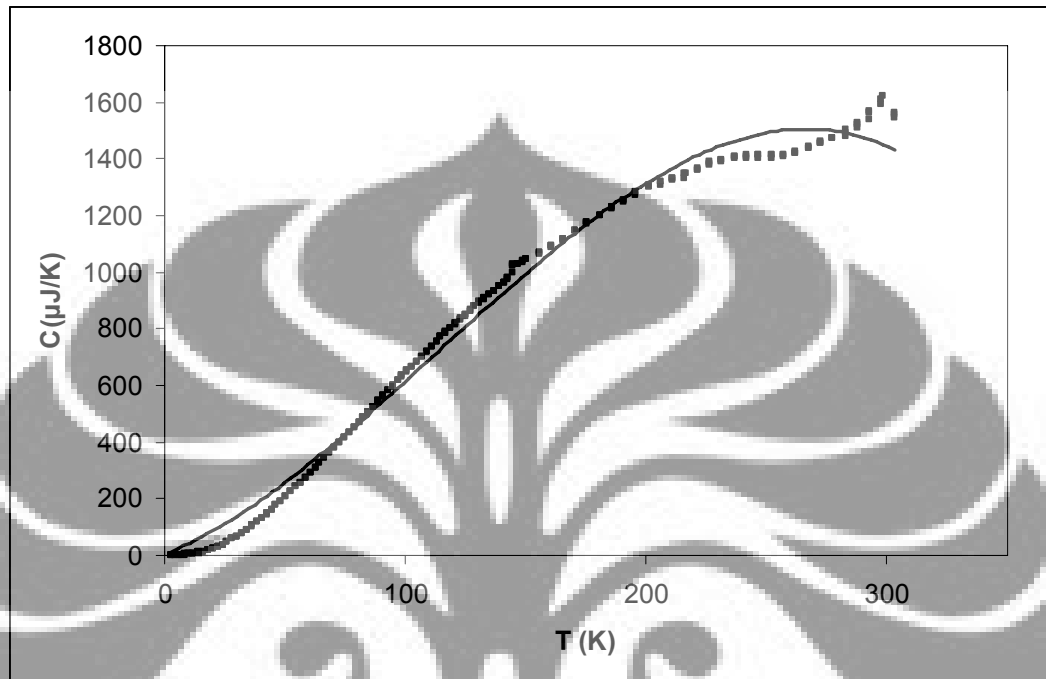


Gambar 4.5. Grafik C/T terhadap T^2 $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ dengan Rentang Temperatur 3 K – 32 K

Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

Berdasarkan hubungan antara C/T dengan T^2 diperoleh persamaan $y=0,0023x+0,203$. Hal ini berarti kurva tersebut memiliki nilai $\beta = 1,6 \times 10^{-4}$

J/mol K. Dari persamaan 2.11 diperoleh temperatur Debye untuk doping $x = 0,05$ adalah 393 K. Jika dilakukan fitting dengan polinomial pangkat tiga diperoleh grafik berikut ini.

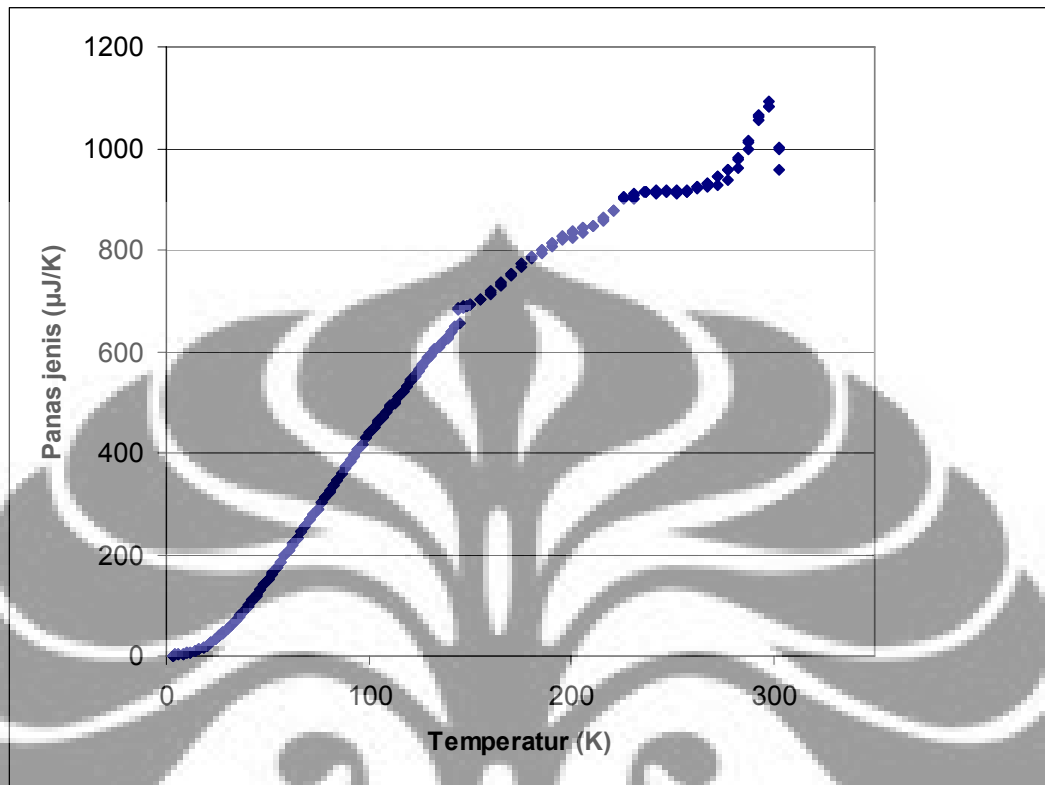


Gambar 4.6. Fitting polinomial pangkat tiga $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

Dari hasil fitting tersebut diperoleh persamaan $y = -0.0001x^3 + 0.0372x^2 + 3.4918x + 3.02$

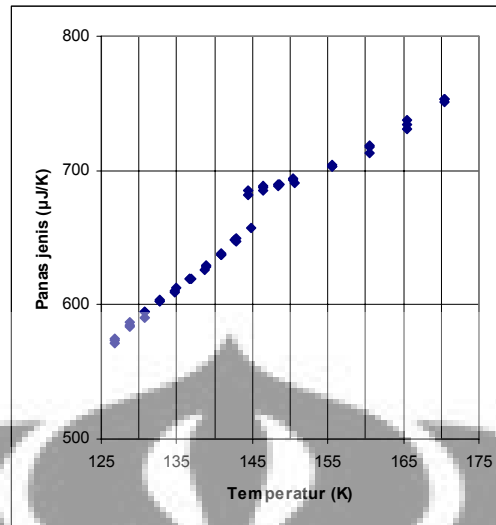
Pangkat tiga menunjukkan kontribusi yang diberikan oleh getaran kisi kristal yang muncul dengan tanda negatif. Tanda negatif muncul memungkinkan karena kontribusi fonon pada semua rentang temperatur tidak signifikan, mengingat kontribusi getaran kisi kristal terlihat pada temperatur rendah. Munculnya pangkat kuadrat memungkinkan adanya pengaruh magnon antiferromagnetik, sedangkan pangkat linear menunjukkan pengaruh konduksi elektron.

Berikut ini adalah grafik panas jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$

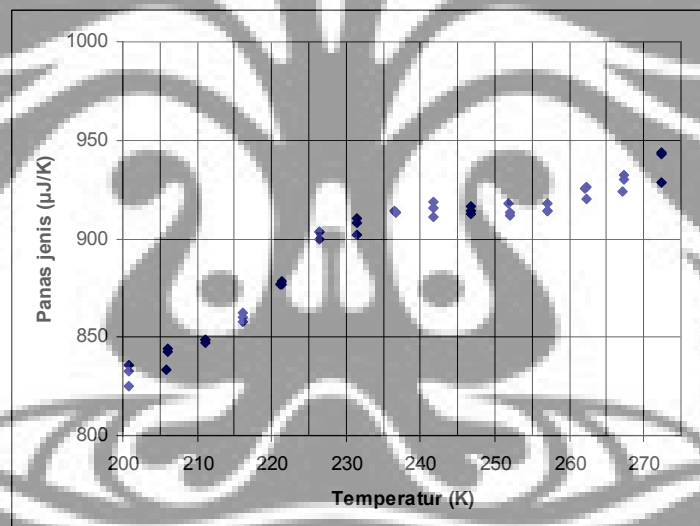


Gambar 4.7. Panas Jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$ pada Setiap Rentang Temperatur
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

Berikut ini adalah grafik pada daerah yang menunjukkan puncak sehingga terlihat lebih jelas.

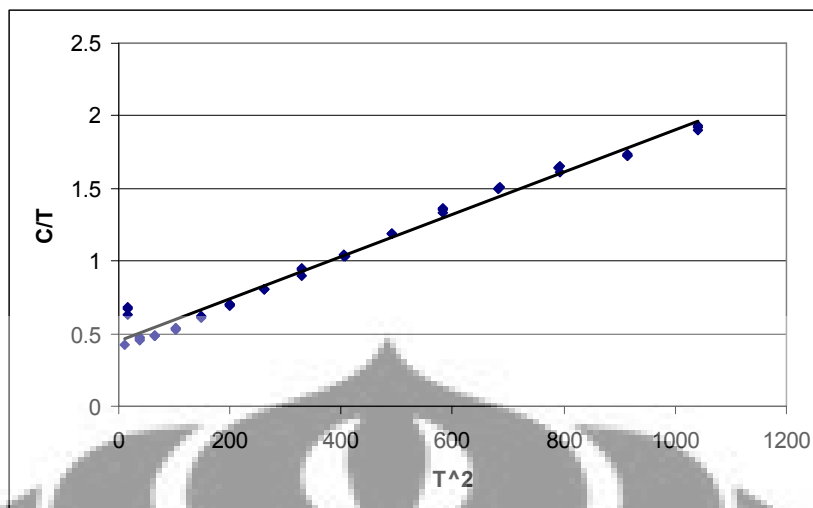


Gambar 4.8. Panas Jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$ pada rentang 125 K – 175 K
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto



Gambar 4.9. Panas Jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$ pada Rentang 200 K – 275 K
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

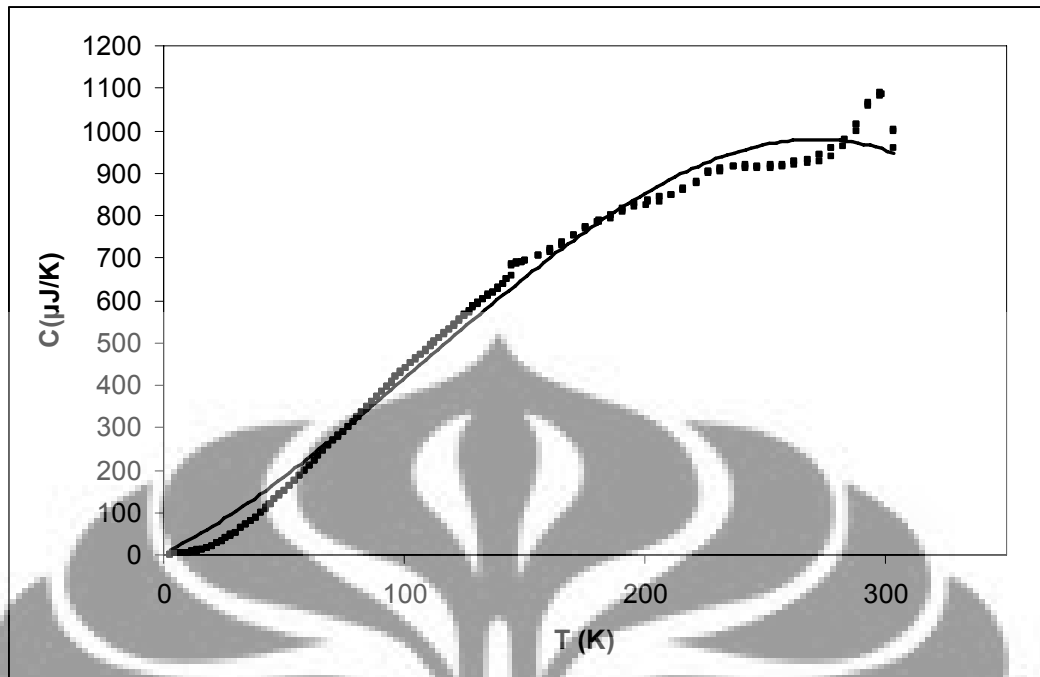
Dari grafik panas jenis tersebut dibuat kurva hubungan antara C/T terhadap T^2 seperti pada grafik berikut ini.



Gambar 4.10. Grafik C/T terhadap T^2 $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$ dengan Rentang Temperatur 3 K – 32 K

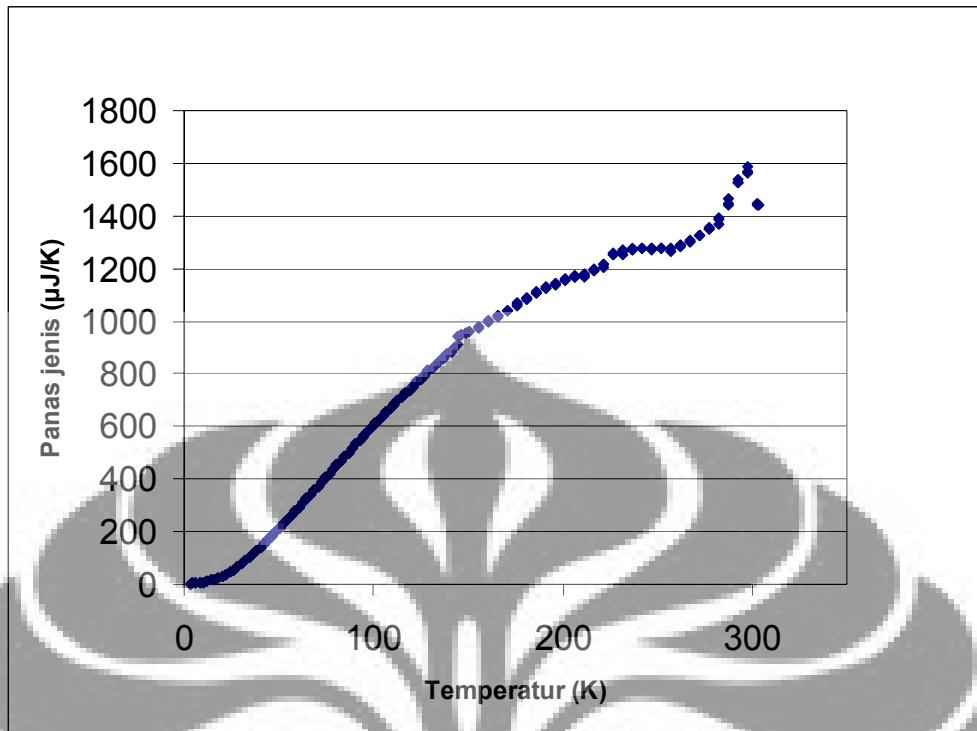
Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

Berdasarkan hubungan antara C/T (dalam $\mu\text{J}/\text{K}^2$) dengan T^2 (K^2) diperoleh persamaan $y = 0,0015x + 0,4484$. Hal ini berarti kurva tersebut memiliki nilai $\beta = 1,5 \times 10^{-4}$ J/mol K. Dari persamaan 2.11 diperoleh temperatur Debye untuk doping $x = 0,15$ adalah 401 K. Dari hasil fitting polinomial pangkat tiga untuk semua rentang temperatur, diperoleh persamaan $y = -6.10^{-5}x^3 + 0.0192x^2 + 2.8142x + 3.02$ seperti yang terlihat pada gambar 4.11. Dari hasil fitting tersebut terlihat bahwa koefisien pangkat tiga menunjukkan angka yang lebih kecil dibandingkan dengan doping 0,05. Hal ini menunjukkan bahwa kontribusi fonon semakin rendah untuk semua rentang temperatur, terutama temperatur tinggi. Untuk polinom pangkat kuadrat dan linear juga kembali muncul, yang mengindikasikan kontribusi magnon antiferromagnetik dan konduksi elektron.



Gambar 4.11. Fitting polinomial pangkat tiga $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

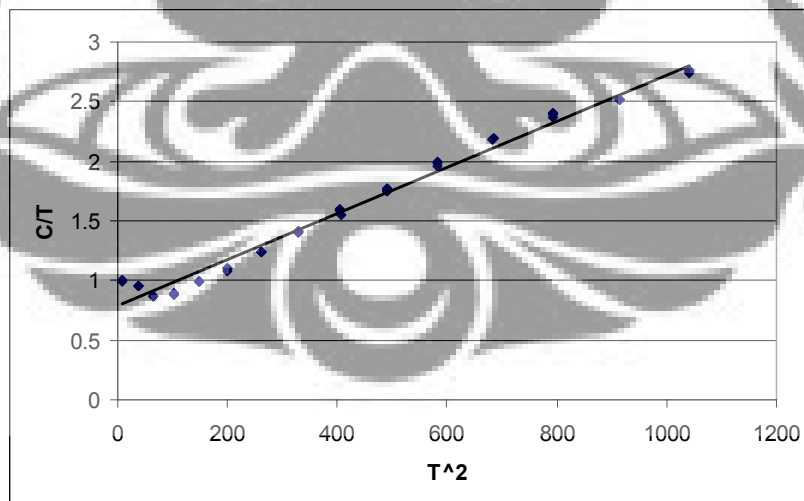
Berikut ini adalah grafik panas jenis terhadap temperatur untuk material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,80}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_3$.



Gambar 4.12. Panas Jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,80}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_3$ pada Setiap Rentang Temperatur

Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

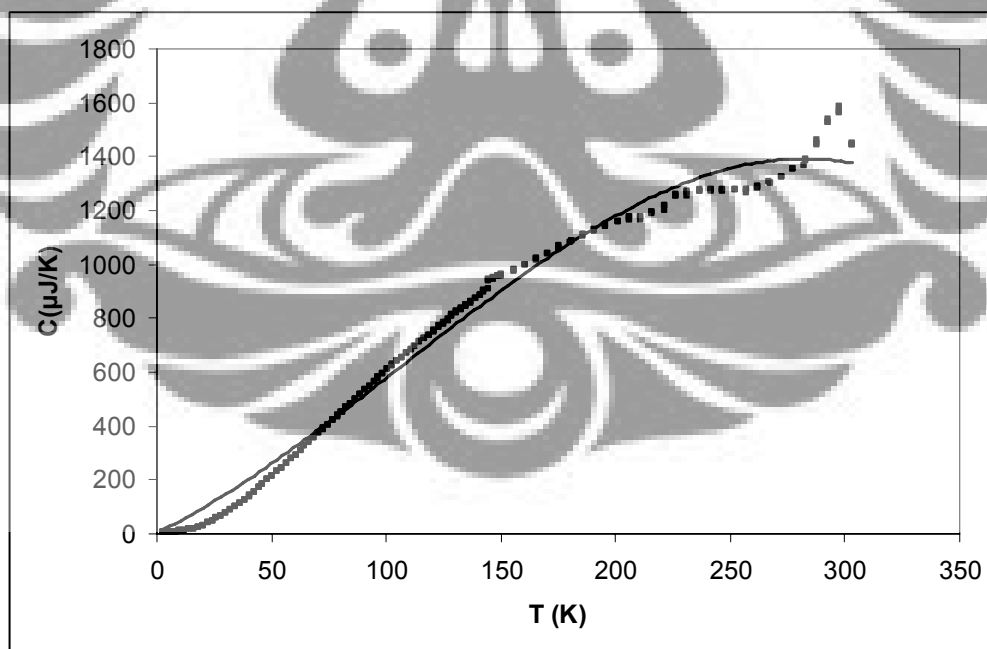
Hubungan antara C/T terhadap T^2 seperti pada grafik berikut ini.



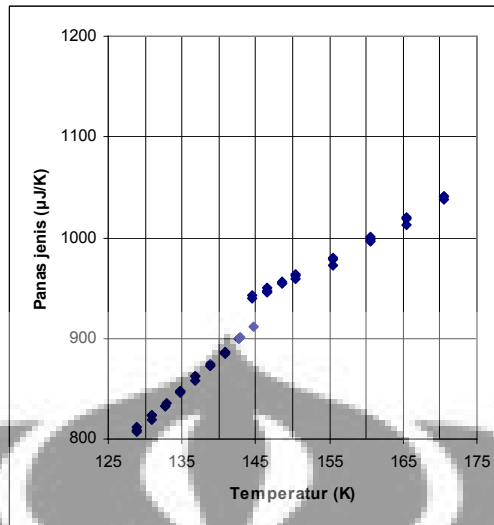
Gambar 4.13. Grafik C/T terhadap T^2 $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,80}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_3$ dengan Rentang Temperatur 3 K – 32 K

Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

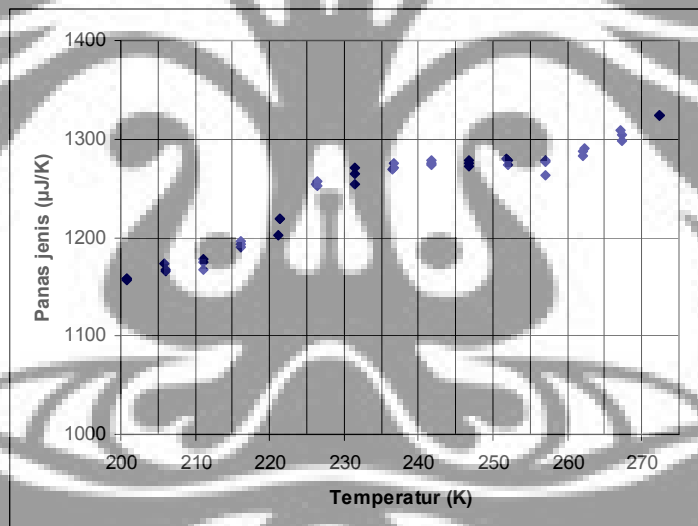
Berdasarkan hubungan antara C/T (dalam $\mu\text{J}/\text{K}^2$) dengan T^2 (K^2) diperoleh persamaan $y = 0,0019x + 0,7939$. Hal ini berarti kurva tersebut memiliki nilai $\beta = 1,35 \times 10^{-4}$ J/mol K. Dari persamaan 2.11 diperoleh temperatur Debye untuk doping $x = 0,20$ adalah 415 K. Dari hasil fitting polinomial pangkat tiga untuk semua rentang temperatur, diperoleh persamaan $y = -7 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,0226x^2 + 4,206x + 3,02$ seperti yang terlihat pada gambar 4.14. Dari hasil fitting tersebut terlihat bahwa koefisien pangkat tiga angka yang semakin tinggi seiring dengan penambahan doping Cu. Hal ini menunjukkan bahwa kontribusi fonon semakin rendah untuk semua rentang temperatur, terutama temperatur tinggi dengan peningkatan doping Cu. Untuk polinom pangkat kuadrat dan linear juga kembali muncul, yang mengindikasikan kontribusi magnon antiferromagnetik dan konduksi elektron. Dari perhitungan temperatur Debye pada setiap doping menunjukkan hasil yang semakin besar bersesuaian dengan penambahan doping Cu. Dengan demikian penambahan doping Cu meningkatkan frekuensi getaran termal kisi kristal yang direpresentasikan dengan temperatur Debye material.



Gambar 4.14. Fitting polinomial pangkat tiga $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,80}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_3$
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto



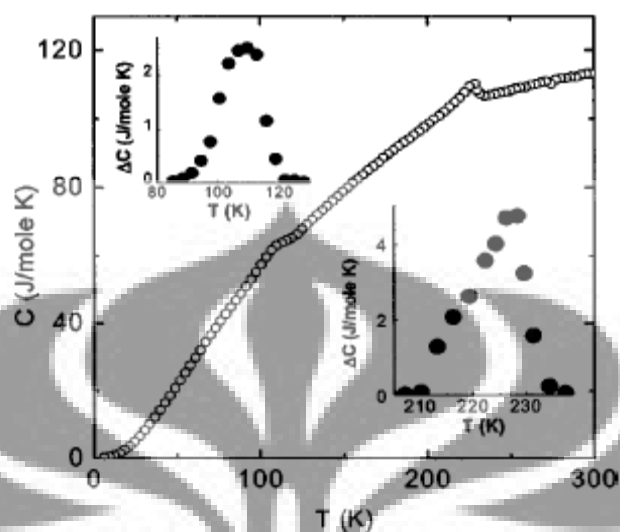
Gambar 4.15. Panas Jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,80}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_3$ pada Rentang 125 K – 175 K
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto



Gambar 4.16. Panas Jenis $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,80}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_3$ pada Rentang 200 K – 275 K
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

Dari grafik panas jenis di atas terlihat bahwa adanya kenaikan nilai panas jenis terjadi pada temperatur sekitar 145 K dan pada rentang 220 K sampai 250 K.

Anomali yang sama juga teramati pada material $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ [33], seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.17.



Gambar 4.17. Panas jenis $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ terhadap temperatur tanpa medan magnet.

Inset atas dan bawah menunjukkan kelebihan panas jenis

Sumber : referensi [33]

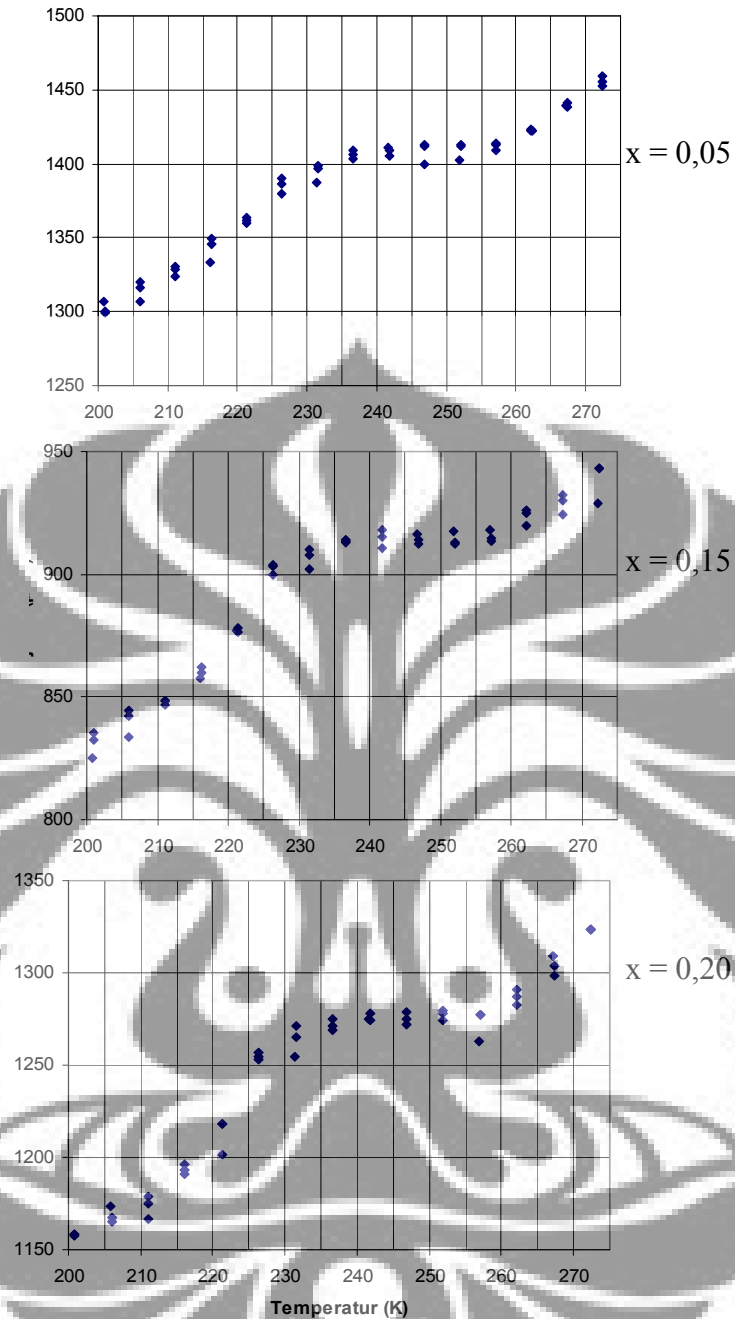
R. Mahendiran dan P Schiffer [33] mengamati adanya puncak pada 226 K dan 120 K pada $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ yang berkaitan dengan transisi magnetik yang terindikasi pada data magnetisasi. Temperatur 226 K dilaporkan sebagai transisi ferromagnetik, sedangkan pada temperatur anomali, $T_A = 120$ K dihipotesiskan sebagai transisi kedua ferromagnetik atau perubahan alamiah pada fasa ferromagnetik. Penjelasan transisi kedua tersebut konsisten dengan data suseptibilitas yang dilaporkan. Transisi ferromagnetik yang berganda ini tidak biasa teramati pada material kobaltas ada kemungkinan keterkaitan dengan sifat elektronik dan struktur separasi fasa [33].

Analogi dengan yang teramati pada sistem $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, bahwa adanya anomali pada grafik panas jenis menunjukkan adanya transisi fasa, maka pada sistem manganat oksida perovskite juga demikian. Dalam keadaan tanpa doping sistem manganat perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ memiliki temperatur transisi dari paramagnetik ke ferromagnetik pada temperatur Curie, $T_C = 225$ K [21] dan

transisi berikutnya dari ferromagnetik ke *charge order* antiferromagnetik, T_{CO} dekat dengan 150 K. Dari grafik panas jenis terhadap temperatur pada material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ menunjukkan bahwa ada anomali berupa puncak pada daerah temperatur tersebut. Anomali puncak terlihat pada temperatur di atas 225 K, hal ini berarti terkait dengan transisi fasa dari paramagnetik ke ferromagnetik seiring dengan penurunan temperatur. Puncak ini terlihat pada semua nilai doping Cu.

J. Yang dkk. [27] melaporkan bahwa adanya doping Cu pada manganat oksida perovskite $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ menjadi naik pada doping yang rendah ($x = 0,01$) dengan $T_C = 230$ K. Hal yang berbeda terjadi pada sampel yang digunakan pada material ini. Material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ dengan semua nilai doping ($x = 0,05; 0,15; 0,20$) menunjukkan tidak adanya pergeseran yang signifikan seiring dengan penambahan doping Cu. Semua nilai doping menunjukkan sedikit pergeseran lebih tinggi dari 225 K. Hal yang sama juga teramati pada doping Cu (sampai 15%) pada sistem $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [27]. Tidak dapat dipungkiri bahwa J. Yang dkk, juga melaporkan adanya anomali pada hasil pengukurannya, bahwa pada doping $x = 0,03$ temperatur Curie mengalami penurunan dengan $T_C = 200$ K.

Dengan menggabungkan ketiga grafik pada rentang 200 K sampai 250 K seperti pada gambar 4.18.



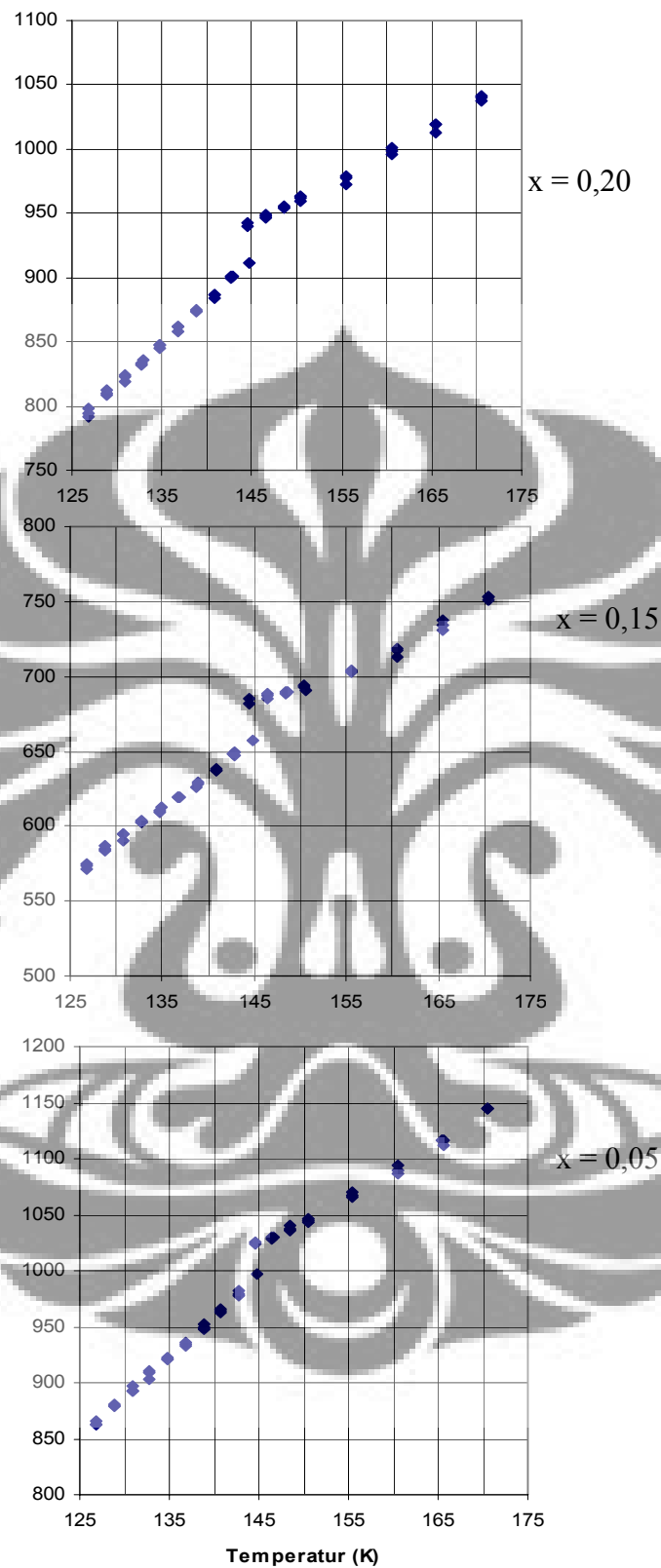
Gambar 4.18. Panas Jenis pada Rentang 200 K–275 K untuk Semua Nilai Doping
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

Seperti yang terlihat pada gambar 4.18. bahwa perubahan nilai panas jenis akibat adanya transisi fasa dari paramagnetik ke ferromagnetik tidak menunjukkan

pergeseran yang signifikan dengan penambahan doping Cu. Doping Cu menyebabkan T_C menjadi sedikit lebih tinggi dari 225 K.

Anomali panas jenis yang berikutnya adalah munculnya puncak pada temperatur sedikit di bawah 150 K, sedangkan material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ memiliki $T_{CO} = 150$ K [8]. Untuk melihat lebih jelas grafik panas jenis pada temperatur sekitar 150 K pada setiap doping dapat dilihat pada gambar 4.18. Pada gambar tersebut menunjukkan bahwa anomali tersebut adalah sebagai konsekuensi adanya transisi dari ferromagnetik menjadi *charge order* antiferromagnetik atau T_{CO} . Dari semua nilai doping Cu yang ada ($x = 0,05; 0,15; 0,20$) menunjukkan bahwa T_{CO} berada sedikit di bawah 150 K, dan tidak ada penurunan yang signifikan untuk penambahan doping.



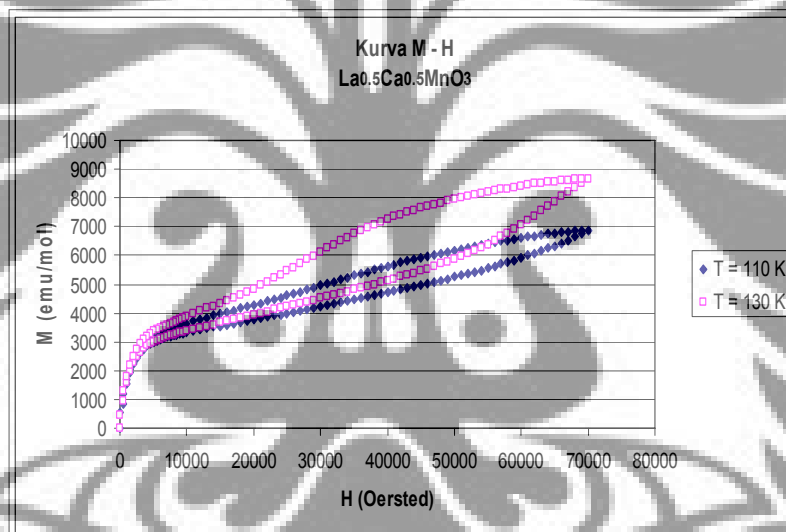


Gambar 4.19. Anomali panas jenis pada T_{CO} untuk setiap doping
 Sumber : grafik diolah dari data milik Yohanes Edi Gunanto

4.3. Pengaruh Cu pada Separasi Fasa.

Berdasarkan kurva panas jenis, diperoleh bahwa T_{CO} untuk semua nilai doping Cu berada di bawah 150 K atau sekitar 145 K. Untuk melihat fenomena separasi fasa pada daerah *charge order* antiferromagnetik dilakukan pengukuran magnetisasi (M) terhadap medan magnet luar (H) dilakukan di bawah T_{CO} . Untuk mempelajari fenomena separasi fasa pada sistem $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dapat dilihat dari grafik hubungan antara M terhadap H .

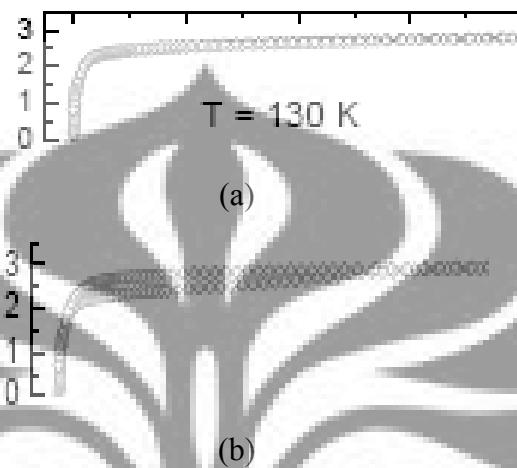
Gambar 4.20 adalah grafik hubungan antara M terhadap H untuk $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ tanpa doping Cu pada temperatur di bawah T_{CO} . Data tersebut diambil pada temperatur 130 K dan temperatur 110 K.



Gambar 4.20. Grafik M terhadap H untuk Sampel tanpa Doping
Sumber : Grafik milik Yohanes Edi Gunanto

Pada gambar 4.20. terlihat bahwa menunjukkan saturasi awal yang besar dari momen FM. Dengan adanya medan magnet luar yang rendah, sampel menunjukkan momen FM yang menunjukkan keberadaan CO yang terbatas. Ketika medan magnet diperbesar kurva menjadi terpisah yang menunjukkan kecenderungan fraksi CO-AFM semakin besar [14]. Demikian juga ketika sampel didinginkan, hasil pengukuran menunjukkan bahwa pemisahannya semakin jelas. Hal ini mengindikasikan bahwa fraksi CO-AFM semakin meningkat.

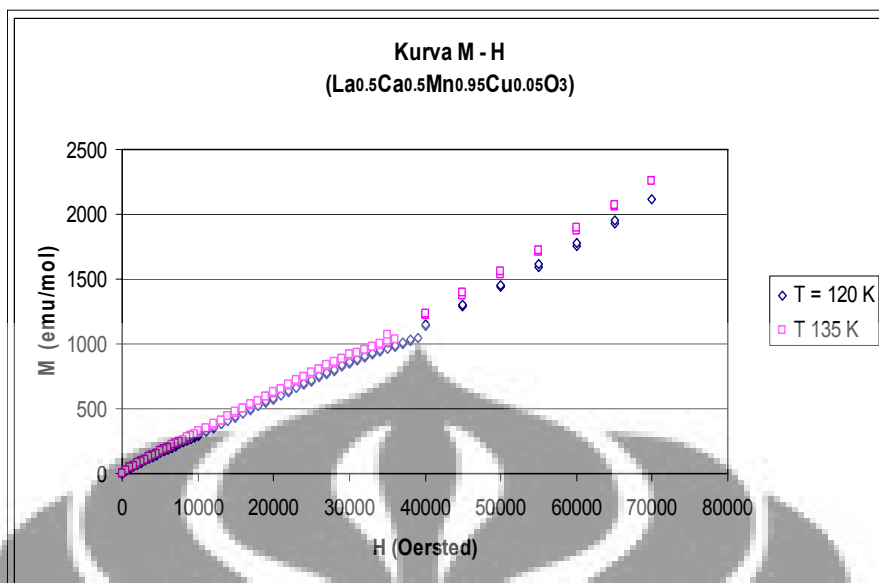
Hal yang sama juga terjadi untuk material $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ dengan fraksi fasa FM terkontrol atau disebut dengan metode *ferromagnetic fraction enlargement* (FFE) seperti yang dilaporkan oleh Freitas dkk [26]



Gambar 4.21. Magnetisasi sebagai fungsi medan pada temperatur 130 K bahan $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ (a) fraksi FM 84% (b) fraksi FM 77%
Sumber : referensi [26]

Ketika fraksi fasa FM cukup besar (84%) menunjukkan bahwa sampel berperilaku sebagai ferromagnetik penuh. Ketika fraksi fasa FM semakin berkurang, terlihat mulai adanya pemisahan kurva [21].

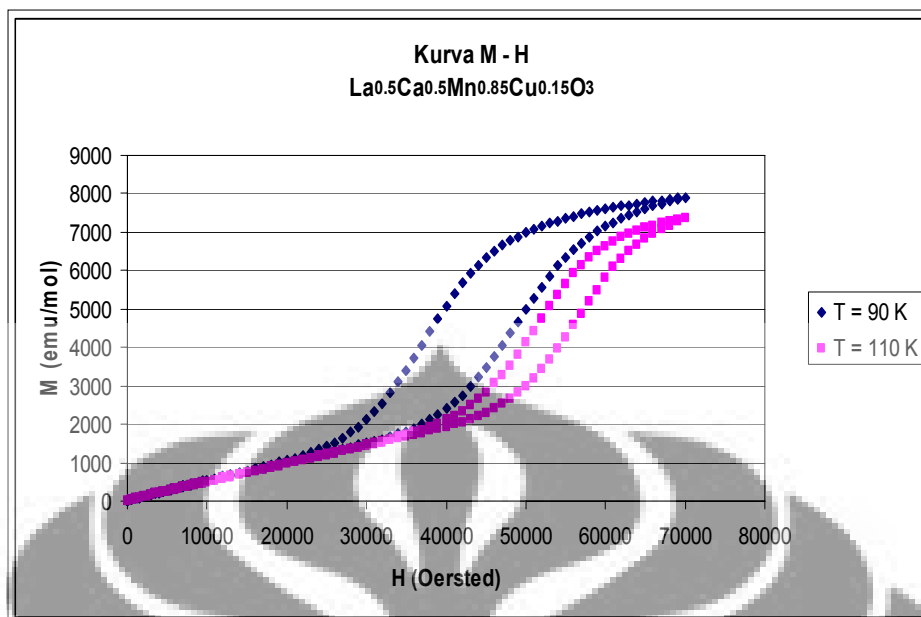
Selanjutnya adalah grafik M-H dengan doping yang rendah ($x = 0,05$), seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.22.



Gambar 4.22. Grafik M-H material La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O₃
Sumber : Grafik milik Yohanes Edi Gunanto

Seperti yang terlihat pada gambar 4.22, pada doping yang rendah tidak terlihat adanya pemisahan kurva. Kurva yang dihasilkan oleh data tersebut hampir linear dan kedua temperatur yang berbeda menunjukkan kecenderungan yang hampir sama. Hal ini ada dua kemungkinan, pertama data yang diamati masih relatif dekat dengan T_{CO} . Kedua pada doping yang rendah ini, tidak menunjukkan adanya koeksistensi dua fasa atau lebih.

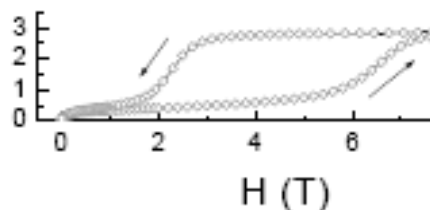
Doping Cu dengan $x = 0.15$ dan $x = 0.20$ menunjukkan kurva yang berbeda untuk temperatur di bawah T_{CO} , seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.23 untuk doping $x = 0.15$.



Gambar 4.23 Grafik M-H material $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$
Sumber : Grafik milik Yohanes Edi Gunanto

Pada gambar 4.23 tampak bahwa ketika pada sistem diberikan medan magnet yang rendah hingga menengah, tidak terjadi pemisahan kurva. Hal ini terjadi karena pada daerah ini koeksistensi fasa magnet tidak tampak. Ketika medan magnet diperbesar, maka pemisahan kurva menjadi lebih jelas. Pemisahan kurva ini terjadi karena koeksistensi antara fasa FM dan CO-AFM [18]. Meski jauh relatif jauh di bawah T_{CO} , masih ditemui fasa seperti FM. Munculnya FM pada temperatur rendah akibat kluster FM yang terjebak di dalam matriks CO-AFM [9]. Tetapi untuk membuat fasa FM terlihat tidak cukup dengan medan magnet yang rendah.

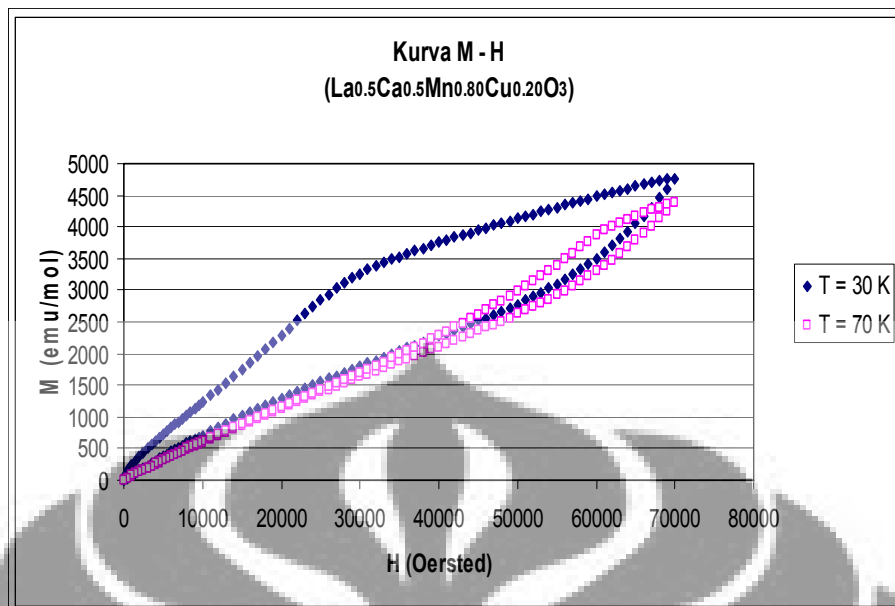
Kurva M-H yang serupa dengan gambar 4.23 adalah ketika fraksi fasa FM pada $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ seperti yang terlihat pada gambar 4.24 berikut ini



Gambar 4.24. Kurva Magnetisasi dengan fraksi fasa FM 9%
Sumber : referensi [22]

Pada gambar 4.25 dilaporkan bahwa pemisahan kurva terjadi karena adanya koeksistensi FM dengan CO-AFM. Pemisahan kurva semakin lebar seiring dengan meningkatnya konsentrasi CO-AFM pada sampel. Ketika temperatur yang diturunkan, energi penghalang untuk membentuk FM semakin besar [17]. Oleh karena itu FM yang terbentuk tidak menjadi lebih banyak sehingga fraksi CO-AFM menjadi lebih banyak. Pemisahan kurva yang terlihat jelas pada grafik M-H karena fraksi FM yang semakin sedikit, sedangkan kurva CO-AFM semakin banyak juga terlihat pada referensi [23]. Dengan mengatur jumlah fraksi FM yang ada pada sistem semakin sedikit dan fraksi CO-AFM semakin banyak, maka pemisahan kurvanya menjadi semakin jelas. Ketika medan magnet diperbesar lagi, maka terbentuklah transisi metamagnet [23].

Pada doping yang tinggi ($x = 0,20$) kurva M-H seperti yang terlihat pada gambar 4.25 dengan pengukuran dilakukan pada temperatur yang relatif jauh dari T_{CO} . Pada gambar 4.25 tersebut tampak pada temperatur 30 K ketika diberikan medan magnet yang kecil, kurva menjadi terpisah secara langsung. Hal ini menunjukkan bahwa pada temperatur ini ada koeksistensi antara FM dan CO-AFM. Hal berbeda ketika medan magnet yang rendah diberikan pada sampel dengan doping Cu 20% pada temperatur 70 K. Pada temperatur 70 K, medan magnet yang rendah tidak menampilkan adanya pemisahan kurva. Pemisahan kurva terjadi pada medan magnet menengah hingga besar.



Gambar 4.25 Grafik M-H pada sampel La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,80}Cu_{0,20}O₃

Dari keseluruhan hasil pengukuran, terlihat bahwa pada temperatur rendah selalu terjadi pemisahan kurva, kecuali pada doping Cu $x = 0,05$. Tidak dapat dipungkiri, bahwa kondisi AFM penuh tidak dapat tercapai pada temperatur rendah [9]. Walaupun proses penurunan temperatur meningkatkan energi penghalang untuk pembentukan FM pada wilayah fasa CO-AFM, pemisahan kurva M-H mengindikasikan adanya koeksistensi fasa menunjukkan bahwa dengan medan magnet yang rendah menampakkan fasa FM. Pemisahan kurva tampak semakin jelas pada medan magnet rendah, ketika temperatur sampel semakin rendah.

Dengan adanya peningkatan fasa CO-AFM pada penambahan doping Cu, maka dapat dipastikan bahwa Cu²⁺ menggantikan posisi ion Mn³⁺. Substitusi ini menyebabkan konsentrasi ion Mn³⁺ menjadi berkurang. Berkurangnya konsentrasi ini menyebabkan melemahnya fasa FM pada material. Analogi yang sama dapat kita lihat pada diagram fasa La_{1-x}Ca_xMnO₃. Konsentrasi Ca $x = 0,5$ diperoleh rasio Mn³⁺:Mn⁴⁺ adalah 1:1. Ketika konsentrasi Ca diturunkan (sekitar 0,4), maka fasa yang dominan adalah FM dan rasio Mn³⁺:Mn⁴⁺ lebih besar ketika konsentrasi doping Ca = 0,5. Jika konsentrasi Ca diperbesar lebih dari 0,5; maka fasa yang

dominan adalah CO-AFM dan rasio $Mn^{3+}:Mn^{4+}$ lebih kecil dari konsentrasi doping Ca =0,5. Dengan demikian penambahan doping Cu berarti juga mengurangi konsentrasi Mn^{3+} yang mengakibatkan melemahnya fasa FM dan menguatnya fasa CO-AFM.

Korelasi hubungan konsentrasi doping Cu yang diberikan dengan kecepatan pemisahan kurva tidak menunjukkan korelasi yang sempurna. Pada doping Cu 0,15 temperatur 90 K pemisahan kurva terjadi dengan medan magnet sekitar 2,5 T, sedangkan pada doping Cu 0,20 pada temperatur 70 K pemisahan kurva terjadi dengan medan magnet sekitar 4 T. Jika medan menengah (sekitar 4 T) diberikan kepada material dengan konsentrasi doping Cu 0,15 dan 0,20, masing-masing tercapai mengalami pemisahan kurva pada temperatur 110 K pada doping 0,15 dan 70 K pada doping 0,20. Hal ini berarti konsentrasi doping Cu semakin tinggi, maka temperatur untuk menunjukkan separasi fasa semakin rendah. Pada referensi [17] dilaporkan bahwa pemisahan kurva terjadi karena semakin besar fraksi CO-AFM maka pada doping Cu, menunjukkan bahwa semakin tinggi doping Cu yang diberikan maka meningkatkan fraksi CO-AFM pada temperatur rendah.

Dari hubungan kurva M-H pada temperatur rendah di atas dengan variasi doping yang ada, penulis memprediksikan kurva M-H terhadap doping pada temperatur rendah adalah sebagai berikut.

- Material tanpa doping

Ketika temperatur tinggi di atas temperatur T_{CO} , maka material akan menunjukkan ferromagnetik yang penuh. Ketika temperatur diturunkan, dengan medan magnet luar yang rendah material menunjukkan masih menunjukkan sifat ferromagnetik, tetapi pada medan magnet yang menengah kurva terpisah menunjukkan koeksistensi FM dengan CO-AFM, tetapi masih dominan fasa FM. Saturasi magnetisasi tercapai pada medan magnet yang besar. Dan ketika temperatur diturunkan lagi hal yang sama terjadi kembali, tetapi dengan menurunnya temperatur kurva dengan

temperatur yang lebih rendah berada di bawah kurva dengan temperatur yang lebih tinggi.

- Material dengan doping rendah

Pada doping Cu yang rendah, medan magnet yang rendah tidak dapat memisahkan kurva M-H. Diperlukan medan magnet yang menengah untuk memisahkan kurva. Hal ini berarti peranan fasa CO-AFM semakin terlihat dan menunjukkan koeksistensi dengan fasa FM ketika medan magnet yang menengah diberikan. Pada kondisi ini fasa FM tidak terlihat pada medan yang rendah. Ketika temperatur diturunkan, pemisahan kurva yang menunjukkan koeksistensi fasa CO-AFM dan FM semakin cepat dengan medan magnet yang relatif lebih rendah. Kurva M-H dengan temperatur yang lebih rendah berada lebih tinggi dan di sebelah kiri temperatur yang lebih tinggi.

- Material dengan doping tinggi

Pada material dengan doping yang tinggi, untuk temperatur yang lebih dekat dengan T_{CO} membutuhkan medan menengah untuk memisahkan kurva M-H, sedangkan pada temperatur yang rendah, kurva terpisah hanya dengan medan magnet yang rendah. Pemisahan kurva tersebut mengindikasikan adanya peranan CO-AFM yang koeksisten dengan fasa FM pada temperatur rendah.

Ion Cu^{2+} memiliki konfigurasi elektron $t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^3 e_{g\uparrow}^2 e_{g\downarrow}^1$ yang berarti semua orbital terisi penuh dan orbital $e_{g\downarrow}$ terisi setengah penuh, sedangkan ion Mn^{3+} memiliki konfigurasi elektron $t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^1$ dan Mn^{4+} memiliki konfigurasi elektron $t_{2g\uparrow}^3$. Dengan demikian hanya elektron pada orbital e_g yang aktif dan dapat meloncat ke tetangganya. Elektron pada Cu^{2+} pada e_g terlokalisasi dan memiliki tolakan Coulomb yang kuat sehingga Mn $e_{g\uparrow}$ tidak dapat mengelilingi Cu^{2+} . Akibatnya hanya Mn pita $e_{g\uparrow}$ yang aktif yang dapat memberikan loncatan elektron antara Mn^{3+} dan Mn^{4+} . Mekanisme DE antara Mn^{3+} dan Mn^{4+} hanya

dapat terjadi ketika masing-masing spin di dalam kulit d dalam arah yang sama. Dengan demikian pengaruh doping Cu memberikan dampak bahwa mekanisme DE menjadi tidak efektif. [11]



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Separasi fasa pada sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ menunjukkan adanya koeksistensi fasa FM dan CO-AFM pada temperatur rendah. Penambahan doping Cu pada sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ tidak memberikan pengaruh pada meningkatnya temperatur Curie dan menurunnya temperatur *charged order*. Pada doping yang tinggi menunjukkan bahwa fraksi fasa CO-AFM semakin banyak pada temperatur rendah. Di sisi lain, pada temperatur rendah tidak pernah tercapai fasa CO-AFM secara penuh dengan adanya doping Cu.

5.2 Saran

Untuk penelitian separasi fasa pada sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ penulis menyarankan hal-hal berikut ini.

- a. Untuk melihat fasa-fasa yang muncul pada sistem ini perlu dilakukan konfirmasi dengan data-data pendukung lain, seperti magnetisasi terhadap temperatur, suseptibilitas terhadap temperatur dan magnetoresistansi terhadap temperatur.
- b. Perlu ditinjau lebih lanjut secara teoritis, pengaruh doping Cu pada sistem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ dari sisi partikel elemennya.
- c. Untuk mengkonfirmasi pengaruh doping, perlu dikaji lebih lanjut pengaruh doping terhadap grain size, dan fraksi fasa yang muncul.

DAFTAR REFERENSI

- [1] R. Von Helmholtz, J Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer. *J. Phys. Rev. Lett.* **71** (1993)
- [2] Archana Srivasta, N.K. Gaur, Nupiderjeet, R.K. Singh *J.Magn and Magn. Mat.***320** (2008)
- [3] Nicoleta Cornei, Mihail-Liviu Craus, Carmen Mita, *Rom. J. Phys.* **53** (2008)
- [4] A P Ramirez *J. Phys. : Condes. Matter* **9** (1997)
- [5] P. Schiffer, A P Ramirez, W. Bao. And S. -W. Cheong *J. Phys. Rev. Lett.* **75** (1995)
- [6] M Pissas and G Kallias, *J. Phys. Rev. B* **68** (2003)
- [7] K. Ahn, X. W.Wu. K. Liu and C.L.Chien, *J. Phys. Rev.B* **54** (1996)
- [8] J. Sacanell, P. Levy, L. Ghivelder, G. Polla, F. Parisi. *J. Phy. B* **320** (2002)
- [9] P. Levy, *et al. J Phys. Rev. B* **62** (2000)
- [10] S. L. Yuan *et al. J. Solid State Comm.* **117** (2001)
- [11] K.Y Wang, *et al. . Journal Phys. Stat sol(a)* **184**. (2001)
- [12] C. Zener. *J. Phys. Rev.* **82** (1951)
- [13] Steven Dutch, Natural and Applied Sciences, Univeristy of Wisconsin-Green Bay, <http://uwgb.edu> Last update 08 April 2005
- [14] M.Hohenadler. *Collosal magentoresistance: spectral properties of the Holestein double exchange model and application to manganites*. Tesis. Technisen Universität Graz.2001
- [15] Ismunandar. *Buku Teks Kimia Anorganik Online*.2008
- [16] M.A.Omar. *Elementary Solid State Physics : Principles and Application*. Addison Wesley (1975)
- [17] J. D. Kraus and K. R. Carver, *.Electromagnetics.*, McGraw-Hill Book Company,1973
- [18] <http://en.wikipedia.org/wiki/Antiferromagnetism>
- [19] A.K. Bhattacharjee and B, Coqblin. *J.De Physique* **5** (1979)
- [20] J. López, P.N.Lisboa-Filho, W.A.C. Passos, W.A.Ortiz. and F.M. Araujo-Moreira .Arxiv:Cond-mat/0004460v2 [cond-mat.str-el] (2000)
- [21] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, A-W Cheong. *J. Phys. Rev. B.* **55** (1997)
- [22] J. Sacanell, F Parisi, P levy, Ghilveder. *J. Phys. B* **354** (2004)
- [23] F Parisi, P Levy, G Polla, D Vega, G Leyla, H Lanza, R s Freitas, L Ghivelder. *J. Magn. and Magn. Mat.* **226-230** (2001)
- [24] M. Roy , J. F Mitchell, P Schiffer, *J. App. Phys.* **87** (2000)
arXiv: cond-mat/0001604v1
- [25] J. Loudon, N D Mathur, P.A. Midgley *J. Magn. and Magn. Mat.* **272-276** (2004)
- [26] R.S Freitas, L Ghilveder, P levy, F Parisi. *J. Phys. Rev. B* **65** (2002)
- [27] J. Yang *et al. J. Phys. Rev. B* **70** (2004)
- [28] J.G. Sereni. *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*. (2001)
- [29] J.J. Hamilton *et al. J. Phys.Rev.B* **54** (1996)
- [30] D. Varshney and N. Kaurav. *Eur.Phys.J.B* **37** (2004)
- [31] L. Ghvelder *at al. J. Magn. and Magn. Mat* **189** (1998)

- [32] Tri Indrastuti. *Studi Pengaruh Medan Magnet pada Panas Jenis Temperatur Rendah untuk $La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cu_xO_3$* Tesis, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia. 2008
- [33] R. Mahendrian and P. Schiffer *J. Phys. Rev. B.* **68** (2003)

