



UNIVERSITAS INDONESIA

**Studi Pembuatan, Karakterisasi XRD dan ESR pada Sampel  
Manganat  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dengan Variasi Waktu Penggerusan dan  
Konsentrasi Pendopingan Mg ( $x=0; 0,35; 0,5$ )**

**THESIS**

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar master

**S. Indra P.**

**0606001046**

PROGRAM PASCA SARJANA  
PROGRAM STUDI ILMU MATERIAL  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS INDONESIA  
SALEMBA  
2008

## **HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS**

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

**S. Indra Putra**

**0606001046**

**20 Desember 2008**

## HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh

Nama : S. Indra Putra

NPM : 0606001046

Program Studi : Ilmu Material

Judul Tesis : Studi Pembuatan, Karakterisasi XRD dan ESR pada Sampel Manganat  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dengan variasi waktu penggerusan dan konsentrasi pendopingan Mg ( $x=0; 0,35; 0,5$ )

**Telah berhasil dipertahankan dihadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Sains pada Program Fisika Murni dan Terapan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Univeristas Indonesia**

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Budhy Kurniawan (.....)

Penguji I : Dr. Azwar Manaf, M.Met (.....)

Penguji II : Dr. Muhammad Hikam (.....)

Penguji III : Dr. Suhardjo Poetardji (.....)

Ditetapkan di : Jakarta

Tanggal : 20 Desember 2008

## KATA PENGANTAR

Segala puji hanya milik Allah Azza Wa Jalla, Robb Alam Semesta. Yang tidak ada *ilah* yang pantas disembah kecuali Allah. Yang seluruh detail alam semesta bersaksi bahwa pernyataan tersebut adalah benar adanya. Kemudian sholawat dan salam semoga tercurah bagi Muhammad bin Abdullah, satu-satunya manusia yang mendahului manusia dalam setiap kebaikan. Tidak ada satupun kebaikan kecuali kita telah diajarkan dan tidak ada satupun kebaikan kecuali kita telah dilampaui oleh Rosulullah saw.

Thesis ini membahas tentang penelitian dalam pembuatan dan karakterisasi sifat magnetik  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . Penelitian ini bagi penulis merupakan pengalaman yang sangat berharga di mana penulis berkesempatan untuk bergabung dalam tim untuk mempelajari dan menjalani sendiri etika-etika dalam melakukan penelitian. Tim ini banyak melakukan diskusi yang belum pernah dirasakan sebelumnya oleh penulis. Kami menyebut tim ini dengan nama tim *Manganate*. Kebersamaan, kekompakan, keseriusan dan lebih sering canda-canda ringan para personil tim *Manganate* menggugah penulis untuk terus berusaha, terus ceria dan terus bersemangat.

Penulis ingin menyampaikan banyak terima kasih kepada:

1. Istri tercinta, Siti Rahmah, dan Ibu tersayang, Ibu Tati Suharti. Dua orang yang sangat berarti bagi penulis, yang dengan sangat sabar membantu, memberikan dukungan penuh serta sangat berharap atas kelulusan penulis.
2. Bapak Dr. Budhy Kurniawan selaku pembimbing yang dengan penuh kesabaran banyak memberikan masukan, bimbingan dan semangat.
3. Ayah, kakak, adik dan keluarga besar Ade Soekria yang turut memberikan bantuan dan dukungan.
4. Bapak M. Ilyas, ibu Uhay Rohayati beserta keluarga yang sangat berharap atas kelulusan penulis.
5. Bapak Dr. Azwar Manaf selaku penguji I, atas kritik dan sarannya.
6. Bapak Dr. Muhammad Hikam selaku penguji II, atas kritik dan sarannya.
7. Bapak Dr. Suhardjo Poetardji selaku penguji III, atas kritik dan sarannya.

8. Teman-teman dalam tim *Manganate* atas bantuannya.
9. Pak Erfan Handoko dan Mas Parno sebagai operator alat-alat pembuatan sampel atas kesabarannya membantu.
10. Staf TU program *Material Science* terutama Mbak Siti yang selalu memberi kelonggaran waktu dan membantu penulis dalam mengurus administrasi.
11. Pak Adjat Sudrajat, operator ESR di BATAN.
12. Teman-teman *Material Science* angkatan 2006/2007 atas dukungan dan candanya yang menyemangati penulis untuk terus berusaha.
13. Dan kepada semua pihak yang tidak mungkin disebutkan satu-persatu. Semoga amal dan budi baik yang diberikan mendapat balasan kebaikan dari Allah Azza Wa Jalla, Amin.

Penulis menyadari masih banyak kekurangan dalam pembuatan skripsi ini, untuk itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun dari berbagai pihak. Akhirul Kalam penulis berharap agar skripsi ini banyak memberikan kontribusi terhadap riset magnetik terutama bidang material Manganat.

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
KARYA ILMIAH UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai civitas akademik Universitas Indonesia, saya bertanda tangan di bawah ini;

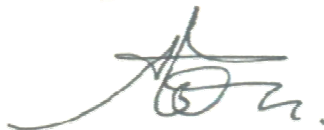
Nama : S. Indra Putra  
NPM : 0606001046  
Program Studi : Ilmu Material  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis karya : Thesis

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

Studi Pembuatan, Karakterisasi XRD dan ESR pada Sampel Manganat  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dengan variasi waktu penggerusan dan konsentrasi pendopingan Mg ( $x=0; 0,35; 0,5$ ) beserta perangkat yang ada (bila diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Non-Eksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/ format-kan, mengelolanya dalam bentuk pangkalan data (database), mendistribusikannya, dan menampilkan/ mempublikasikannya di Internet atau media lain untuk kepentingan akademis tanpa perlu meminta ijin dari saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/ pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta. Segala bentuk tuntutan hukum yang timbul atas pelanggaran Hak Cipta dalam karya ilmiah ini menjadi tanggung jawab saya pribadi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Jakarta  
Pada tanggal : 20 Desember 2008  
Yang menyatakan



( S. Indra Putra )

## ABSTRAK

Nama : S. Indra Putra  
Program Studi: Ilmu Material  
Judul : Studi Pembuatan, Karakterisasi XRD dan ESR pada Sampel Manganat  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dengan variasi waktu penggerusan dan konsentrasi pendopongan Mg ( $x=0; 0,35; 0,5$ )

Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi Resonansi Spin Elektron pada paduan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0; 0,35; 0,5$ ). Sintesis bahan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  menggunakan metode pencampuran mekanik dari oksida-oksida penyusun  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  dan  $\text{MnO}_2$ . Campuran ini digerus menggunakan *High Energy Milling* dengan variasi waktu 5, 8 dan 10 jam dan dilakukan proses pemanasan pada suhu  $1300^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Bahan ini kemudian digerus kembali dengan variasi waktu 5, 8 dan 10 jam serta dilakukan proses pemanasan ulang pada suhu  $1100^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Pengukuran XRD telah dilakukan pada temperatur ruang dengan interval pengukuran sudut  $2\theta$  sebesar  $20^\circ$ – $100^\circ$ . Hasil pengukuran XRD menunjukkan bahwa senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dapat dihasilkan melalui pemanasan sampai  $1300^\circ\text{C}$  setelah dilakukan penggerusan menggunakan *High Energy Milling*. Hasil senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0; 0,35; 0,5$ ) yang lebih homogen dapat dihasilkan melalui penggerusan kembali dan pemanasan sampai  $1100^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Dengan menggunakan persamaan Scherer, semakin lama waktu penggerusan maka ukuran butir senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  akan semakin membesar. Sebaliknya, semakin tinggi konsentrasi pendopongan Mg maka ukuran butir  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  akan semakin mengecil. Pengukuran ESR pun telah dilakukan pada temperatur ruang dengan lebar sapuan 500 mT dan pada frekuensi 9,47 GHz. Hasil pengukuran ESR menunjukkan bahwa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  bersifat paramagnetik dan sifat keparamagnetan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ini secara dominan dipengaruhi oleh ion Mn yang berasal dari bahan dasar  $\text{MnO}_2$ . Karakteristik nilai  $g$  dan  $\Delta H_{pp}$  senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  cenderung tetap dan tidak dipengaruhi oleh penambahan waktu penggerusan. Sedangkan penambahan konsentrasi pendopongan Mg pada  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  menyebabkan nilai  $g$  dan  $\Delta H_{pp}$  bertambah sampai pada nilai  $x$  tertentu ( $0,35 < x < 0,5$ ), setelah itu penambahan konsentrasi pendopongan akan menyebabkan penurunan nilai  $g$  dan  $\Delta H_{pp}$ . Karakteristik intensitas relatif ( $I_{\text{relatif}}$ ) pada senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  pada temperatur ruang mengalami penurunan dengan adanya penambahan konsentrasi pendopongan Mg. Selain itu, intensitas relatif ( $I_{\text{relatif}}$ ) secara umum juga dipengaruhi oleh lamanya waktu penggerusan, tetapi pengaruh ini secara perlahan akan berkurang dengan adanya penambahan konsentrasi pendopongan Mg. Dari karakteristik intensitas relatif ini juga dapat disimpulkan bahwa pendopongan atom Mg pada senyawa induk  $\text{LaMnO}_3$  mensubstitusi atom Mn.

Kata kunci : Manganat Tanah Jarang,  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , Resonansi Spin Elektron

## ABSTRACT

Name : S. Indra Putra  
Study Program : Material Science  
Title : Study of Synthesis, XRD and ESR Characterization of Manganate Sample  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  with Variation of Milling Time and Doping Concentration of Mg ( $x=0; 0,35; 0,5$ )

Synthesis and characterization of Electron Spin Resonance on the  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0; 0,35; 0,5$ ) compound have been performed. Synthesis of the  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  material used mechanical alloying method from compiling oxides of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{MnO}_2$ . This mixture was milled during 5, 8 and 10 hours using High Energy Milling and sintered at  $1300^\circ\text{C}$  for 6 hour. Then this material was milled again with variation of milling time 5, 8 and 10 hours and reheated at  $1100^\circ\text{C}$  for 24 hours. XRD measurement have been done at room temperature with interval of  $2\theta$   $20^\circ-100^\circ$ . Result of XRD measurement at room temperature indicates that  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  can be yielded by heating until  $1300^\circ\text{C}$  after milling the mixture using High Energy Milling.  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  phase will be more homogeny if the mixture was milled again and reheated at  $1100^\circ\text{C}$ . Using Scherer formula, increasing in milling time will increase the grain size of  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . On the contrary, increasing in doping concentration of Mg will reduce the grain size of  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . ESR measurement of  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  have been done at room temperature with sweep width 500 mT and frequency 9,47 GHz. Result of ESR measurement indicate that  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  is paramagnetic and this paramagnetism dominantly influenced by ion Mn from its oxide:  $\text{MnO}_2$ . Characteristic of g factor and  $\Delta H_{pp}$  from  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  tends to constant and not influenced by milling time. While increasing in doping concentration of Mg will increase the value of g factor and  $\Delta H_{pp}$  until certain value of x ( $0,35 < x < 0,5$ ), after that the increasing in doping concentration will decrease the value of g factor and  $\Delta H_{pp}$ . Characteristic of relative intensity ( $I_{\text{relatif}}$ ) in room temperature will decrease with increasing in doping concentration of Mg. Moreover, in generally, relative intensity was influenced by milling time, but this influence reduces due to increasing in doping concentration of Mg. From this characterization of relative intensity, it was concluded that doping Mg to parental compound of  $\text{LaMnO}_3$  will substitute atom of Mn.

Keyword: Rare-earth Manganate,  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , Electron Spin Resonance



## DAFTAR ISI

Halaman Pernyataan Orisinalitas	i
Halaman Pengesahan	ii
Kata Pengantar	iii
Halaman Pernyataan Persetujuan Publikasi Karya Ilmiah	v
Abstract	vi
Abstrak	vii
Daftar Isi	viii
Daftar Gambar	x
Daftar Tabel	xiv
<b>Bab I. PENDAHULUAN</b>	
I.1. Latar belakang	1
I.2. Tujuan	2
I.3. Batasan Masalah	2
I.4. Sistematika Penulisan	3
<b>Bab II. TINJAUAN LITERATUR</b>	
II.1. Penelitian Manganat Tanah Jarang ( <i>Rare Earth Manganat</i> )	4
II.2. Difraksi Sinar X	6
II.3. Momen Dipol Magnet	7
II.4. Efek Zeeman	11
II.5. Spektroskopi Resonansi Spin Elektron	15
II.6. Faktor $g$	19
II.7. Interaksi sangat halus	20
<b>Bab III. METODE PENELITIAN</b>	
III.1. Tempat dan Waktu penelitian	24
III.2. Alur Penelitian	24

III.3. Persiapan sampel	25
III.4. Proses pencampuran	26
a. Persiapan Awal	26
b. <i>High Energy Milling</i>	27
III.5. Perlakuan Panas	28
III.6. Studi XRD	28
III.7. Studi ESR	29
Bab IV. HASIL DAN ANALISA	
IV.1. Hasil Penelitian XRD	30
IV.2. Interpretasi dan Pembahasan Hasil XRD	39
IV.3. Hasil Penelitian ESR	44
IV.4. Interpretasi dan Pembahasan Hasil ESR	51
Bab V. KESIMPULAN DAN SARAN	
V.1. Kesimpulan	57
V.2. Saran	58
DAFTAR ACUAN	
LAMPIRAN	

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Difraksi sinar X	6
Gambar 2.2	Dua muatan sama besar tapi berlawanan tanda yang berada di dalam pengaruh medan magnet	8
Gambar 2.3	Elektron berotasi menghasilkan momen dipol magnet dan momentum angular	9
Gambar 2.4	Presisi momen dipol $\vec{\mu}_m$ di dalam pengaruh medan magnet $\vec{B}$	10
Gambar 2.5	Efek Zeeman untuk $l = 1$	11
Gambar 2.6	Efek Zeeman untuk kasus spin	12
Gambar 2.7	Interaksi spin-orbital	13
Gambar 2.8	Pemisahan level energi pada efek Zeeman untuk momentum orbital total	14
Gambar 2.9	Susunan spektrometer ESR	16
Gambar 2.10	Contoh spektrum ESR dari anion radikal benzena dalam larutan fluida.	17
Gambar 2.11	Sinyal ESR merupakan turunan pertama dari absorpsi	17
Gambar 2.12	Interaksi sangat halus antara elektron dan spin inti $\frac{1}{2}$	21
Gambar 2.13	Struktur sangat halus dari radikal yang mengandung satu inti $^{14}\text{N}$ dan dua proton ekuivalen	23
Gambar 3.1	Diagram Alur Pembuatan $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ dengan penggerusan	24
Gambar 3.2	Perlengkapan preparasi sampel: <i>Vial</i> , alkohol, dan <i>ball mill</i> (Kiri) <i>High Energy Milling</i> (kanan).	27
Gambar 4.1	Pola difraksi sinar X pada $\text{La}_2\text{O}_3$	30
Gambar 4.2	Pola difraksi sinar X pada $\text{La}_2\text{O}_3$ referensi	31
Gambar 4.3	Pola difraksi sinar X pada $\text{MgO}$	31
Gambar 4.4	Pola difraksi sinar X pada $\text{MgO}$ referensi	32

Gambar 4.5	Perbandingan pola difraksi sinar X pada $\text{MnO}_2$	32
Gambar 4.6	Pola difraksi sinar X pada $\text{MnO}_2$ referensi	33
Gambar 4.7	Pola difraksi sinar X campuran $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ dan $\text{MnO}_2$ setelah proses <i>milling</i> pertama selama 8 jam (sebelum dipanaskan 1300C)	34
Gambar 4.8	Pola difraksi sinar X untuk $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$ setelah pemanasan pertama sebesar 1300C selama 6 jam (setelah proses <i>milling</i> pertama 8 jam)	34
Gambar 4.9	Pola difraksi sinar X untuk $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$ setelah proses <i>milling</i> kedua selama 8 jam (sebelum dipanaskan 1100C)	34
Gambar 4.10	Pola difraksi sinar X untuk $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$ setelah pemanasan pertama sebesar 1100C selama 24 jam (setelah proses <i>milling</i> kedua 8 jam)	35
Gambar 4.11	Proses pembentukan fasa $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$ dengan waktu <i>milling</i> 8 jam	35
Gambar 4.12	Proses pembentukan fasa $\text{LaMnO}_3$ dengan waktu <i>milling</i> 10 jam	36
Gambar 4.13	Proses pembentukan fasa $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$ waktu <i>milling</i> 10 jam	36
Gambar 4.14	Proses pembentukan fasa $\text{LaMg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ waktu <i>milling</i> 10 jam	37
Gambar 4.15	Proses pembentukan fasa $\text{LaMnO}_3$ waktu <i>milling</i> 8 jam	37
Gambar 4.16	Proses pembentukan fasa $\text{LaMg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ waktu <i>milling</i> 8 jam	37
Gambar 4.17	Proses pembentukan fasa $\text{LaMnO}_3$ waktu <i>milling</i> 5 jam	38
Gambar 4.18	Proses pembentukan fasa $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,35}\text{O}_3$ waktu <i>milling</i> 5 jam	38
Gambar 4.19	Proses pembentukan fasa $\text{LaMg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ waktu <i>milling</i> 5 jam	38
Gambar 4.20	Perbandingan Pola Difraksi pada Proses Pertama (Penggerusan 8 jam yang Pertama) dan Proses Kedua (Pemanasan 1300C)	40
Gambar 4.21	Perbandingan Pola Difraksi pada Proses Kedua (Pemanasan 1300C) dan Proses Ketiga (Penggerusan 8 jam yang Kedua): (a) Sudut $20^\circ - 100^\circ$ , (b) Sudut $30^\circ - 50^\circ$ .	40
Gambar 4.22	Perbandingan Pola Difraksi: (a) Proses Keempat dan Ketiga, (b) Proses Keempat dan Kedua	42

Gambar 4.23	(a) Pengaruh lama waktu <i>milling</i> terhadap ukuran butir $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , (b) Pengaruh konsentrasi pendopingan terhadap ukuran butir $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$	43
Gambar 4.24	Perbandingan Pola Difraksi $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ waktu penggerusan 8 jam. (a) Perbesaran pada sudut $2\theta \approx 38^\circ$ , terjadi <i>splitting</i> pada $x = 0$ dan $x = 0,5$ . (b) Perbesaran pada sudut $2\theta \approx 47,4^\circ$ , puncak pada $x = 0$ menghilang	44
Gambar 4.25	Sinyal ESR $\text{La}_2\text{O}_3$ pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT	45
Gambar 4.26	Sinyal ESR $\text{MgO}$ pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT	45
Gambar 4.27	Sinyal ESR $\text{MnO}_2$ pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT ( <i>centre field 300 mT</i> )	46
Gambar 4.28	Sinyal ESR $\text{LaMnO}_3$ variasi waktu penggerusan 5, 8 dan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT ( <i>centre field 300 mT</i> )	46
Gambar 4.29	Sinyal ESR $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$ variasi waktu penggerusan 5, 8 dan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT	47
Gambar 4.30	<i>Zooming</i> (dengan <i>gain</i> 79x) sinyal ESR $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$ variasi waktu penggerusan 5, 8 dan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT	47
Gambar 4.31	Sinyal ESR $\text{LaMg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ variasi waktu penggerusan 5, 8 dan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT ( <i>centre field 300 mT</i> )	48
Gambar 4.32	<i>Zooming</i> (dengan <i>gain</i> 25x) sinyal ESR $\text{LaMg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ variasi waktu penggerusan 5, 8 dan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT	48
Gambar 4.33	Sinyal ESR $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ variasi $x = 0; 0,35$ dan $0,5$ dengan waktu penggerusan 5 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT	49
Gambar 4.34	Sinyal ESR $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ variasi $x = 0; 0,35$ dan $0,5$ dengan waktu penggerusan 8 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT	49

Gambar 4.35	Sinyal ESR $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ variasi $x = 0; 0,35$ dan $0,5$ dengan waktu penggerusan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT	50
Gambar 4.36	Pengaruh Konsentrasi Pendopingan terhadap Faktor $g$ dan $\Delta H_{pp}$	54
Gambar 4.37	Pengaruh Konsentrasi Pendopingan terhadap Intensitas Relatif	55
Gambar 4.38	Pengaruh Waktu Penggerusan terhadap Faktor $g$ dan $\Delta H_{pp}$	56
Gambar 4.39	Pengaruh Waktu Penggerusan terhadap Intensitas Relatif	56



## DAFTAR TABEL

Tabel 3.1	Tabel bahan-bahan dasar penyusun $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$	25
Tabel 3.2	Komposisi bahan-bahan dasar penyusun $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$	26
Tabel 3.3	Spesifikasi perlakuan ESR dengan <i>power</i> 1 mW, <i>time constant</i> 0,03 s	29
Tabel 4.1	Hasil penghitungan ukuran grain sampel pada sudut $2\theta \approx 38^\circ$	41
Tabel 4.2	Hasil penghitungan ukuran grain sampel pada sudut $2\theta \approx 54,7^\circ$	42
Tabel 4.3	Pengolahan data ESR untuk memperoleh nilai <i>g</i> dan konsentrasi momen magnet	51

# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1 Latar Belakang

Manganat tanah jarang dengan rumus umum  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}$  = trivalent rare earth,  $\text{A}$  = divalent alkaline earth) memiliki karakteristik yang menarik, yaitu magnetoresistansi. Fenomena magnetoresistansi adalah sebuah gejala yang menggambarkan terjadinya perubahan resistansi (hambatan listrik) pada suatu bahan bila diberikan medan magnet luar. Resistansi ini bisa diatur dengan mengatur konsentrasi kation dan medan magnet luarnya [1].

Efek magnetoresistansi ini pertama kali ditemukan oleh William Thomson pada tahun 1857, tetapi medan magnet yang digunakan hanya mampu mempengaruhi hambatan listrik tidak lebih dari 5%. Sekarang penelitian tentang material Manganat ini berkembang dengan ditemukannya efek *giant magnetoresistance* (1998), *collosal magnetoresistance* (1993) dan *tunneling magnetoresistance* [2]. Sifat magnetik ini digunakan pada aplikasi sensor biomagnetik, sensor magnet, *magnetic head* untuk *hardisk*, dan *data storage* [3].

Penelitian telah dilakukan Joly et al. (2001) [4] dan Blasco et al. (2004) [5] tentang pembuatan material  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  yang melaporkan bahwa untuk senyawa ini pendopongan Mg kepada  $\text{LaMnO}_3$  tidak mensubstitusi La, melainkan mensubstitusi Mn. Hal ini mengoreksi penelitian sebelumnya yang dilakukan Zhao et al. (2000) yang mengatakan sebaliknya [5]. Blasco et al. juga melaporkan sifat magnet paduan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  adalah paramagnetik pada suhu ruang [6].

Munculnya sifat magnetik pada  $\text{LaMnO}_3$  adalah pada atom Mn. Pada atom Mn ini, ternyata terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, diperoleh bahwa pada  $\text{MnO}_2$ , atom Mn memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$  akan tetapi setelah bercampur dengan  $\text{La}_2\text{O}_3$  terjadi perubahan sebagian ion Mn dari  $\text{Mn}^{4+}$  menjadi  $\text{Mn}^{3+}$ [7]. Sedangkan pada  $\text{CaMnO}_3$  tidak terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, yaitu pada  $\text{MnO}_2$  memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$  dan setelah bercampur dengan  $\text{CaCO}_3$



dengan terbentuk fasa baru  $\text{CaMnO}_3$ , tetap memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$  [8]. Peristiwa *charge ordered* ion Mn ini akan mempengaruhi struktur magnetik atom Mn pada  $\text{CaMnO}_3$  dan  $\text{LaMnO}_3$ . Pada penelitian lain yang dilakukan Anthony Arulraj menjelaskan bahwa struktur  $\text{LaMnO}_3$  menunjukkan kemunculan ion  $\text{Mn}^{4+}$  karena adanya kekosongan La dan Mn *sites* yang disebabkan oleh kelebihan unsur oksigen tidak dapat diakomodasi dalam stuktur *perovskite* [9].

Penelitian yang akan dilakukan adalah mensintesis senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dengan berbagai variasi waktu penggerusan dan konsentrasi pendopingan Mg, kemudian spin elektronnya akan dipelajari. Struktur kristal dan perubahan fasa akan diamati menggunakan spektroskopi XRD. Sedangkan sifat magnet dan spin elektronnya akan dikarakterisasi menggunakan spektroskopi ESR.

## I.2 Batasan Masalah

Penulis membatasi permasalahan dengan parameter-parameter yang berdekatan langsung dengan tujuan penelitian, antara lain:

- Studi XRD yang dilakukan adalah membandingkan sinyal XRD bahan dasar dan sampel hasil perlakuan pada temperatur ruang untuk mengetahui apakah terjadi perubahan fasa pembentukan. Kemudian menganalisa sinyal XRD terhadap variasi waktu penggerusan dan konsentrasi pendopingan.
- Studi ESR yang dilakukan adalah menyelidiki fenomena kemagnetan bahan dasar dan sampel hasil perlakuan pada temperatur ruang serta mengetahui bahan dasar mana yang paling dominan mempengaruhi fenomena kemagnetan sampel hasil perlakuan. Kemudian mengkarakterisasi sampel terhadap variasi waktu penggerusan dan konsentrasi pendopingan.

## I.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. Mempelajari perubahan fasa pembentukan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ .

2. Mempelajari karakteristik  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  terhadap pengaruh variasi waktu penggerusan dan konsentrasi pendopingan Mg ditinjau dari ukuran butirnya.
3. Menyelidiki fenomena kemagnetan pada  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ .
4. Mengetahui bahan dasar mana yang paling dominan mempengaruhi fenomena kemagnetan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ .
5. Mempelajari karakteristik  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  terhadap pengaruh variasi waktu penggerusan dan konsentrasi pendopingan ditinjau dari nilai  $g$ ,  $\Delta H_{pp}$  dan  $I_{\text{relatif}}$  pada temperatur ruang.

#### **I.4 Sistematika Penulisan.**

Penulisan skripsi ini dibagi dalam 5 bab dengan perincian sebagai berikut:

##### **Bab I. Pendahuluan**

Dalam bab ini dijelaskan secara singkat mengenai latar belakang, tujuan, batasan masalah dan sistematika penulisan.

##### **Bab II. Tinjauan Literatur**

Dalam bab ini dijelaskan tentang beberapa penelitian sebelumnya, difraksi sinar X, kondisi resonansi magnetik dan bentuk kurva ESR.

##### **Bab III. Metodologi Penelitian**

Dalam bab ini dijelaskan tentang alur penelitian, proses pencampuran bahan, perlakuan panas dan pengambilan data dengan XRD dan ESR.

##### **Bab IV. Hasil dan Pembahasan**

Dalam bab ini dijelaskan mengenai hasil pengukuran spektroskopi bahan dasar dan sampel setelah mendapat perlakuan, pengolahan data dan pembahasan.

##### **Bab V. Kesimpulan dan saran.**

Kesimpulan dan saran merangkum kegiatan penelitian secara keseluruhan yang mengacu pada tujuan awal penelitian.

## BAB II

### TINJAUAN LITERATUR

#### II.1 Penelitian Manganat Tanah Jarang (*Rare Earth Manganat*)

Perkembangan penelitian sampel manganat tanah jarang berkembang sangat pesat. Manganat tanah jarang dengan rumus umum  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}$  = trivalent rare earth,  $\text{A}$  = divalent alkaline earth) memiliki karakteristik yang menarik, yaitu magnetoresistansi. IBM mengaplikasikan magnetoresistansi sebagai *read head* dalam *disk drive* pada komputer. Bahkan suatu perusahaan Non Volatile Electronics Inc. mengembangkan *Random Access Memories* yang berdasarkan pada magnetoresistansi yaitu *Magnetic Random Acces Memories* (MRAM). Bahkan telah teramati karakteristik yang unik, yaitu ditemukan Giant Magnetoresistance dan Colossal Magnetoresistance [10].

*Perovskite* merupakan material alami dengan formula umum  $\text{ABX}_3$ . Nama *perovskite* berasal dari seorang berkebangsaan Rusia yang bernama Count Perovski [11]. Material perovskite diantaranya adalah  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ , dan lain-lain. Oksida *perovskite* berasal dari tanah jarang dengan unsur transisi 3d dan dalam perkembangannya material ini dapat digunakan sebagai elektroda, katalis, membran, dan lain-lain. Lanthanum Manganate ( $\text{LaMnO}_3$ ) dalam perkembangannya telah menarik perhatian untuk dipelajari dan diteliti bahan ini karena ternyata memiliki sifat magnetik dan listrik yang beragam.

Berdasarkan Elemans et. al.[12], material perovskite  $\text{LaMnO}_3$  memiliki sistem kristal orthorombik dengan space group  $\text{Pnma}$  yang memiliki  $Z = 4$  ( $Z$  adalah jumlah unit formula dalam sel unit), dan parameter kisinya  $a = 5.7046 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.7049 \text{ \AA}$  dan  $c = 5.5353 \text{ \AA}$ . Menurut penelitian Blasco et al. sifat magnet paduan  $\text{LaMnO}_3$  adalah paramagnetik pada suhu ruang [5]. Penelitian lain yang dilakukan Z. Popovic et. al.,  $\text{LaMnO}_3$  merupakan bahan isolator antiferomagnetik dengan temperatur *Neel* ( $T_N$ ) 140 K [13].

Zhao et. al (2000) menyatakan telah berhasil mensintesis  $\text{La}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$  dengan metode konvensional pembuatan keramik. Dalam laporannya, Zhao menambahkan kemungkinan terbentuknya sistem ferromagnetik untuk  $\text{La}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$  [6]. Namun, penelitian setelahnya menyimpulkan hal yang berbeda. Penelitian yang dilakukan Joly et al. (2001) dan Blasco et al. (2004) [4-5] yang mengatakan bahwa sesungguhnya Mg tidak bisa mensubstitusi La. Joly meneliti bahwa pola difraksi sinar X untuk  $\text{La}_{0.95}\text{MgMnO}_3$  dan  $\text{La}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$  adalah sama, yang mengindikasikan bahwa tidak mungkin untuk memastikan komposisi bahan yang disubstitusi Mg hanya dari pola difraksi sinar X-nya saja. Joly juga melaporkan bahwa adanya kemungkinan bahwa Mg tidak bisa mensubstitusi La karena radius ion  $\text{Mg}^{2+}$  yang lebih kecil daripada  $\text{Mn}^{2+}$ . Blasco juga menguatkan pendapat Joly bahwa Mg tidak bisa mensubstitusi La karena beberapa alasan yaitu radius  $\text{Mg}^{2+}$  terlalu kecil untuk sel perovskite, tidak ditemukannya *single phase* pada sample yang diuji dan analisis Rietveld dengan jelas menunjukkan Mg tidak dapat memasuki La-site. Dengan demikian, Blasco membuktikan bahwa pendopongan Mg pada  $\text{LaMnO}_3$  tidak menghasilkan  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$  tetapi menghasilkan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ .

Berdasarkan penelitian JJ. Neumeier et.al., munculnya sifat magnetik pada  $\text{LaMnO}_3$  adalah pada atom Mn. Pada atom Mn ini, ternyata terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, diperoleh bahwa pada  $\text{MnO}_2$ , atom Mn memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$  akan tetapi setelah bercampur dengan  $\text{La}_2\text{O}_3$  terjadi perubahan sebagian ion Mn dari  $\text{Mn}^{4+}$  menjadi  $\text{Mn}^{3+}$ [7]. Sedangkan pada  $\text{CaMnO}_3$  tidak terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, yaitu pada  $\text{MnO}_2$  memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$  dan setelah bercampur dengan  $\text{CaCO}_3$  dengan terbentuk fasa baru  $\text{CaMnO}_3$ , tetap memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$ [8]. Peristiwa *charge ordered* ion Mn ini akan mempengaruhi struktur magnetik atom Mn pada  $\text{CaMnO}_3$  dan  $\text{LaMnO}_3$ .

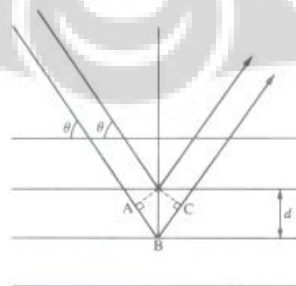
Pada penelitian lain yang dilakukan Anthony Arulraj menjelaskan bahwa struktur  $\text{LaMnO}_3$  menunjukkan kemunculan ion  $\text{Mn}^{4+}$  karena adanya kekosongan La dan Mn sites yang disebabkan oleh kelebihan unsur oksigen tidak dapat diakomodasi dalam stuktur *perovskite* [9]. Berubahnya sebagian ion Mn dari  $\text{Mn}^{4+}$  menjadi  $\text{Mn}^{3+}$  disebabkan karena berubahnya sebagian  $\text{MnO}_2$  (yang memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$ ) menjadi

$\text{Mn}_2\text{O}_3$  (yang memiliki ion  $\text{Mn}^{3+}$ ) pada suhu  $650^\circ\text{C}$  ( $=923^\circ\text{K}$ ) sebagaimana penelitian yang dilakukan oleh Qiwu Zhang dan Fumio Satio [14].

## II.2 Difraksi Sinar X

Sinar X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 100 pm—dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron energi tinggi. Elektron itu mengalami perlambatan saat masuk ke dalam logam dan menghasilkan radiasi dengan jarak panjang gelombang kontinu yang disebut *Bremsstrahlung* (*Bremsse* berasal dari bahasa Jerman yang berarti rem, *strahlung* berarti sinar). Pada perlambatan itu, tertumpuk beberapa puncak tajam berintensitas tinggi. Puncak ini berasal dari interaksi antara elektron datang dengan elektron pada kulit dalam atom logam. Tumbukan itu mengeluarkan sebuah elektron, dan elektron dengan energi lebih tinggi masuk ke tempat kosong, dengan memancarkan kelebihan energinya sebagai foton sinar X [15].

Pada tahun 1913, tidak lama setelah sinar X ditemukan oleh Wilhelm Rontgen, Max van Laue berpendapat bahwa sinar X dapat didifraksikan melalui sebuah kristal, karena panjang gelombangnya hampir sama dengan jarak bidang kisi. Pendapat Laue diperkuat oleh Walter Frenndrich dan Paul Knipping, dan sejak saat itu penelitian sinar X berkembang. Pendekatan paling awal pada analisa pola difraksi yang dihasilkan oleh kristal, dengan menganggap bidang kisi sebagai cermin dan kristal sebagai tumpukan bidang kisi dengan jarak pemisahan bidang  $d$  (Gambar 2.1)



Gambar 2.1 Difraksi sinar X

Model ini mempermudah perhitungan sudut, yang harus dibuat antar kristal dengan berkas sinar X yang datang, agar terjadi interferensi konstruktif. Model ini juga menghasilkan pantulan untuk menyatakan titik kuat yang berasal dari interferensi konstruktif. Selisih panjang perjalanan antara kedua sinar pada gambar di atas adalah:

$$AB + BC = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

dengan  $\theta$  merupakan sudut pemantul. Pada banyak sudut pemantul selisih panjang perjalanan bukanlah kelipatan bilangan bulat dari panjang gelombang, sehingga gelombangnya berinterferensi destruktif. Akan tetapi, jika selisih panjang jalan merupakan kelipatan bilangan bulat dari panjang gelombang ( $AB + BC = n\lambda$ ), maka gelombang yang dipantulkan sefase dan berinterferensi konstruktif [15]. Jadi, pantulan yang terang akan diamati, jika sudut pemantulan memenuhi hukum Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

dengan  $n$  = kelipatan bilangan bulat. Dalam perhitungan modern, biasanya  $n$  dimasukkan ke dalam  $d$ , dan hukum Bragg dituliskan sebagai:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

dan menganggap pantulan orde ke- $n$  berasal dari bidang ( $nh$ ,  $nk$ ,  $nl$ ).

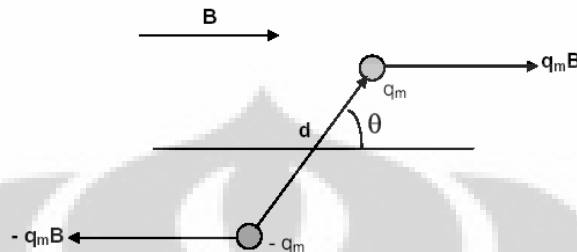
Penggunaan utama hukum Bragg adalah menentukan jarak antar bidang dalam kisi. Setelah sudut  $\theta$  pada sebuah pantulan ditentukan maka  $d$  dapat langsung dihitung. Semakin banyak celah yang ada maka semakin banyak gelombang berinterferensi konstruktif yang terbentuk atau dengan perkataan lain, intensitas gelombang yang terdeteksi akan semakin tinggi.

### II.3 Momen Dipol Magnet

Momen dipol magnetik dapat ditimbulkan karena adanya muatan yang berputar. Misalkan ada 2 muatan magnetik yang memiliki nilai yang sama besar tetapi berlawanan tanda,  $q_m$  dan  $-q_m$ . Kedua muatan ini menghasilkan momen dipol magnetik yang dapat dirumuskan dengan:

$$\vec{\mu}_m = q_m \vec{d} \quad (2.4)$$

dengan  $\vec{d}$  adalah vektor yang menghubungkan muatan positif dan negatif.



Gambar 2.2

Dua muatan sama besar tapi berlawanan tanda yang berada di dalam pengaruh medan magnet

Bila dipol magnetik ini diberikan medan magnet luar dengan induksi  $\vec{B}$ , maka masing-masing muatan akan mengalami gaya magnetik sebesar:

$$\vec{F} = q_m \vec{B} \quad (2.5)$$

maka dipol tersebut (yang memiliki dua muatan yang berbeda) akan terkopel dengan torsi:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_m \times \vec{B} \quad (2.6)$$

Kemudian torsi ini akan memutar dipol dan menyejajarkannya dengan medan magnet luar. Karena torsi ini pula dipol akan memiliki energi potensial sebesar:

$$V = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B} = -\mu_m B \cos \theta \quad (2.7)$$

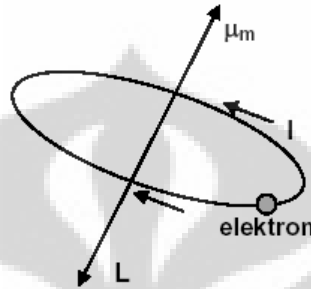
dengan  $\theta$  merupakan sudut yang dibentuk antara medan magnet dan arah dipol [16].

Telah kita ketahui sifat magnetik suatu material ditentukan oleh rotasi muatan listrik. Loop arus ini bertindak sebagai momen dipol magnet:

$$\vec{\mu}_m = I \vec{A} \quad (2.8)$$

Dimana  $\vec{I}$  adalah arus dan  $\vec{A}$  adalah luasan loop.

Arah momen dipol magnet  $\vec{\mu}_m$  yang merupakan vektor adalah normal terhadap bidang loop sedangkan arah arus berlawanan jarum jam bila dilihat dari pengamat yang berada di sepanjang arah  $\vec{\mu}_m$  seperti gambar di bawah ini:



Gambar 2.3

Elektron berotasi menghasilkan momen dipol magnet dan momentum angular

Loop arus dalam sebuah atom dihasilkan dari elektron yang berotasi. Kemudian kita dapat menemukan hubungan antara momen dipol magnet  $\vec{\mu}_m$  dengan momentum angular  $\vec{L}$ . Dengan  $I = e(\omega/2\pi)$ ,  $A = \pi r^2$ ,  $L = mr^2\omega$ , dimana  $\omega$  adalah kecepatan angular dan dengan bantuan persamaan (2.8) akan diperoleh:

$$\vec{\mu}_m = \left( -\frac{e}{2m} \right) \vec{L} \quad (2.9)$$

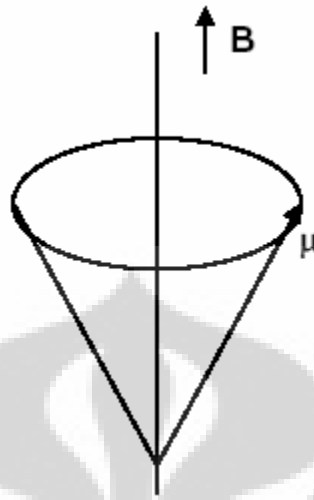
Tanda negatif menandakan  $\vec{\mu}_m$  berlawanan arah dengan  $\vec{L}$ . Koefisien  $-e/2m$  yang merupakan perbandingan  $\vec{\mu}_m$  dengan  $\vec{L}$  disebut rasio giromagnetik.

Selain rotasi orbital, elektron juga berotasi di sumbunya, gerakan ini disebut dengan spin. Maka terdapat momen magnetik yang berhubungan dengan spin dan momen ini berkaitan dengan momentum angular spin  $\vec{S}$ . Relasi ini dituliskan dengan:

$$\vec{\mu}_m = \left( -\frac{e}{m} \right) \vec{S} \quad (2.10)$$

yang menunjukkan bahwa rasio giromagnetik spin  $-e/m$  adalah dua kali lipat dari nilai rasio giromagnetik untuk gerak orbital.





Presisi momen dipol  $\mu_m$  di dalam pengaruh medan magnet  $\vec{B}$

Persamaan gerak dipol dalam medan magnet dapat dirumuskan:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau} \quad (2.11)$$

dengan  $\vec{\tau}$  adalah torsi. Bila kita substitusi  $\vec{\tau}$  dari persamaan (2.6) dan  $\vec{L}$  dari persamaan (2.9), kita akan memperoleh:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\left(\frac{e}{2m}\right)\vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.12)$$

Hubungan ini menunjukkan gerak presisi dengan frekuensi:

$$\vec{\omega} = \frac{e\vec{B}}{2m} \quad (2.13)$$

Frekuensi ini dikenal dengan frekuensi Larmor. Dipol tersebut selalu berpresisi di sekitar arah medan magnet dan selalu mempertahankan sudut yang sama tanpa pernah mendekati arah medan magnet. Dalam teori, presisi Larmor tidak pernah mengalami penyearahan. Tetapi secara praktik, selama berpresisi juga mengalami tumbukan-tumbukan, yang menyebabkan dipol kehilangan energi secara bertahap. Dan bila ini terjadi, maka secara bertahap pula dipol mendekati arah medan magnet  $\vec{B}$  sampai akhirnya dipol akan tepat searah dengan medan magnet [16].

## II.4 Efek Zeeman

Dengan mensubstitusi persamaan (2.9) ke persamaan (2.7), energi potensial dipol dapat ditulis sebagai berikut:

$$E = +\frac{e}{2m} L_z B \quad (2.14)$$

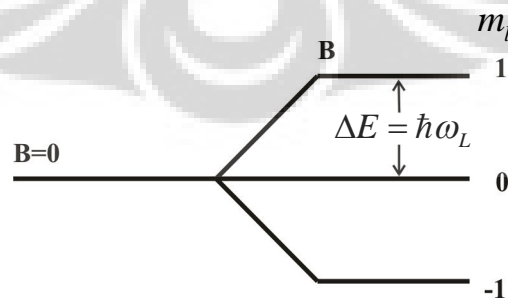
Kita ambil arah  $\vec{B}$  searah dengan sumbu z dan  $L_z$  adalah komponen z dari momentum angular. Dalam mekanika kuantum, komponen  $L_z$  terkuantisasi menurut persamaan  $L_z = m_l \hbar$ , dimana  $m_l$  adalah bilangan bulat antara  $-l, -l+1, \dots, l-1, l$  dan  $l$  dan  $l$  adalah bilangan kuantum orbital dari elektron. Maka persamaan (2.14) di atas dapat ditulis sebagai:

$$E = \left( \frac{e\hbar}{2m} \right) B m_l \quad (2.15)$$

Rasio  $\beta = (e\hbar / 2m)$  disebut dengan Bohr magneton, yang besarnya  $9,3 \times 10^{-24}$  J m<sup>2</sup>/Wb. Maka persamaan di atas dapat ditulis:

$$E = \beta B m_l \quad (2.16)$$

Bila momen dipol diletakkan di dalam pengaruh medan magnet maka secara mekanika kuantum akan terjadi pemecahan tingkat energi dari keadaan terdegenerasi menjadi  $2l+1$  level energi (di sini belum memperhatikan spin). Fenomena ini dikenal dengan efek Zeeman.



Gambar 2.5

Efek Zeeman untuk  $l = 1$

Interval antara dua level energi yang bersebelahan adalah sama yaitu:

$$\Delta E = \beta B \quad (2.17)$$

Dimana pada level yang terendah,  $m_l = -1$ , sesuai dengan orientasi momentum angular dimana  $\vec{L}$  berlawanan arah dengan  $\vec{B}$  dan karenanya  $\vec{\mu}$  sejajar dengan  $\vec{B}$ .

Demikian juga untuk level yang tertinggi,  $m_l = 1$ , sesuai dengan orientasi  $\vec{L}$  yang mana  $\vec{\mu}$  berlawanan arah dengan  $\vec{B}$  [16].

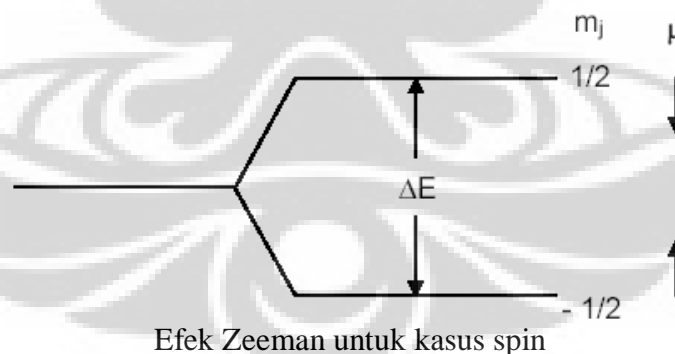
Kemudian untuk kasus yang lain, pada kasus spin (tanpa memperhatikan orbital), energi Zeeman ditentukan oleh rumus:

$$E = 2\beta B m \quad (2.18)$$

Faktor 2 muncul karena harga rasio giromagnetik spin dua kali rasio giromagnetik orbital. Karena harga  $S = \frac{1}{2}$ , maka harga  $m_s = -\frac{1}{2}$  dan  $\frac{1}{2}$ . Maka sesuai dengan pemecahan level energi, hanya akan terbentuk dua level energi. Perbedaan energi antara dua level tersebut adalah:

$$\Delta E = 2\beta B \quad (2.19)$$

yang harganya dua kali lipat dari harga orbitalnya.



Dan perlu diingat bahwa interval energi pemecahan level  $\Delta E = \beta B$  juga sebanding dengan  $\hbar\omega_L$ , dimana  $\omega_L$  adalah frekuensi Larmor. Demikian pula

dengan kasus spin, interval energi pemecahan level  $\Delta E = 2\beta B$  sebanding dengan  $\hbar\omega_L$  tetapi dengan harga frekuensi Larmor yang besarnya dua kali lipat dari orbital.

Untuk atom (terdiri dari banyak elektron) yang memiliki kedua jenis momentum angular orbital dan spin, maka perlu diperhatikan interaksi antara kedua momentum tersebut. Misalkan total momentum angular orbital dari atom dirumuskan dengan:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (2.20)$$

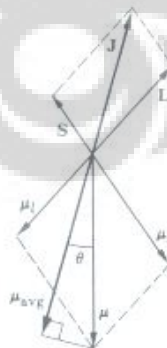
yang merupakan penjumlahan dari semua momentum orbital elektron. Demikian pula untuk momentum angular spinnya:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (2.21)$$

Sehingga momentum angular total  $\vec{J}$  dirumuskan dengan:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.22)$$

Momentum angular  $\vec{L}$  dan  $\vec{S}$  berinteraksi satu sama lain dan interaksinya ini disebut dengan interaksi spin-orbit (interaksi ini muncul karena adanya gaya Coulomb antara elektron dan proton dan interaksi antara sesama elektron). Karena interaksi ini, vektor  $\vec{L}$  dan  $\vec{S}$  tidak lagi konstan. Tetapi momentum angular total  $\vec{J}$  selalu konstan.



Gambar 2.7

Interaksi spin-orbital

Momen dipol orbital  $\vec{\mu}_L = -(e/2m)\vec{L}$  dan spin  $\vec{\mu}_S = -(e/m)\vec{S}$  juga berpresisi di sekitar  $\vec{J}$ . Perlu diperhatikan bahwa total momen dipol  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$  tidak kolinier dengan  $\vec{J}$ , tetapi agak miring ke arah spin karena momen dipol spin memiliki rasio girometrik yang lebih besar. Vektor total momen dipol  $\vec{\mu}$  ini membentuk sudut  $\theta$  dan juga berpresisi terhadap  $\vec{J}$ . Selanjutnya hanya komponen  $\vec{\mu}$  yang berada di sepanjang  $\vec{J}$  yang diperhatikan:

$$\vec{\mu}_{avg} = \vec{\mu} \cos \theta = g \left( -\frac{e}{2m} \right) \vec{J} \quad (2.23)$$

Selanjutnya  $\vec{\mu}_{avg}$  ini kita sebut dengan  $\vec{\mu}$  saja. Dan faktor  $g$  adalah faktor Lande yang nilainya tergantung dari orientasi momentum angular orbital dan spin, yang dirumuskan dengan:

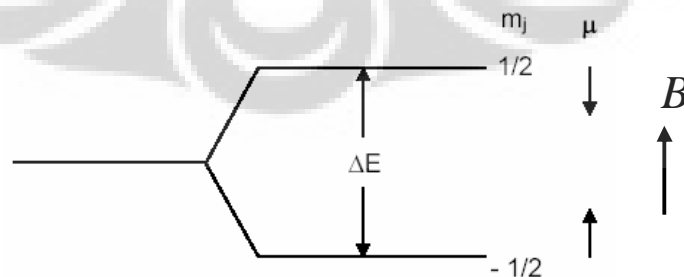
$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (2.24)$$

dengan faktor  $g$  adalah faktor Lande [16].

Bila medan magnet luar diberikan kepada atom, maka akan terjadi efek Zeeman sebagaimana yang telah dijelaskan sebelumnya. Energi Zeemannya adalah:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\beta B m_j \quad (2.25)$$

Bila momentum angular total  $\vec{J}$  adalah  $\frac{1}{2}$  maka nilai komponen  $m_j$  bisa  $= \frac{1}{2}$  atau  $-\frac{1}{2}$  yang menghasilkan pemisahan dua level energi.



Gambar 2.8

Pemisahan level energi pada efek Zeeman untuk momentum orbital total

Dan perbedaan antar dua level energi adalah:

$$\Delta E = g\beta B \quad (2.26)$$

Dimana pada level terendah,  $m_j = -\frac{1}{2}$ , momentum angular total sejajar dengan medan magnet luar. Sedangkan pada level atas, momentum angular total berlawanan arah dengan medan magnet luar.

## II.5 Spektroskopi Resonansi Spin Elektron

Elektron yang tidak berpasangan dapat memberikan keadaan spin yang memiliki energi yang berbeda bila diberikan medan magnet luar. Keadaan spin inilah yang dipelajari dalam spektroskopi resonansi spin elektron. Keberadaan elektron yang tidak berpasangan di dalam molekul atau ion dapat menghasilkan level energi karena interaksi momen magnet elektron dengan medan magnet luar yang diberikan. Elektron, sebagaimana dengan proton, memiliki nilai spin angular momentum  $\frac{1}{2}$ , dan momentum spin angular terkuantisasi sepanjang arah pemberian medan magnet luar bila komponen pada arah ini adalah  $+\frac{1}{2}[h/(2\pi)]$  atau  $-\frac{1}{2}[h/(2\pi)]$ . Momen magnet elektron, karena momentum spin angularnya, dirumuskan dengan  $(gS)\beta$ . Dengan  $g$  adalah faktor Lande sebagaimana yang telah dijelaskan sebelumnya. Nilai kuantum spin  $S$  adalah  $\frac{1}{2}$  dan  $\beta$  adalah konstanta magneton Bohr [15].

Perlu diketahui bahwa nilai magneton Bohr 2000 kali lipat lebih besar daripada magneton inti, maka momen magnet spin elektron pun sekitar 2000 kali lipat lebih besar dari momen magnet inti. Energi interaksi antara momen magnet elektron yang tidak berpasangan dengan medan magnet luar akan jauh lebih besar dari energi interaksi antara momen magnet inti dengan medan magnet luar [17].

Perbedaan level energi antar keadaan spin elektron, misalkan dengan pemberian medan magnet luar yang relatif rendah 0,30 T (3000 G), dapat dihitung dengan rumus (2.26):

$$\Delta E = g\beta B$$

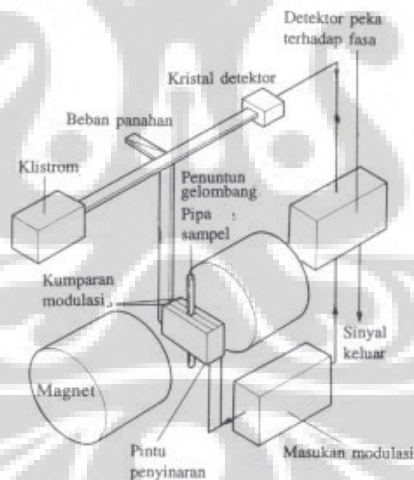
Dan karena  $\Delta E$  sebanding dengan  $h\nu$  maka

$$h\nu = g\beta B = 2(9.2741 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1})(0.30 \text{ T})$$

$$h\nu = 5.6 \times 10^{-24} \text{ J}$$

Dapat dilihat dengan pemberian gelombang elektromagnetik dengan frekuensi  $(5.56 \times 10^{-24} \text{ J}) / (6.6262 \times 10^{-34} \text{ Js}) = 0.84 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  atau panjang gelombang 35 mm (=3,5 cm), dapat menstimulasi transisi spin elektron antar level keadaan spin yang berada dalam medan magnet ini. Panjang gelombang elektromagnetik semacam itu berada dalam daerah panjang gelombang mikro [18].

Spektrometer ESR terdiri dari sebuah sumber gelombang mikro (klistron), rongga tempat sampel dimasukkan dalam wadah kaca atau kuarsa, detektor gelombang mikro, dan elektromagnet dengan medan yang dapat diubah-ubah dalam daerah sekitar 0,3 T. Susunan spektrometer ESR ditunjukkan pada gambar di bawah ini.

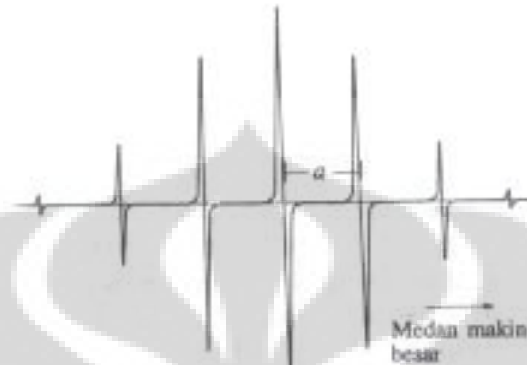


Gambar 2.9

Susunan spektrometer ESR. Medan magnet yang umum sebesar 0,3 T, memerlukan gelombang mikro 8,4 GHz (3,5 cm) untuk resonansi.

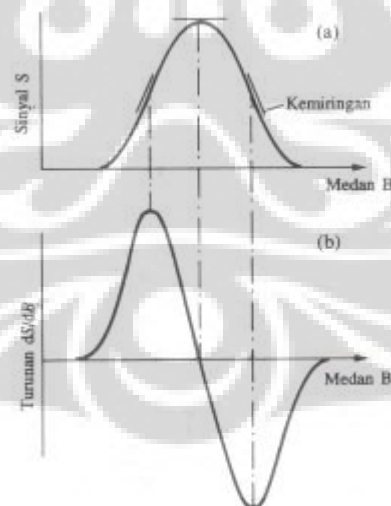
Spektrum ESR diperoleh dengan memonitor absorpsi gelombang mikro, saat medannya diubah. Spektrum yang khas (dari anion-radikal benzena,  $\text{C}_6\text{H}_6^-$ )

ditunjukkan dalam gambar 2.10. Penampikan spektrum yang khas ini merupakan turunan pertama dari absorpsi (Gambar 2.11).



Gambar 2.10

Spektrum ESR dari anion radikal benzena dalam larutan fluida,  $a$  merupakan pemisahan hiper-halus dari spektrum itu dan pusat spektrum ditentukan dengan nilai- $g$  radikal.



Gambar 2.11

Jika digunakan deteksi peka fase, maka sinyal itu merupakan turunan pertama dari absorpsi itu. (a) Absorpsi (b) Sinyal ESR, kemiringan sinyal absorpsi pada setiap titik.



Molekul-molekul sampel ESR harus mempunyai spin tidak berpasangan supaya menghasilkan sinyal. Seterusnya ESR digunakan untuk mempelajari radikal-radikal yang terbentuk pada reaksi kimia (atau oleh radiasi), logam-logam  $d$  dan molekul-molekul dalam bentuk triplet (misalnya fosforescens). Molekul-molekul spin berpasangan bersifat tidak sensitif normal. Contohnya mungkin benda gas, cairan atau padatan. Namun untuk sekedar diketahui, rotasi bebas dari molekul-molekul dalam fase gas memberikan kerumitan yang tinggi [15].

Untuk ikatan elektron di dalam suatu atom atau molekul, fenomena ESR mungkin tidak akan teramati sama sekali, karena elektron berpasangan dalam orbital atom atau molekul sehingga menghasilkan total momen magnet spin yang sama dengan nol, dan material seperti ini disebut dengan diamagnetisme. Bila suatu atom atau molekul memiliki jumlah elektron yang ganjil, maka elektron-elektron tidak akan berpasangan seluruhnya, dan material seperti ini disebut dengan paramagnetisme [19]. Dalam kasus ini sinyal ESR baru dapat diamati.

Pada sinyal ESR, interaksi dipolar memberikan kontribusi pelebaran kurva, sebagaimana yang dijelaskan Van Vleck [20]. Interaksi ini sangat tergantung pada ruang (jarak antara tetangga terdekat) dan orientasi dari momen dipol magnetik. Selain itu, menurut Van Vleck interaksi pertukaran memberikan kontribusi penyempitan kurva [20].

Dalam eksperimen yang sebenarnya, kita tidak hanya mempertimbangkan satu elektron saja sebagaimana yang dibahas sebelumnya, tetapi akan mengamati sampel makroskopik yang berarti ansambel statistik dari momen magnet. Oleh karena itu, perlu dipertimbangkan populasi relatif elektron dalam level energi  $N_+$  dan  $N_-$ , yang menurut persamaan distribusi Boltzman sebagai berikut:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

Dimana  $\Delta E = E_+ - E_-$ ,  $k_B$  adalah konstanta Boltzman dan  $T$  adalah temperatur absolut. Karena ESR berkaitan dengan absorpsi, maka populasi elektron pada level energi yang lebih rendah haruslah lebih besar dari level energi yang lebih tinggi.

Dengan perkataan lain perbedaan populasi elektron antar level harus dibuat sebesar mungkin, yaitu dengan menurunkan temperatur ruang.

Intensitas dan bentuk kurva dapat menentukan intensitas relatif dari garis yang berbeda dalam spektrum. Prosedur yang sangat akurat dalam menentukan intensitas adalah dengan mengintegrasikan kurva absorpsi. Dan pendekatan intensitas relatif dari kurva dapat diekspresikan dengan

$$I = Y'_{\max} (\Delta H_{pp})^2 \quad (2.28)$$

dengan I adalah intensitas ion radikal,  $2Y'_{\max}$  adalah jarak antara tinggi puncak dan  $\Delta H_{pp}$  adalah lebar antara puncak [21]. Dengan terlebih dahulu membagi  $2Y'_{\max}$  dengan penguatan spektrometer ESR dan massa partikel untuk standarisasi.

## II.6 Faktor g

Faktor g dalam persamaan resonansi yang sederhana dapat diturunkan dari persamaan 2.26:

$$g = \frac{h\nu}{\beta B}$$

Dengan  $\beta = (e\hbar / 2m)$  adalah magneton Bohr yang nilainya mendekati  $9.2740 \times 10^{-24}$  J/T,  $\nu$  merupakan frekuensi gelombang elektromagnetik dan B adalah medan magnet luar [15].

Misalnya untuk radikal metil, pusat spektrum ESR-nya terjadi pada 329,4 mT dalam spektrometer yang beroperasi pada 9,233 GHz. Maka faktor-g nya adalah

$$g = \frac{h\nu}{\beta B} = \frac{(6.6262 \times 10^{-34} \text{ Js})(9.233 \times 10^9 \text{ Hz})}{(9.2740 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1})(329.4 \text{ mT})} = 2.0026$$

Parameter g untuk elektron bebas,  $g_e$ , memiliki nilai yang mendekati dua:  $g_e = 2,0023193$ . Perlu diketahui banyak radikal organik mempunyai faktor g mendekati 2,0026; radikal anorganik mempunyai faktor g yang khas dalam interval 1,9 sampai

dengan 2,1; sedangkan logam d mempunyai faktor  $g$  dalam deviasi yang lebih lebar (0 s.d. 4). Penyimpangan  $g$  dari  $g_e = 2,0023$  bergantung pada kemampuan medan yang diberikan untuk menginduksikan arus elektron lokal dalam radikal itu. Jadi, nilai  $g$  memberikan beberapa informasi tentang struktur elektronik [18]. Walaupun demikian, dalam banyak radikal, nilai  $g$  ini hanya sedikit berbeda dari  $g_e$  (misalnya 2.003 untuk H; 1.999 untuk  $\text{NO}_2$ ). Karena itu, kegunaan utamanya dalam penerapan kimia adalah untuk membantu pengendalian radikal yang terdapat dalam sampel. Bila elektron tidak hanya memiliki momentum angular spin  $S$  tetapi juga memiliki momentum angular orbital  $L$ , maka nilai faktor- $g$  (faktor Lande) sesuai dengan persamaan (2.24).

## II.7 Interaksi sangat halus

Segi terpenting spektra ESR adalah interaksi sangat halus, yaitu pemisahan garis resonansi individual menjadi komponennya (sub level). Sumber pemisahan ini adalah medan magnet yang timbul dari momen magnet inti didalam radikal. Dengan perkataan lain, interaksi sangat halus merupakan interaksi antara momen magnet elektron dengan momen magnet inti. Inti itu sendiri, berkaitan dengan sistem spin elektron, memiliki momen magnet  $I$  yang juga memiliki orientasi  $(2I+1)$  dalam medan magnet  $B$ . Medan magnet yang ditimbulkan oleh inti ini berkaitan dengan momen magnet inti (spin proton) yang dapat menambah atau mengurangi medan magnet luar yang diberikan.

Misalnya efek inti H tunggal yang terletak di suatu tempat dalam radikal terhadap spektrum ESR. Spin proton merupakan sumber medan magnet, dan bergantung pada orientasi spin inti, medan yang ditimbulkan oleh spin proton itu menambah pada atau mengurangi dari medan yang diberikan. Jadi total medan lokal adalah:

$$B_{\text{lokal}} = B + am_I \quad m_I = \pm \frac{1}{2} \quad (2.29)$$

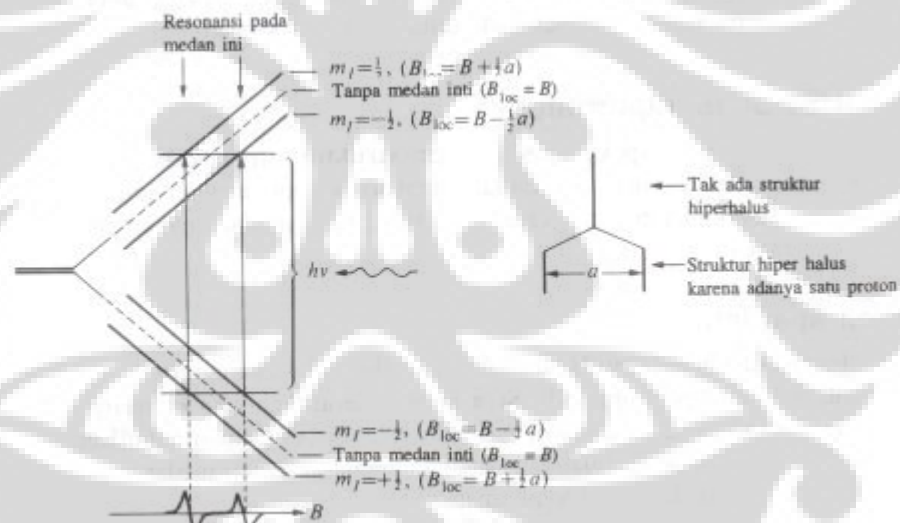
dengan  $a$  merupakan konstanta penggandengan sangat halus. Separuh radikal dalam sampel mempunyai  $v$ , maka separuh radikal itu beresonansi ketika medan yang diberikan memenuhi keadaan:

$$h\nu = g\beta(B + \frac{1}{2}a) \quad \text{atau} \quad B = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{1}{2}a$$

dan separuh lainnya (yang mempunyai  $m_I = -\frac{1}{2}$ ) beresonansi pada

$$h\nu = g\beta(B - \frac{1}{2}a) \quad \text{atau} \quad B = \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{1}{2}a$$

Oleh karena itu, spektrum tidak memperlihatkan garis tunggal, tetapi dua garis dengan intensitas setengah intensitas asalnya, yang dipisahkan oleh  $a$  dan berpusat pada medan yang ditentukan oleh  $g$  (Perhatikan gambar 2.12)



Gambar 2.12

Interaksi sangat halus antara elektron dan spin inti  $\frac{1}{2}$ , menghasilkan empat tingkat energi dari dua tingkat energi asalnya. Akibatnya, spektrum terdiri dari dua garis (dengan intensitas yang sama), bukan satu. Distribusi intensitas dapat diringkaskan dengan diagram tongkat yang sederhana.

Momentum angular inti dengan bilangan kuantum  $I$  dirumuskan seperti pada elektron:

$$\mu_N = g_N \beta_N [I(I+1)]^{1/2} \quad (2.30)$$

Dengan  $\beta_N = (e\hbar/2m_p) = 5.051 \times 10^{-27} \text{ J/T}$ . Harga ini 2000 kali lebih kecil dibandingkan  $\beta_e$  karena berat proton  $m_p$  2000 kali lebih besar dari  $m_e$  [17].

Jika radikal mengandung atom N( $I=1$ ), maka spektrum ESR ini terpisah menjadi tiga garis dengan intensitas sama, karena inti  $^{14}\text{N}$  mempunyai tiga orientasi spin yang mungkin, dan setiap orientasi spin itu dimiliki oleh sepertiga dari radikal dalam sampel. Secara umum, inti spin  $I$  memisahkan spektrum menjadi  $2I+1$  garis sangat halus dengan intensitas yang sama.

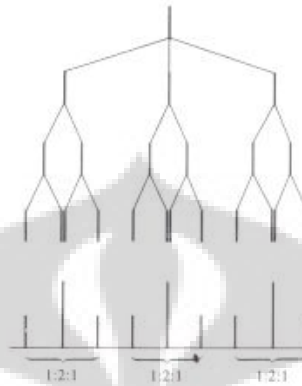
Jika terdapat beberapa inti magnetik dalam radikal, masing-masing inti berkontribusi pada struktur sangat halus itu. Dalam hal proton ekuivalen (Contohnya: kedua proton  $\text{CH}_2$  dalam radikal  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), maka beberapa garis sangat halus itu bertepatan. Tidaklah sukar untuk memperlihatkan bahwa jika radikal mengandung  $N$  proton ekuivalen, maka terdapat  $N+1$  garis sangat halus dengan distribusi intensitas binomial (yaitu distribusi intensitas yang dinyatakan oleh segitiga Pascal). Spektrum anion radikal benzena pada gambar 2.9, yang mempunyai 7 garis dengan perbandingan intensitas

$$1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1$$

konsisten dengan radikal yang mengandung enam proton ekuivalen.

Misalkan sebuah radikal mengandung satu inti  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) dengan konstanta sangat halus 1,03 mT dan dua proton ekuivalen ( $I = 1/2$ ) dengan konstanta sangat halus 0,35 mT. Maka kita dapat meramalkan bentuk spektrum ESR nya; inti  $^{14}\text{N}$  menghasilkan tiga garis sangat halus dengan intensitas sama yang dipisahkan oleh 1,03 mT. Setiap garis terpecah menjadi doublet dengan jarak antara 0,35 mT, oleh proton pertama, dan setiap garis dari doublet ini terpecah lagi menjadi doublet dengan pemisahan yang sama 0,35 mT (perhatikan gambar 2.13). Garis tengah dari setiap doublet yang terpecah itu bertepatan, sehingga pemecahan proton itu menghasilkan

triplet 1:2:1 dengan pemisahan dalam 0,35 mT. Oleh karena itu, spektrum terdiri dari tiga triplet 1:2:1 ekuivalen.



Gambar 2.13

Struktur sangat halus dari radikal yang mengandung satu inti  $^{14}\text{N}$  dan dua proton ekuivalen.

Struktur sangat halus spektrum ESR merupakan semacam sidik jari yang membantu mengenali radikal yang terdapat dalam sampel. Lebih lagi, karena besaran pemisahan bergantung pada distribusi elektron tak berpasangan di dekat inti magnetik yang ada, maka spektrum itu dapat digunakan untuk memetakan orbital molekul yang ditempati oleh elektron tak berpasangan itu [15].

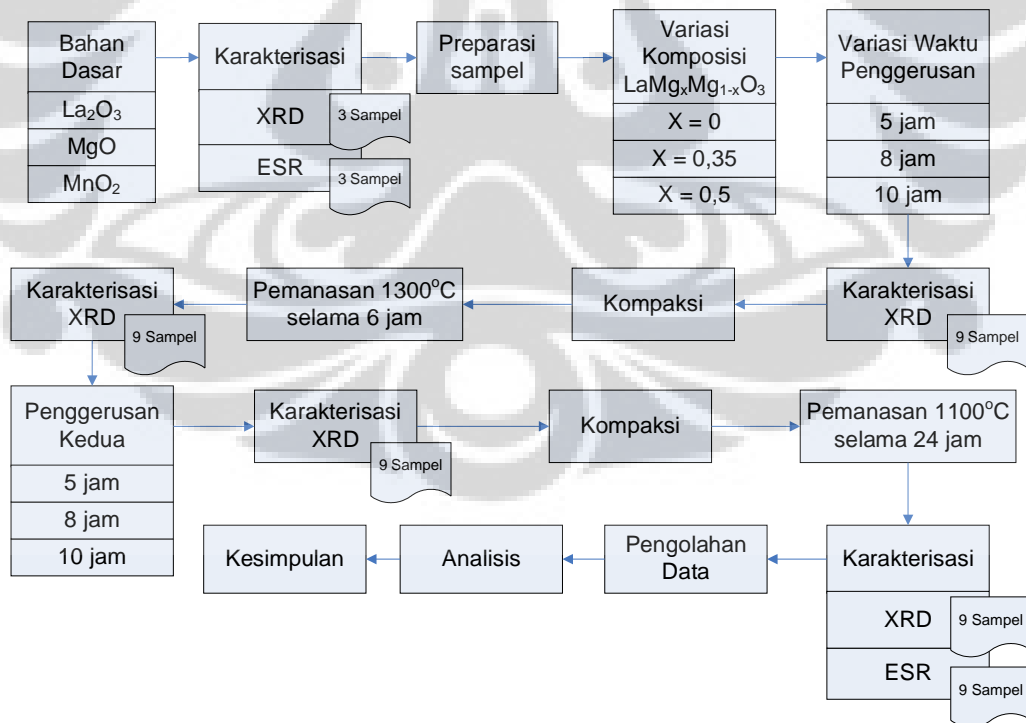
## BAB III METODE PENELITIAN

### III.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dimulai sejak bulan Juli 2008 sampai dengan bulan November 2008 yang mengambil tempat di laboratorium Departemen Fisika FMIPA UI, Depok; laboratorium Departemen Fisika FMIPA UNJ, Rawamangun; laboratorium XRD program pasca sarjana ilmu material FMIPA UI, Salemba, Jakarta, dan laboratorium ESR Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN), Pasar Jum'at, Ciputat.

### III.2 Alur Penelitian

Secara umum, alur penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut:



Gambar 3.1 Diagram Alur Pembuatan  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  dengan penggerusan

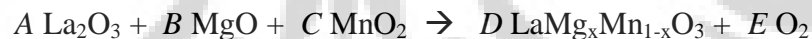
### III.3 Persiapan Sampel

Bahan dasar yang digunakan adalah sebagai berikut,

Tabel 3.1 Tabel bahan-bahan dasar penyusun  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

No.	Nama	Formula Kimia	Produk	Mr	Kemurnian
1	Lantanum Oxide	$\text{La}_2\text{O}_3$	Merck	325.81	99%
2	Manganese (IV) Oxide	$\text{MnO}_2$	Aldrich	86,94	$\geq 99\%$
3	Magnesium Oxide	$\text{MgO}$	Merck	40.30	$\geq 99\%$

Dengan perhitungan berdasarkan persamaan reaksi kimia kita dapat memperkirakan berapa banyak bahan dasar yang digunakan untuk menghasilkan sampel sebanyak yang kita butuhkan,



Untuk menghasilkan masing-masing 15 gram sampel  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , maka formula yang digunakan untuk menentukan massa bahan-bahan dasar adalah sebagai berikut:

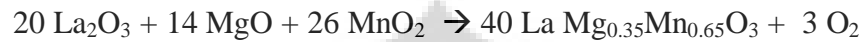
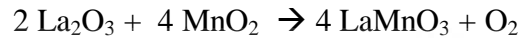
$$\text{Massa } \text{La}_2\text{O}_3 = \frac{A}{D} \times \frac{15 \text{ gram}}{\text{Mr } \text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3} \times \text{Mr } \text{La}_2\text{O}_3 \times \frac{1}{\text{kemurnianLa}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Massa } \text{MgO} = \frac{C}{D} \times \frac{15 \text{ gram}}{\text{Mr } \text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3} \times \text{Mr } \text{MgO} \times \frac{1}{\text{kemurnianMgO}}$$

$$\text{Massa } \text{MnO}_2 = \frac{B}{D} \times \frac{15 \text{ gram}}{\text{Mr } \text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3} \times \text{Mr } \text{MnO}_2 \times \frac{1}{\text{kemurnianMnO}_2}$$



Dari persamaan di atas maka kita dapat membuat senyawa  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  dan  $\text{LaMg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  dengan komposisi dan persamaan reaksi kimia sebagai berikut:



Tabel 3.2 Komposisi bahan-bahan dasar penyusun  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

x	Sampel	Bahan dasar (gr)		
		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO <sub>2</sub>
0	$\text{LaMnO}_3$	10.206	0	5.447
0.35	$\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$	10.680	0.925	3.705
0.5	$\text{LaMg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	10.896	1.348	2.907

### III.4 Proses Pencampuran

Sebelum memproses sampel dengan penggerusan dan milling, terlebih dahulu penulis melakukan beberapa persiapan sebagai berikut:

#### a. Persiapan Awal

Dalam tahap ini penulis mempersiapkan:

- Sarung tangan karet “*glove*“, agar sampel terjaga dari air atau uap air.
- Sendok plastik, untuk memindahkan sampel.
- *Furnace*/tungku, untuk memanaskan sampel.
- Timbangan digital, untuk menimbang massa sampel sampai ketelitian 4 angka di belakang koma (dalam satuan gram).
- Wadah gelas, digunakan sebagai wadah sampel (ketika diletakkan dalam *furnace*) yang mampu bertahan sampai pemanasan 1300°C.

- *Ball Mill*, berbentuk seperti bola untuk penggerusan dengan proses Milling, dibutuhkan sebanyak 4 bola berdiameter  $\pm 0,8$  cm.
- *Vial*, digunakan sebagai wadah pada proses penggerusan.
- Tissue, digunakan sebagai alat bantu pembersih bersama alkohol 90%
- Masker, agar butiran sampel tidak terhirup.
- Alkohol, untuk membersihkan peralatan.

### b. High Energy Milling

Bahan-bahan dasar  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , dan  $\text{MnO}_2$  dicampur di dalam *vial* dengan panjang 7,6 cm dan diameter 5,1 cm yang berisi empat buah bola yang terbuat dari bahan *stainless steel* (SS) dengan diameter bola sebesar 0,8 mm. *Vial* tersebut kemudian diletakkan dalam alat *High Energy Milling* (HEM) Spex 8000 yang terdapat di laboratorium Fisika Lanjutan Universitas Negeri Jakarta dengan spesifikasi normal *speed 4500 rpm*, *run time 60 menit*, *of time 30 menit*, dan *on off cycle 1 kali*, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2 Perlengkapan preparasi sampel: *Vial*, alkohol, dan *ball mill* (Kiri) *High Energy Milling* (kanan).

Senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  yang dimilling sebanyak 3 *sample* yang terdiri dari variasi  $x = 0; 0.35; 0.50$  yang masing-masing kemudian divariasikan dengan 3 waktu *milling* yang berbeda, yaitu 5, 8, dan 10 jam pada temperatur ruang. Sehingga, secara

keseluruhan terdapat 9 *sample* yang *dimilling*. Setelah mengalami pemanasan 1300C, semua *sample dimilling* kembali sesuai dengan variasi waktu yang pertama.

### III.5 Perlakuan Panas

Sebelum dipanaskan, semua *sample* dikompaksi terlebih dahulu dengan menggunakan alat pencetak *pellet*. Kemudian, semua *sample* dipanaskan selama 6 jam pada temperatur 1300°C dengan menggunakan *furnace* di departemen Fisika UI, Depok. Setelah mengalami proses *milling* yang kedua, semua *sample* dipanaskan kembali selama 24 jam pada temperatur 1100°C. Setelah selesai pemanasan yang kedua, maka semua sampel siap dikarakterisasi. Penurunan temperatur sampel (dari 1300°C dan 1100°C menjadi 26°C) dilakukan di dalam *furnace*. Kemudian sampel dikeluarkan dari *furnace* dan dipindahkan ke ruangan dengan temperatur kamar.

### III.6 Studi XRD

Pengambilan data XRD dilakukan dengan difraktometer XRD Phillip yang menggunakan radiasi Co K $\alpha$  dengan panjang gelombang 1,7889 Å yang terdapat di *Material Science* UI Salemba. Dilakukan terhadap sampel dengan *range* sudut 2 $\theta$  (dalam derajat) dari 20 sampai 100°.

Setelah proses penggerusan pertama, pemanasan 1300°C, proses penggerusan kedua serta pemanasan 1100°C, kesembilan *sample* di uji XRD untuk mengetahui perubahan fasa dan struktur kristalnya. Sehingga, secara keseluruhan terdapat 36 data XRD yang akan dianalisis.

Dari data XRD diharapkan, pola difraksi masing-masing sampel paduan LaMg<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> tidak memperlihatkan adanya kehadiran puncak-puncak kemunculan sinyal XRD bahan dasarnya yaitu La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO dan MnO<sub>2</sub> yang berarti menunjukkan telah terbentuknya fasa baru LaMg<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.

### III.7 Studi ESR

Pengambilan data dilakukan dengan spektrometer ESR tipe JES-RE1X yang dilakukan di laboratorium ESR Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN), Pasar Jum'at, Ciputat. Pengujian ESR dilakukan dengan variasi *gain* dan interval medan magnet terhadap bahan dasar  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  dan  $\text{MnO}_2$  serta sembilan sampel akhir paduan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . Spesifikasi perlakuan ESR yang digunakan dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

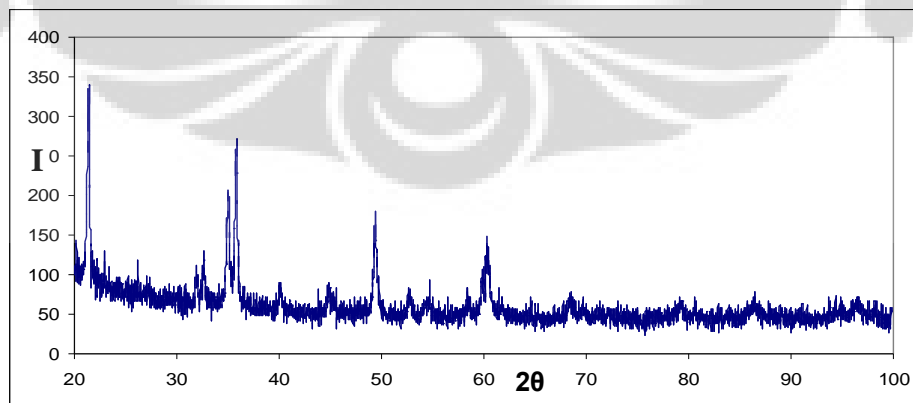
Tabel 3.3 Spesifikasi perlakuan ESR dengan *power* 1 mW, *time constant* 0,03 det

Bahan	Center Field	Interval	Mod (mT)	m (gr)	Gain
$\text{La}_2\text{O}_3$	300	$\pm 250$	1	0.0100	400
$\text{MgO}$	300	$\pm 250$	1	0.0100	400
$\text{MnO}_2$	300	$\pm 250$	0.1	0.0100	100
$\text{LaMg}(x)\text{Mn}(1-x)\text{O}_3$					
$x = 0$ ; <i>milling</i> 10 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0102	1.25
$x = 0,35$ ; <i>milling</i> 10 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0100	1.25
$x = 0,35$ ; <i>milling</i> 10 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0100	79
$x = 0,5$ ; <i>milling</i> 10 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0101	1.25
$x = 0,5$ ; <i>milling</i> 10 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0101	25
$x = 0$ ; <i>milling</i> 8 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0100	1.25
$x = 0,35$ ; <i>milling</i> 8 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0101	1.25
$x = 0,35$ ; <i>milling</i> 8 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0101	79
$x = 0,5$ ; <i>milling</i> 8 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0102	1.25
$x = 0,5$ ; <i>milling</i> 8 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0102	25
$x = 0$ ; <i>milling</i> 5 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0100	1.25
$x = 0,35$ ; <i>milling</i> 5 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0101	1.25
$x = 0,35$ ; <i>milling</i> 5 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0101	79
$x = 0,5$ ; <i>milling</i> 5 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0100	1.25
$x = 0,5$ ; <i>milling</i> 5 jam	300	$\pm 250$	0.1	0.0100	25

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

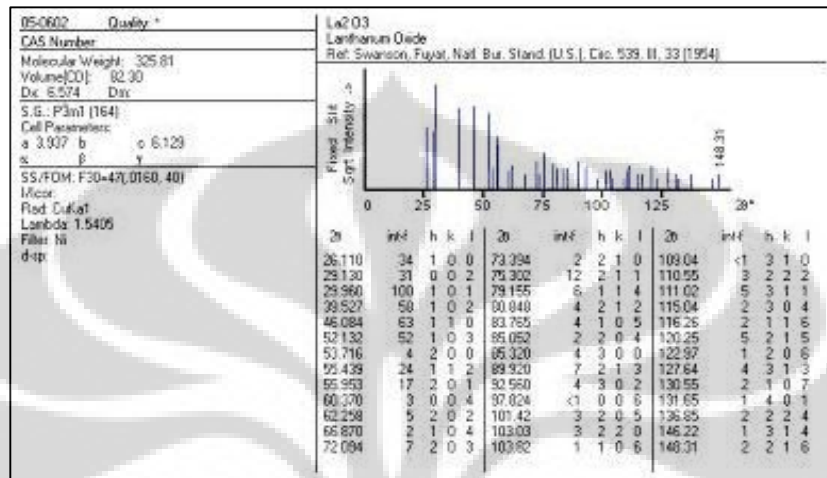
### IV.1 Hasil Penelitian XRD

Pengukuran telah dilakukan terhadap 39 sampel:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  dan  $\text{MnO}_2$  (sebagai bahan dasar) serta 36 sampel hasil sintesa bahan dasar, yaitu 9 sampel setelah proses gerus pertama, 9 sampel setelah proses pemanasan pertama dengan suhu  $1300^\circ\text{C}$ , 9 sampel setelah proses gerus kedua dan 9 sampel setelah proses pemanasan kedua dengan suhu  $1100^\circ\text{C}$ . Hasil kemudian akan dibandingkan dengan literatur yang diperoleh dari *International Centre of Diffraction Data (ICDD)* dan jurnal penelitian sebelumnya. Semakin banyak kesesuaian jarak  $d$  maka sampel hasil penelitian semakin akurat. Selain itu bila ternyata pada sampel  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  tidak diperoleh lagi *peak* dan jarak  $d$  seperti pada  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  dan  $\text{MnO}_2$  maka dapat disimpulkan sudah terjadi perubahan fasa pada proses pencampuran bahan dasar tersebut, dengan perkataan lain sudah terbentuk sampel  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . Bahan dasar pertama adalah  $\text{La}_2\text{O}_3$ , memiliki titik leleh  $2305^\circ\text{C}$ , titik didih  $4200^\circ\text{C}$  [22], kerapatan  $6,51 \text{ g/cm}^3$ , struktur kristal hexagonal pada suhu rendah dan kubik pada suhu tinggi [23]. Berikut merupakan hasil penelitian XRD dan perbandingannya terhadap literatur.



Gambar 4.1 Pola difraksi sinar X pada  $\text{La}_2\text{O}_3$

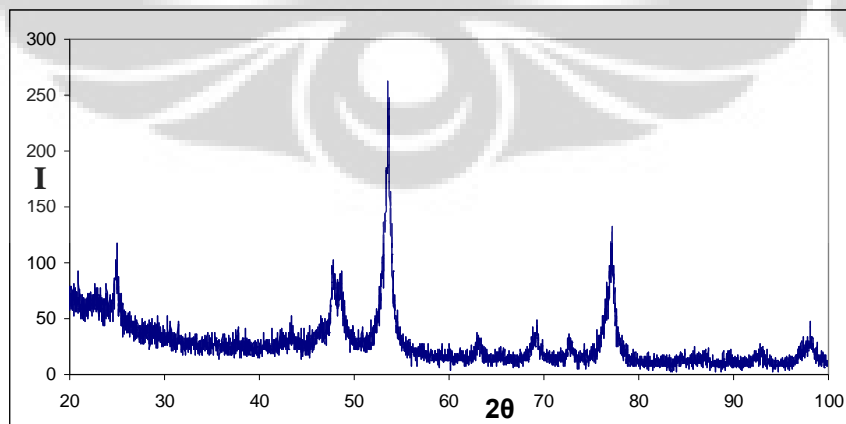
Identifikasi fasa-fasa pada Gambar 4.1 merujuk pada *database JCPDS – International Center for Diffraction Data (ICDD)* tahun 1954 seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.2 [24].



Gambar 4.2 Pola difraksi sinar X pada  $\text{La}_2\text{O}_3$  referensi

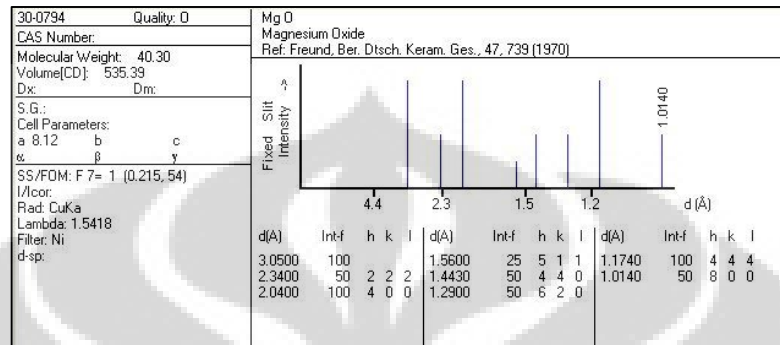
Pada Gambar 4.2 menunjukkan bahwa struktur kristal bahan ini adalah Tetragonal, *space group*  $P3m1$ , dan mempunyai parameter kisi  $a = b = 3,907 \text{ \AA}$ , dan  $c = 6,329 \text{ \AA}$ .

Bahan dasar kedua adalah  $\text{MgO}$ , memiliki titik leleh  $2830^\circ\text{C}$ , titik didih  $3600^\circ\text{C}$  [25], kerapatan  $3,58 \text{ g/cm}^3$ , struktur kristal kubik [26]. Berikut merupakan hasil penelitian XRD dan perbandingannya terhadap literatur.



Gambar 4.3 Pola difraksi sinar X pada  $\text{MgO}$

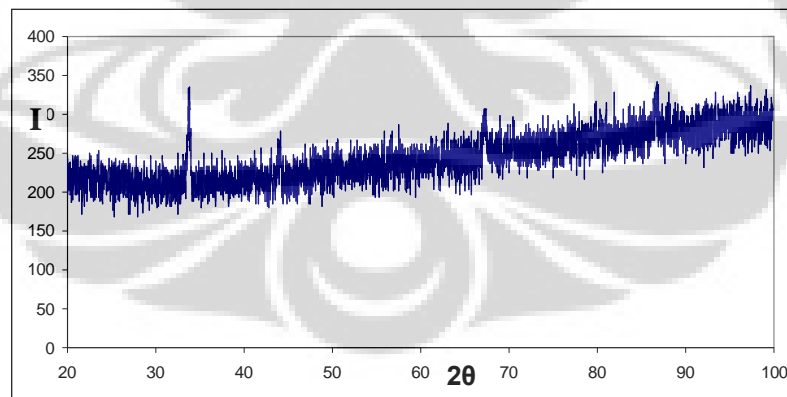
Identifikasi fasa-fasa pada Gambar 4.3 merujuk pada *database JCPDS – International Center for Diffraction Data (ICDD)* tahun 1970 seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.2 [27].



Gambar 4.4 Pola difraksi sinar X pada MgO referensi

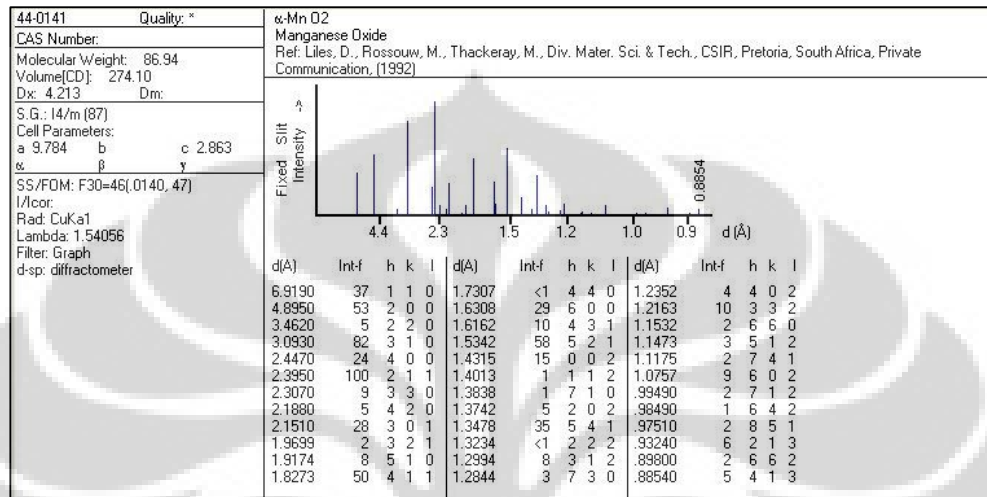
Pada Gambar 4.4 menunjukkan bahwa struktur kristal bahan ini adalah kubik, dan mempunyai parameter kisi  $a = b = c = 8.12 \text{ \AA}$ .

Bahan dasar ketiga adalah  $\text{MnO}_2$ , memiliki titik leleh  $535^\circ\text{C}$  [28], kerapatan  $5,026 \text{ g/cm}^3$ , dan memiliki banyak bentuk struktur kristal (*polymorph*) [29]. Berikut merupakan hasil penelitian XRD dan perbandingannya terhadap literatur.



Gambar 4.5 Perbandingan pola difraksi sinar X pada  $\text{MnO}_2$

Identifikasi fasa-fasa pada Gambar 4.5 merujuk pada *database JCPDS – International Center for Diffraction Data (ICDD)* tahun 1992 seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.6 [30].

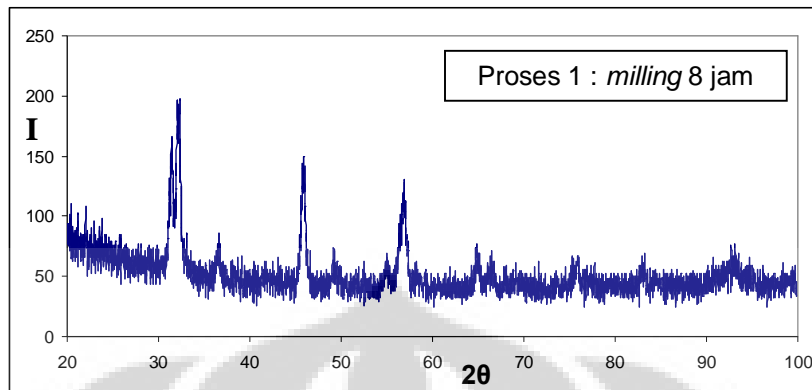


Gambar 4.6 Pola difraksi sinar X pada  $\text{MnO}_2$  referensi

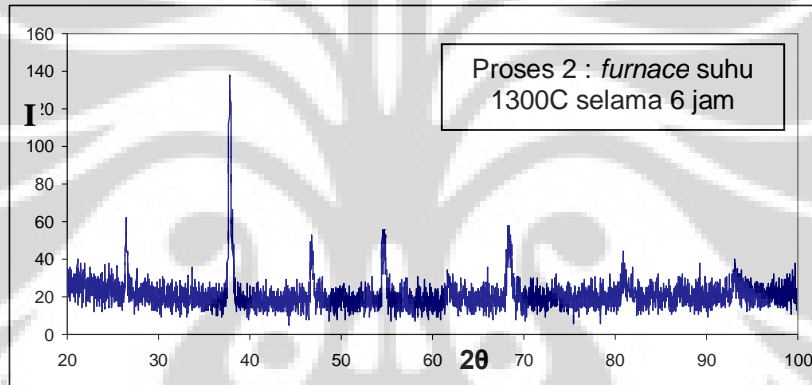
Pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa struktur kristal bahan ini adalah tetragonal, *space group*  $I4/m$ , dan mempunyai parameter kisi  $a = b = 9,784 \text{ \AA}$ , dan  $c = 2,863 \text{ \AA}$ .

Ketiga bahan dasar ini kemudian dicampur dengan variasi konsentrasi doping Mg sebesar  $x = 0; 0,35$  dan  $0,5$  dan digerus menggunakan peralatan *High Energy Milling* dengan variasi waktu *milling* 5, 8 dan 10 jam. Dengan *milling* ini diharapkan akan diperoleh 9 sampel campuran yang homogen dengan ukuran partikel yang relatif kecil, walaupun menurut hasil pengukuran difraksi sinar-X bahwa fasa paduan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  belum terbentuk. Seterusnya 9 sampel ini akan dipanaskan dengan suhu  $1300\text{C}$  selama 6 jam, digerus kembali dengan variasi waktu masing-masing 5, 8 dan 10 jam, dan akhirnya dipanaskan kembali dengan suhu  $1000\text{C}$  selama 24 jam. Berikut ini adalah salah satu tahapan proses pembuatan sampel  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  dengan waktu *miling* 8 jam.

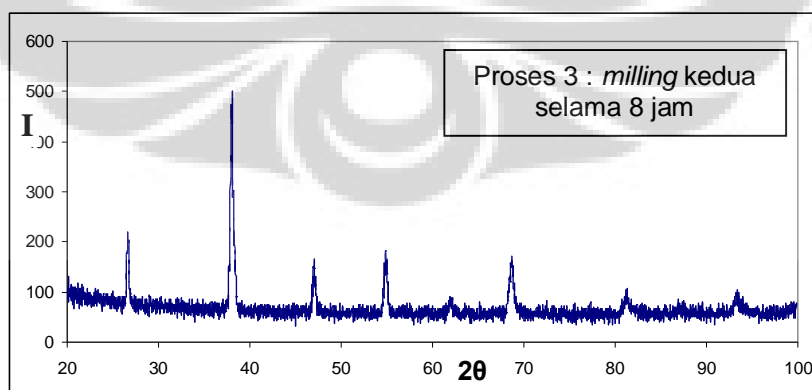




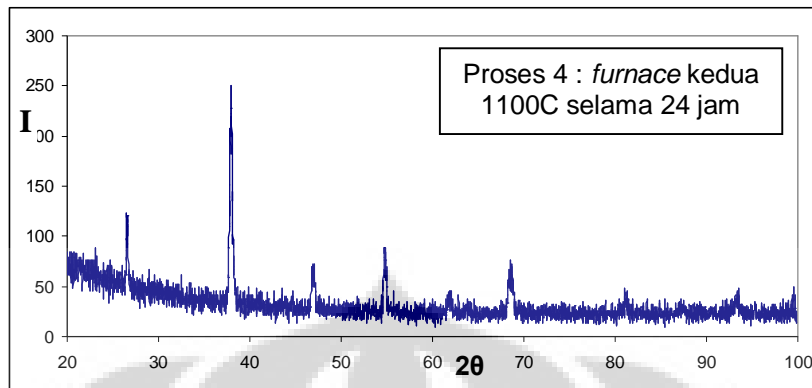
Gambar 4.7 Pola difraksi sinar X campuran  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  dan  $\text{MnO}_2$  setelah proses *milling* pertama selama 8 jam (sebelum dipanaskan 1300C)



Gambar 4.8 Pola difraksi sinar X untuk  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  setelah pemanasan pertama sebesar 1300C selama 6 jam (setelah proses *milling* pertama 8 jam)

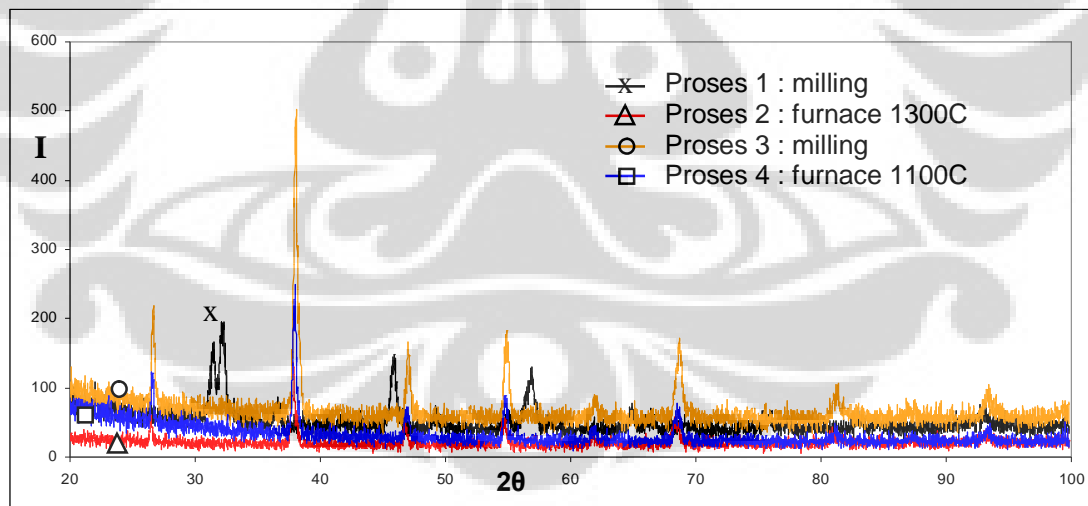


Gambar 4.9 Pola difraksi sinar X untuk  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  setelah proses *milling* kedua selama 8 jam (sebelum dipanaskan 1100C)



Gambar 4.10 Pola difraksi sinar X untuk  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  setelah pemanasan pertama sebesar 1100C selama 24 jam (setelah proses *milling* kedua 8 jam)

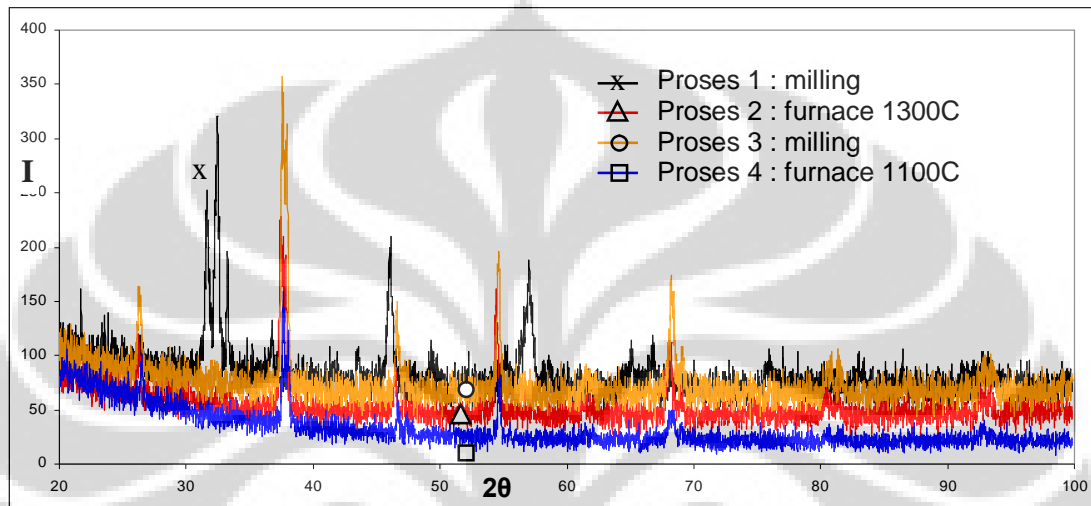
Bila pola difraksi keempat gambar tersebut digabungkan maka akan dapat dilihat proses perubahan fasa  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  setelah bahan dasar memperoleh proses perlakuan. Berikut adalah gambar empat pola difraksi sinar X pada proses pembuatan  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  dengan waktu *milling* 8 jam.



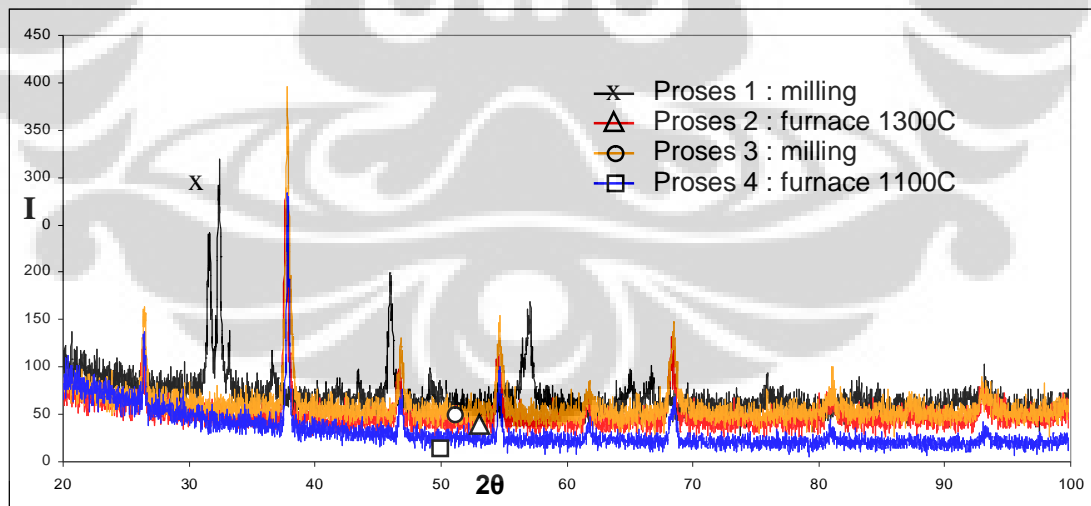
Gambar 4.11 Proses pembentukan fasa  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  dengan waktu *milling* 8 jam

Pada gambar di atas dapat diamati setelah pemanasan 1300C mulai muncul puncak-puncak yang sama sekali berbeda dengan puncak sebelum dipanaskan. Ini menandakan bahwa setelah pemanasan 1300C sudah mulai terbentuk fasa baru

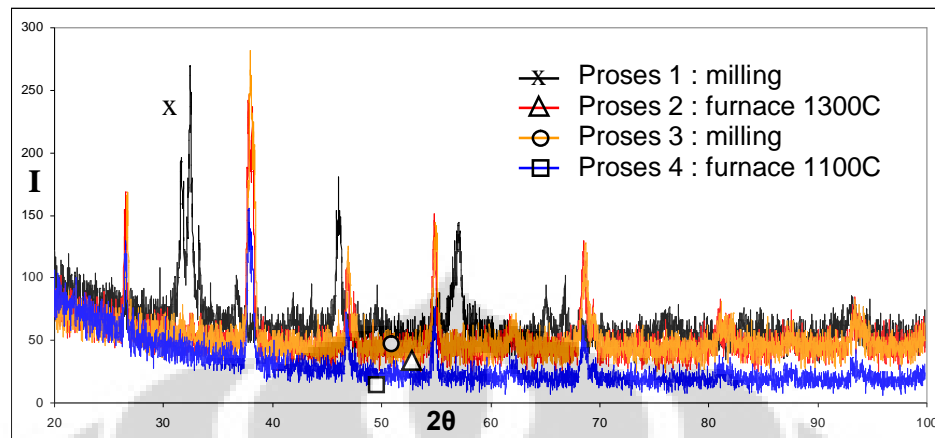
$\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$ . Keempat pola difraksi ini juga terjadi pada 8 sampel lainnya, yang berarti memberikan kesimpulan yang sama. Berikut ini merupakan proses pembentukan fasa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  untuk 8 sampel sebanyak 32 pola difraksi berikutnya:



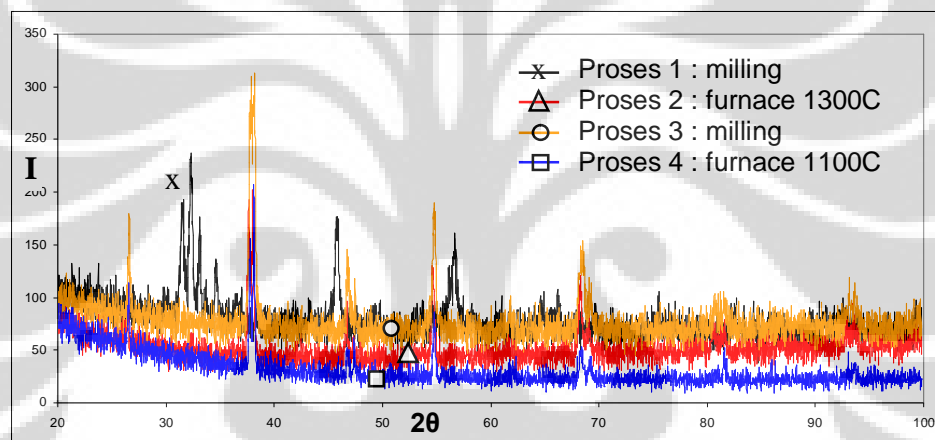
Gambar 4.12 Proses pembentukan fasa  $\text{LaMnO}_3$  dengan waktu *milling* 10 jam



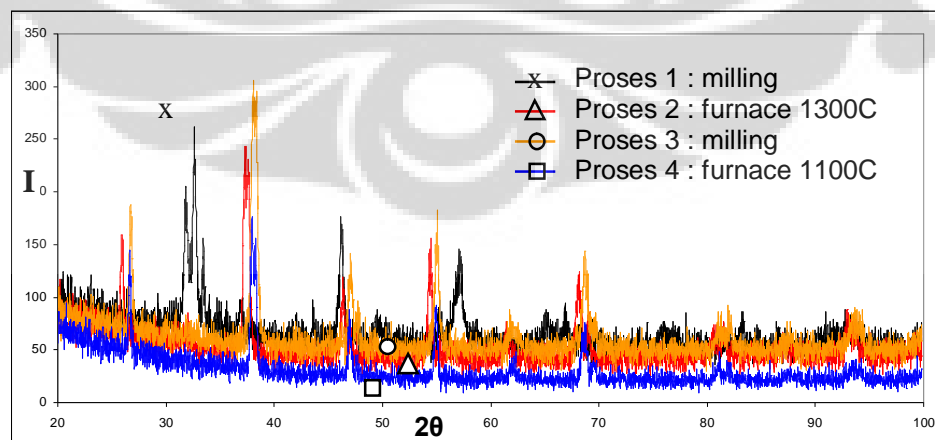
Gambar 4.13 Proses pembentukan fasa  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  waktu *milling* 10 jam



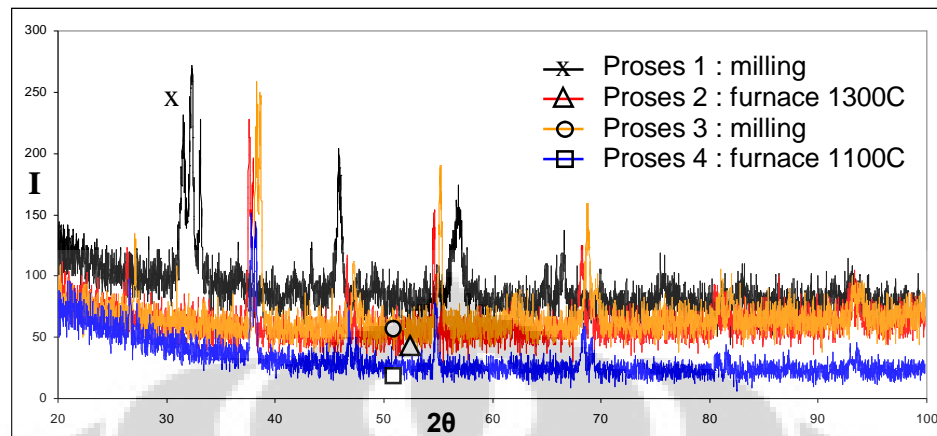
Gambar 4.14 Proses pembentukan fasa  $\text{LaMg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  waktu *milling* 10 jam



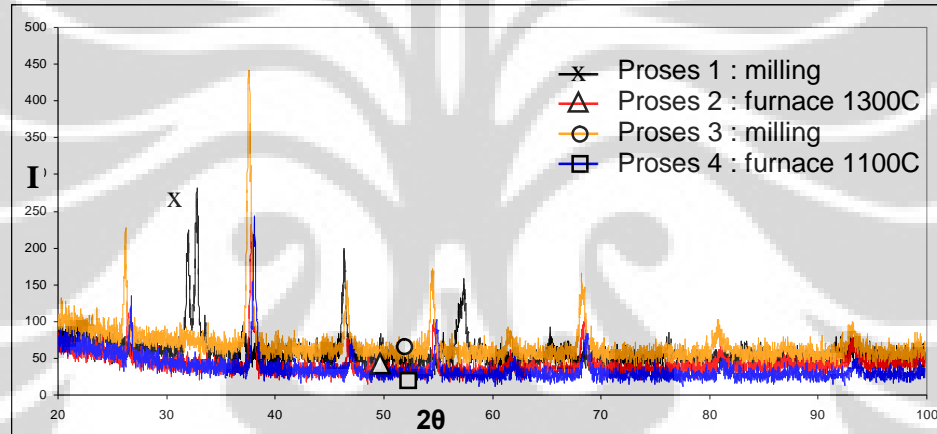
Gambar 4.15 Proses pembentukan fasa  $\text{LaMnO}_3$  waktu *milling* 8 jam



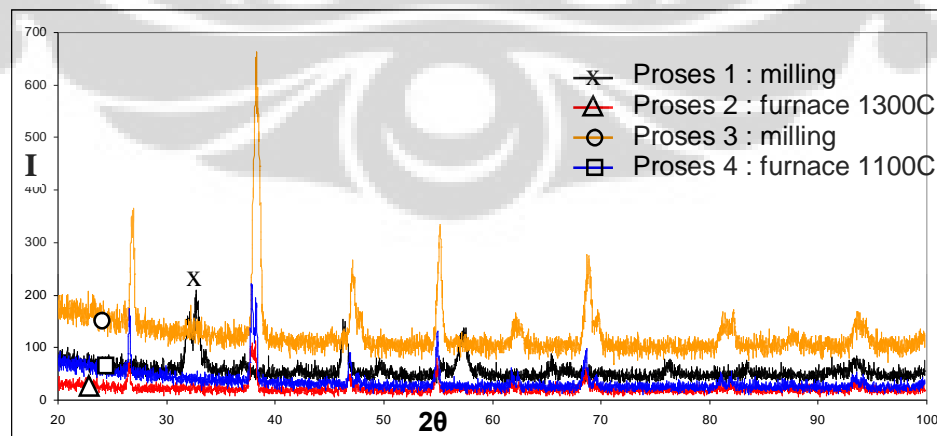
Gambar 4.16 Proses pembentukan fasa  $\text{LaMg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  waktu *milling* 8 jam



Gambar 4.17 Proses pembentukan fasa  $\text{LaMnO}_3$  waktu *milling* 5 jam



Gambar 4.18 Proses pembentukan fasa  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  waktu *milling* 5 jam



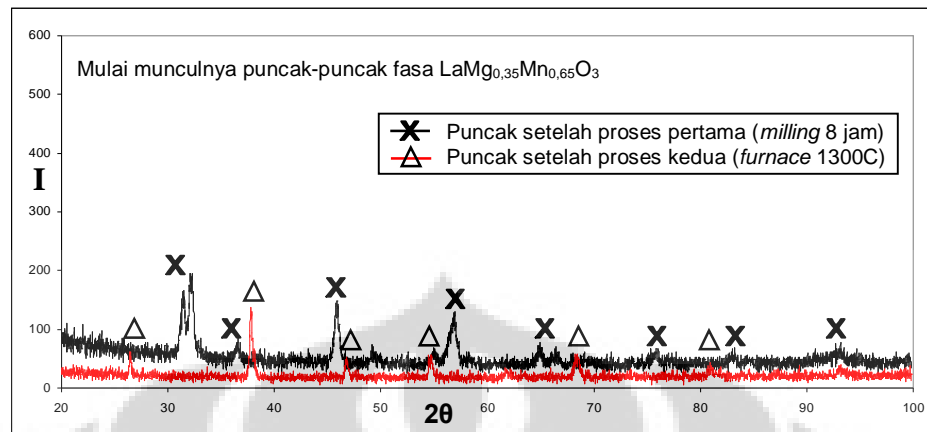
Gambar 4.19 Proses pembentukan fasa  $\text{LaMg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  waktu *milling* 5 jam

## IV.2 Interpretasi dan Pembahasan Hasil XRD

Pola difraksi sinar X merupakan semacam sidik jari molekul. Setiap molekul memiliki pola difraksi yang berbeda-beda. Pola difraksi ini sangat berkaitan erat dengan jarak pemisahan bidang  $d$  yang menghasilkan interferensi konstruktif sinar X. Pola kemunculan gelombang interferensi pada jarak  $d$  berbeda-beda untuk setiap molekul. Inilah yang dimaksud dengan sidik jari molekul. Interferensi konstruktif dapat digambarkan dengan besarnya intensitas pada grafik pola difraksi. Semakin tinggi pola difraksinya maka semakin banyak gelombang sinar X yang berinterferensi konstruktif pada jarak  $d$  tersebut. Sidik jari molekul-molekul ini telah dihimpun pada *International Centre of Diffraction Data (ICDD)* berupa jarak-jarak  $d$  yang menyebabkan interferensi konstruktif. Untuk sidik jari molekul yang belum terhimpun dalam ICDD dapat dicari pada jurnal penelitian yang terkait.

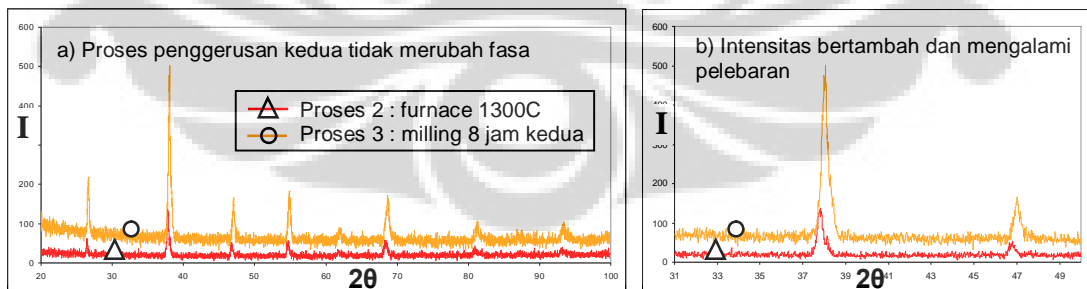
Pola difraksi proses pembentukan fasa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  menunjukkan hasil yang memuaskan. Sembilan sampel  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dengan variasi konsentrasi pendopingan Mg ( $x=0; 0,35; 5$ ) dan variasi waktu penggerusan (5, 8, 10 jam) menunjukkan hasil yang relatif sama. Bila kita amati salah satu sampel, yaitu proses pembentukan fasa  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  dengan waktu penggerusan 8 jam. Pada proses pertama, penggerusan campuran bahan dasar selama 8 jam belum membentuk fasa baru, ini dapat diamati dari puncak-puncak pola difraksi campuran yang masih memiliki karakteristik bahan dasarnya ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , MgO dan  $\text{MnO}_2$ ). Walaupun tidak dimaksudkan untuk membentuk fasa baru, pengaruh penggerusan selama 8 jam ini diharapkan akan memperoleh campuran yang homogen dengan ukuran partikel yang relatif kecil.

Proses kedua, pemanasan sampel sampai dengan suhu  $1300^\circ\text{C}$  telah menghasilkan puncak-puncak baru yang berbeda sama sekali dengan pola sampel bahan dasar. Kemudian dengan tidak munculnya lagi puncak-puncak  $\text{La}_2\text{O}_3$ , MgO dan  $\text{MnO}_2$  pada pola difraksi menandakan telah terjadi perubahan fasa dari  $\text{La}_2\text{O}_3$ , MgO dan  $\text{MnO}_2$  menjadi molekul baru  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$ . Perhatikan gambar di bawah ini.



Gambar 4.20 Perbandingan Pola Difraksi pada Proses Pertama (Penggerusan 8 jam yang Pertama) dan Proses Kedua (Pemanasan 1300C)

Proses ketiga, proses penggerusan 8 jam, pada prinsipnya proses penggerusan tidak akan merubah fasa, tetapi hanya memperkecil ukuran butiran. Sehingga semakin lama waktu penggerusan akan semakin halus ukuran butiran. Pada gambar 4.21 dapat dilihat bahwa proses penggerusan kedua tidak merubah sudut kemunculan sinyal pada pola difraksi. Sedangkan intensitas bertambah tinggi dan mengalami pelebaran (*broadening*), hal ini menunjukkan bahwa sampel yang digunakan pada proses penggerusan 8 jam yang kedua lebih banyak dibandingkan dengan sampel yang digunakan pada proses sebelumnya (pemanasan 1300°C).



Gambar 4.21 Perbandingan Pola Difraksi pada Proses Kedua (Pemanasan 1300°C) dan Proses Ketiga (Penggerusan 8 jam yang Kedua):

(a) Sudut 20° - 100°, (b) Sudut 30° - 50°.

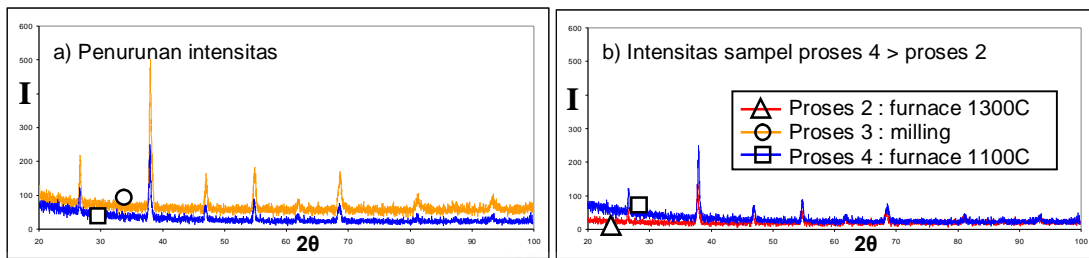
Penghitungan ukuran grain dilakukan dengan menggunakan persamaan Scherer. Berdasarkan hasil penghitungan dapat dilihat bahwa setelah dilakukan penggerusan selama 8 jam kedua, ukuran butir semakin mengecil dari 66,9 nm menjadi 57,0 nm. Maka jelaslah bahwa penggerusan tidak menyebabkan perubahan fasa tetapi memperkecil ukuran butir. Berikut ini adalah tabel Penghitungan ukuran grain untuk salah satu puncaknya, yaitu pada sudut  $2\theta \approx 38^\circ$ .

Tabel 4.1 Hasil penghitungan ukuran grain sampel pada sudut  $2\theta \approx 38^\circ$

Proses	sudut $2\theta$ (derajat)	k (radian)	FWHM (radian)	lambda (Å)	Ukuran grain (nm)	Keterangan
Proses 2	37.82	0.9	0.2544	1.789	66.9	Pemanasan 1300C
Proses 3	38.01	0.9	0.2986	1.789	57.0	Penggerusan 8 jam kedua
Proses 4	37.98	0.9	0.2502	1.789	68.0	Pemanasan 1100C

Proses keempat, proses pemanasan  $1100^\circ\text{C}$  selama 24 jam, pada proses ini intensitas mengalami penurunan dan penyempitan. Setelah dilakukan penghitungan ukuran butir dapat diketahui bahwa ukuran butir semakin membesar dari 57,0 nm menjadi 68,0 nm. Hal ini menunjukkan bahwa pemanasan  $1100^\circ\text{C}$  telah menyebabkan terjadinya rekristalisasi pada sampel. Bila kita bandingkan antara ukuran butir proses 2 dan 4, terlihat bahwa ukuran butir setelah penggerusan kembali selama 8 jam dan pemanasan  $1100^\circ\text{C}$  (=68,0 nm) lebih besar dibandingkan dengan ukuran butir sebelumnya (=66,9 nm) yang mencerminkan paduan sampel  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  setelah penggerusan kembali selama 8 jam dan pemanasan  $1100^\circ\text{C}$  lebih homogen dibandingkan dengan sampel  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  setelah pemanasan  $1300^\circ\text{C}$ . Dengan perkataan lain, sampel akhir  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  relatif lebih baik.



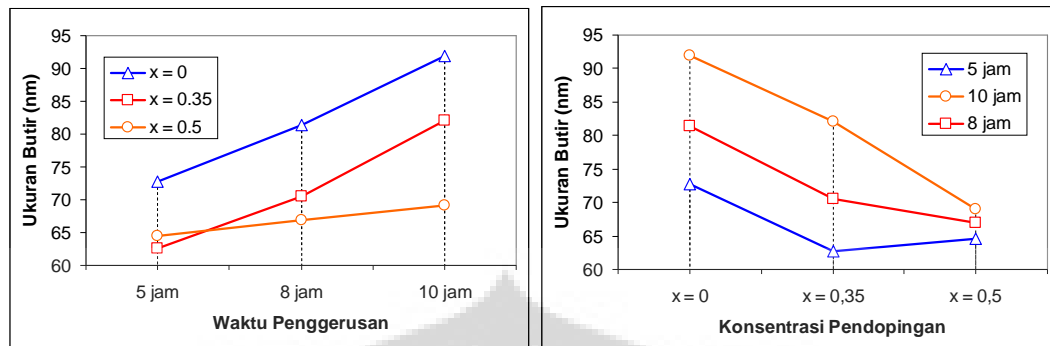


Gambar 4.22 Perbandingan Pola Difraksi: (a) Proses Keempat dan Ketiga, (b) Proses Keempat dan Kedua.

Berdasarkan penghitungan ukuran butir dengan menggunakan persamaan Scherrer terhadap 9 sampel akhir  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  diperoleh hubungan antara lama waktu milling dan konsentrasi pendopingan terhadap ukuran butir. Berikut ini adalah tabel penghitungan ukuran butir pada sudut  $2\theta$  sekitar  $54,7^\circ$  dan grafik pengaruh lama waktu milling dan konsentrasi pendopingan terhadap ukuran butir.

Tabel 4.2 Hasil penghitungan ukuran grain sampel pada sudut  $2\theta \approx 54,7^\circ$

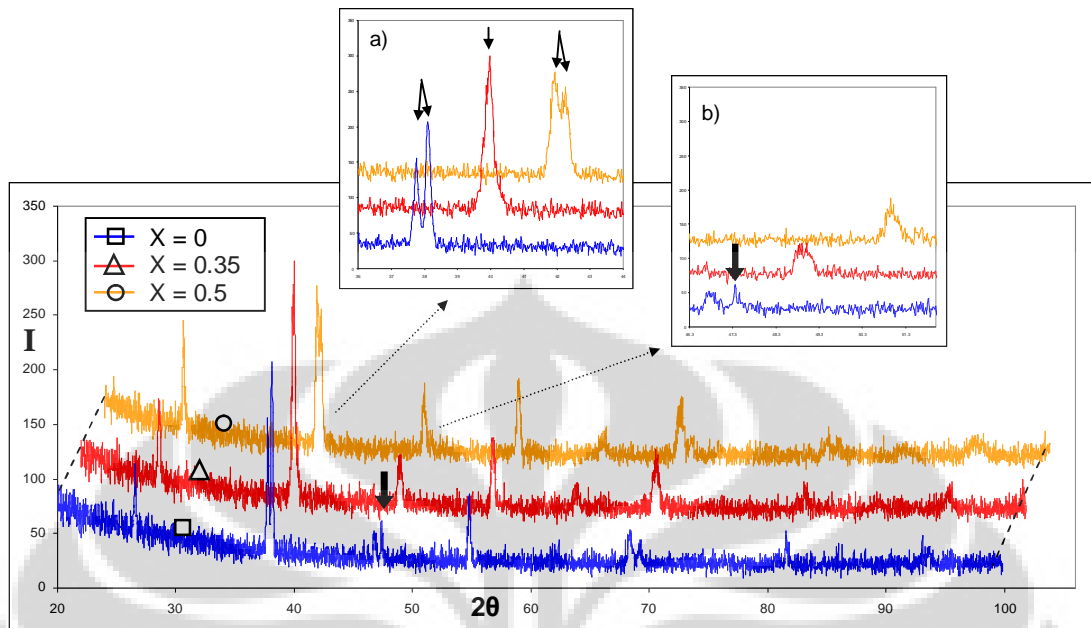
Sampel	sudut $2\theta$ (derajat)	k (radian)	FWHM (radian)	lambda (Å)	Ukuran grain (nm)
$x = 0$ ; milling 5 jam	54.77	0.9	0.2492	1.789	72.8
$x = 0$ ; milling 8 jam	54.795	0.9	0.2228	1.789	81.4
$x = 0$ ; milling 10 jam	54.635	0.9	0.1972	1.789	91.9
$x = 0,35$ ; milling 5 jam	54.81	0.9	0.2894	1.789	62.7
$x = 0,35$ ; milling 8 jam	54.725	0.9	0.2572	1.789	70.5
$x = 0,35$ ; milling 10 jam	54.63	0.9	0.2206	1.789	82.2
$x = 0,5$ ; milling 5 jam	54.915	0.9	0.2811	1.789	64.6
$x = 0,5$ ; milling 8 jam	54.92	0.9	0.2712	1.789	66.9
$x = 0,5$ ; milling 10 jam	54.855	0.9	0.2626	1.789	69.1



Gambar 4.23 (a) Pengaruh lama waktu *milling* terhadap ukuran butir  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ,  
 (b) Pengaruh konsentrasi pendopingan terhadap ukuran butir  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

Dari tabel dan gambar terlihat ada dua fenomena menarik. Pertama, gambar 4.23(a) menunjukkan bahwa semakin lama waktu *milling* (kemudian dipanaskan kembali dan mengalami rekristalisasi) maka ukuran butir sampel akhir paduan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  semakin membesar, sebagaimana yang telah diprediksikan sebelumnya. Hal ini mencerminkan bahwa semakin lama waktu penggerusan maka sampel  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  menjadi semakin homogen yang dibuktikan dengan semakin besarnya ukuran butir. Kedua, gambar 4.23(b) menunjukkan bahwa semakin besar pendopingan Mg maka ukuran butir cenderung semakin mengecil.

Satu fenomena yang menarik lagi terlihat berkaitan dengan penambahan konsentrasi pendopingan terhadap kemunculan puncak pada pola difraksi sinar X. Pada halaman berikutnya dapat dilihat pola  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  waktu penggerusan 8 jam dengan tiga variasi konsentrasi pendopingan ( $x = 0; 0,35; 0,5$ ). Pola difraksi yang terlihat sangat berbeda terjadi sudut  $2\theta \approx 38^\circ$ , dimana terjadi *splitting* pada sampel  $x=0$  dan  $x=0,5$ , tetapi *splitting* ini tidak terjadi pada  $x=0,35$ . Selain itu terdapat puncak yang menghilang pada sudut  $2\theta \approx 47,4^\circ$ . Inilah yang membedakan antara sidik jari molekul  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  dengan  $\text{LaMnO}_3$  dan  $\text{LaMg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ . Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh J. Blasco et all dalam jurnal *physics review* tentang struktur  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  [18].



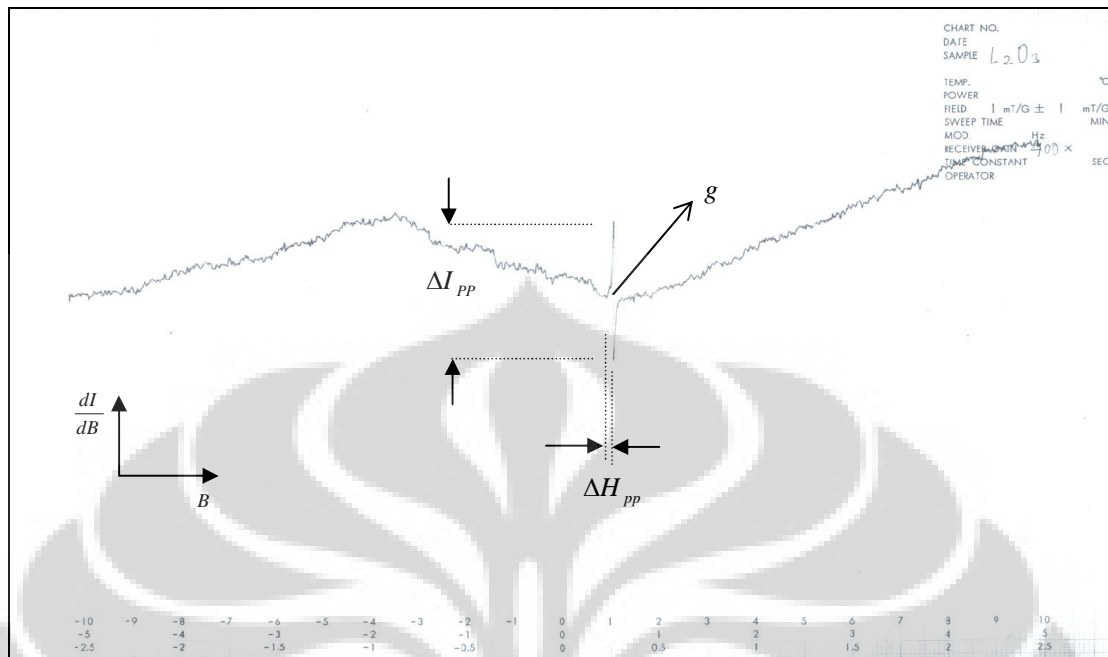
Gambar 4.24 Perbandingan Pola Difraksi  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  waktu penggerusan 8 jam.

(a) Perbesaran pada sudut  $2\theta \approx 38^\circ$ , terjadi *splitting* pada  $x = 0$  dan  $x = 0,5$ .

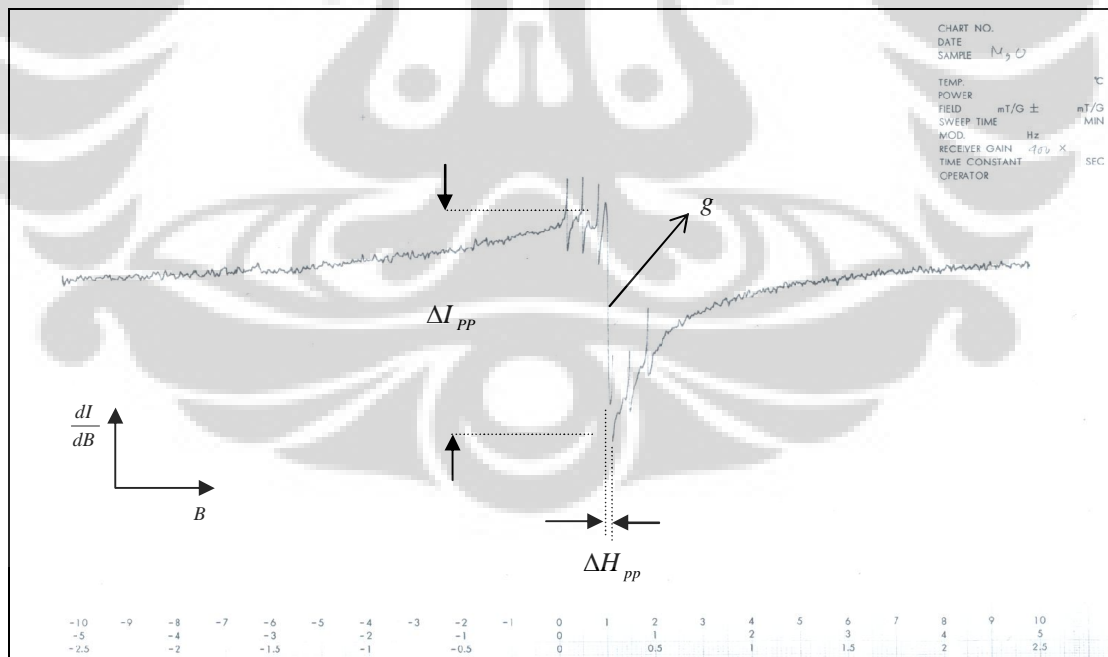
(b) Perbesaran pada sudut  $2\theta \approx 47,4^\circ$ , puncak pada  $x = 0$  menghilang.

### IV.3 Hasil Penelitian ESR

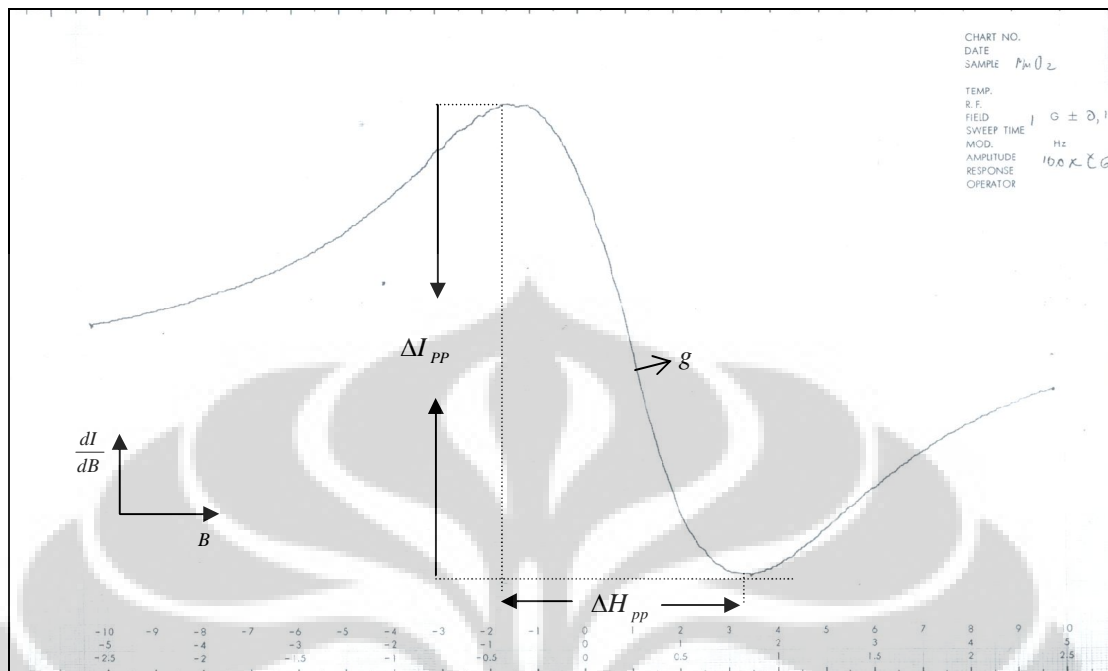
Pengukuran telah dilakukan terhadap 12 sampel:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  dan  $\text{MnO}_2$  (sebagai bahan dasar) serta sembilan sampel paduan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dengan variasi pendopongan Mg ( $x=0; 0,35; 0,5$ ) dan variasi waktu penggerusan (5, 8 dan 10 jam). Sembilan sinyal ESR sampel paduan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  akan dibandingkan dengan sinyal ESR bahan dasar untuk mengetahui bahan dasar mana yang dominan mempengaruhi sifat kemagnetan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ .



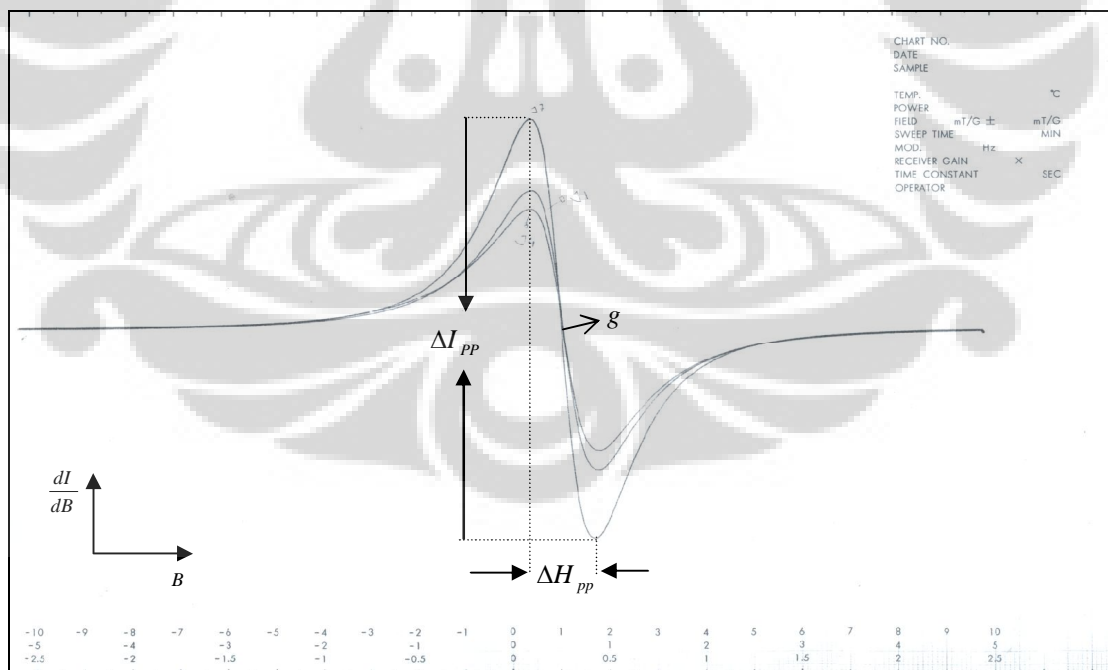
Gambar 4.25 Sinyal ESR  $La_2O_3$  pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT



Gambar 4.26 Sinyal ESR  $MgO$  pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT



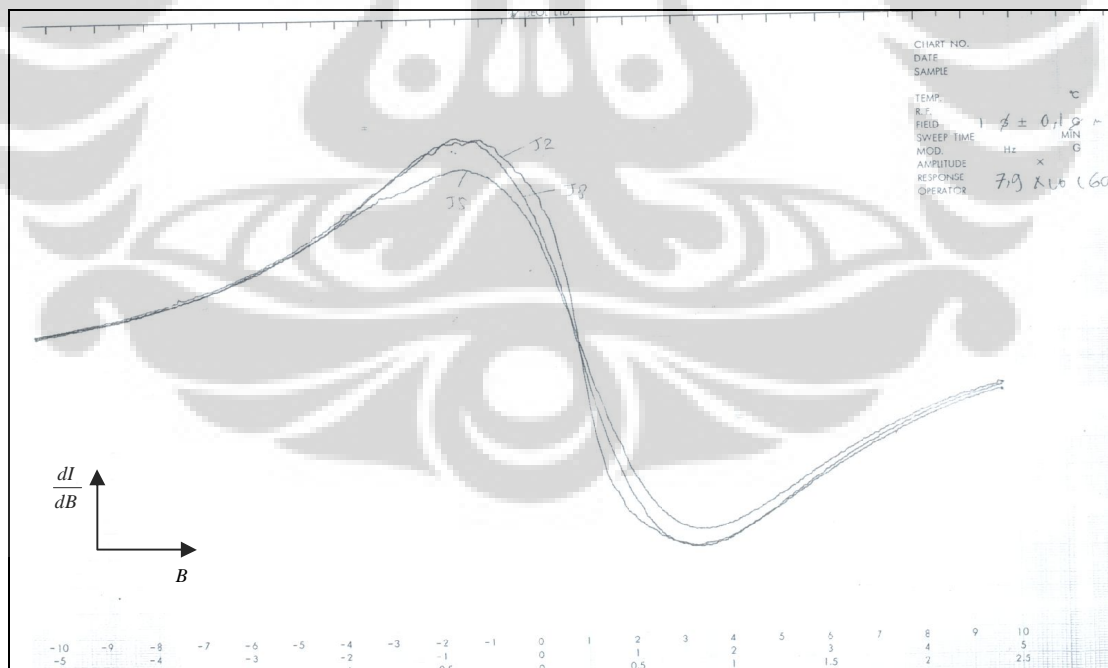
Gambar 4.27 Sinyal ESR  $MnO_2$  pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT (*centre field 300 mT*)



Gambar 4.28 Sinyal ESR  $LaMnO_3$  variasi waktu penggerusan 5, 8 dan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT (*centre field 300 mT*)

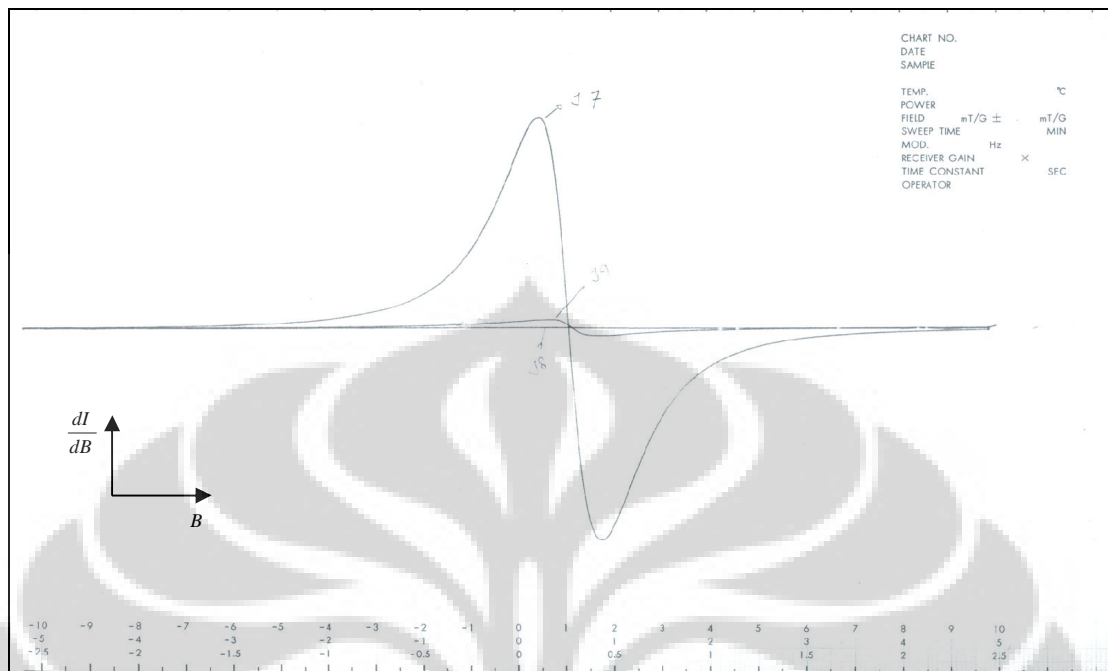


Gambar 4.29 Sinyal ESR  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  variasi waktu penggerusan 5, 8 dan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT (*centre field 300 mT*)

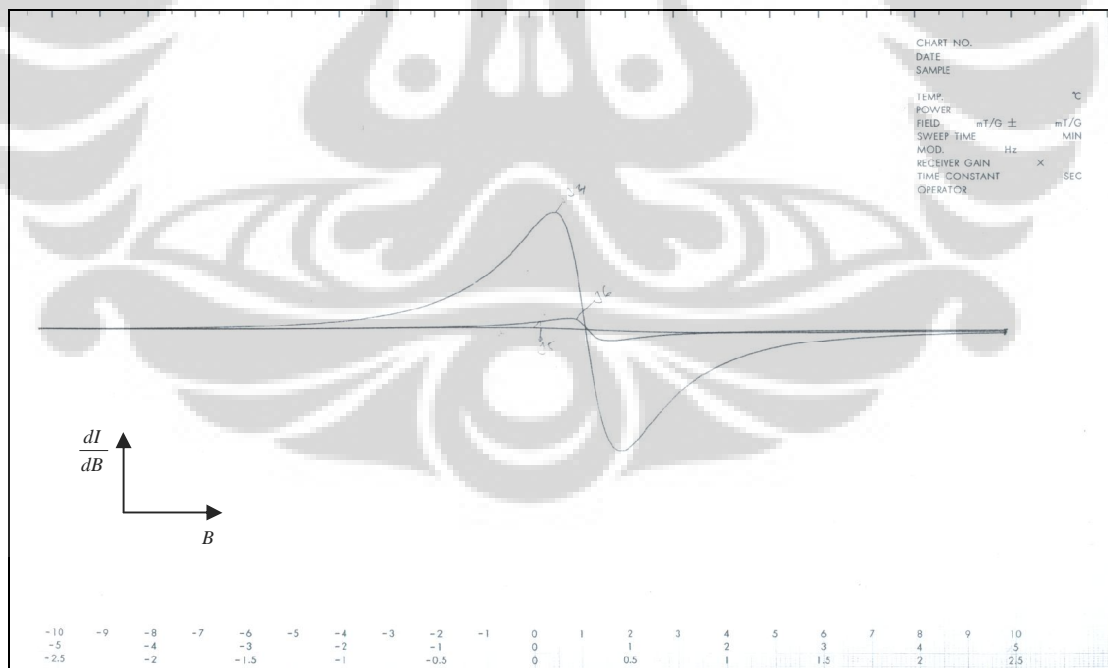


Gambar 4.30 *Zooming* (dengan *gain 79x*) sinyal ESR  $\text{LaMg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_3$  variasi waktu penggerusan 5, 8 dan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT



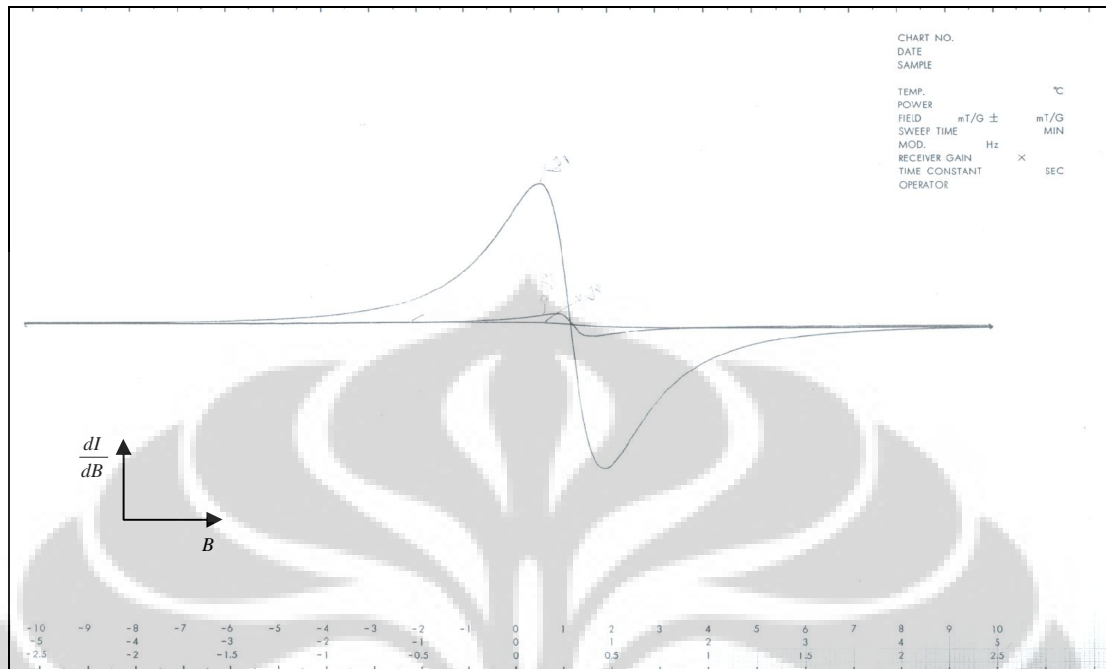


Gambar 4.33 Sinyal ESR  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  variasi  $x = 0; 0,35$  dan  $0,5$  dengan waktu penggerusan 5 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT



Gambar 4.34 Sinyal ESR  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  variasi  $x = 0; 0,35$  dan  $0,5$  dengan waktu penggerusan 8 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT





Gambar 4.35 Sinyal ESR  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  variasi  $x = 0; 0,35$  dan  $0,5$  dengan waktu penggerusan 10 jam pada interval medan magnet 50 s.d 550 mT

Sinyal-sinyal *Electron Spin Resonance* tersebut kemudian diolah untuk memperoleh nilai  $g$  dan konsentrasi momen magnet. Pada halaman berikutnya dapat dilihat tabel hasil pengolahan data ESR. Data yang penting bagi sinyal ESR adalah faktor  $g$ ,  $dH_{pp}$  dan Intensitas relatif yang mencerminkan konsentrasi momen magnet.

Tabel 4.3 Pengolahan data ESR untuk memperoleh nilai g dan konsentrasi momen magnet

Sampel	B	g	dHpp	dIpp	m	Gain	dIpp*	I (relatif)
	(mT)		(mT)	(au)	(gr)		(au)	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	328.5	2.0510	1.25	5.20	0.0100	400	1.30	2.03
MgO	307.5	2.1911	1.25	2.70	0.0100	400	0.68	1.05
	315	2.1389	1.25	2.70	0.0100	400	0.68	1.05
	322.5	2.0892	1.25	2.70	0.0100	400	0.68	1.05
	327.5	2.0573	20.00	7.50	0.0100	400	1.88	750.00
	330	2.0417	1.25	2.70	0.0100	400	0.68	1.05
	337.5	1.9963	1.25	2.70	0.0100	400	0.68	1.05
	345	1.9529	1.25	2.70	0.0100	400	0.68	1.05
MnO <sub>2</sub>	323.5	2.0827	117.50	17.50	0.0100	100	17.50	241,609.38
LaMg(x)Mn(1-x)O <sub>3</sub>								
x = 0; <i>milling</i> 10 jam	327.5	2.0573	33.75	10.45	0.0102	1.25	819.61	933,584.56
x = 0,35; <i>milling</i> 10 jam	327	2.0604	115.00	15.20	0.0100	79	19.24	254,455.70
x = 0,5; <i>milling</i> 10 jam	328	2.0541	11.25	16.80	0.0101	25	66.53	8,420.79
x = 0; <i>milling</i> 8 jam	327.5	2.0573	33.75	9.75	0.0100	1.25	780.00	888,468.75
x = 0,35; <i>milling</i> 8 jam	327	2.0604	120.00	13.50	0.0101	79	16.92	243,639.55
x = 0,5; <i>milling</i> 8 jam	328	2.0541	15.00	16.95	0.0102	25	66.47	14,955.88
x = 0; <i>milling</i> 5 jam	327.5	2.0573	30.00	15.60	0.0100	1.25	1248.00	1,123,200.00
x = 0,35; <i>milling</i> 5 jam	327	2.0604	121.25	15.10	0.0101	79	18.92	278,222.33
x = 0,5; <i>milling</i> 5 jam	328	2.0541	20.00	12.65	0.0100	25	50.60	20,240.00

Ket:  $\Delta I_{pp}^*$  (au) =  $\Delta I_{pp}$  (au) setelah dibagi massa dan gain

#### IV.4 Interpretasi dan Pembahasan Hasil ESR

Sinyal ESR menunjukkan keparamagnetan suatu material. Material yang tidak menunjukkan sinyal pada spektrometer ESR menunjukkan bahwa material tersebut tidak termasuk golongan paramagnetik. Setiap material memiliki sinyal ESR yang berbeda yang menunjukkan karakteristik paramagnetiknya. Sifat keparamagnetan suatu material bisa berasal dari komponen penyusunnya. Bahkan sifat paramagnetik suatu bahan dasar dapat mempengaruhi secara signifikan sifat paramagnetik material yang dibentuknya. Tinggi dan bentuk kurva dapat menentukan konsentrasi momen magnet relatif dari garis yang berbeda dalam spektrum. Prosedur yang sangat akurat

dalam menentukan konsentrasi momen magnet adalah dengan mengintegrasikan kurva absorpsi. Dan pendekatan konsentrasi momen magnet relatif dari kurva dapat diekspresikan dengan  $I = Y'_{\max} (\Delta H_{pp})^2$ . Untuk nilai  $g$  yang merupakan karakteristik

suatu material dapat diperoleh dengan rumus  $g = \frac{h\nu}{\beta B}$ .

Adanya sinyal ESR pada  $\text{La}_2\text{O}_3$  menunjukkan bahwa material ini bersifat paramagnetik pada suhu ruang. Sinyal ESR muncul pada kisaran medan magnet 328,5 mT dengan *gain* 400 kali. Diperoleh nilai  $g$  yang  $g=2,0510$  dan sangat mendekati nilai  $g$  elektron bebas ( $g_e=2,0023$ ) dengan deviasi 0,0487. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh lingkungan material  $\text{La}_2\text{O}_3$  terhadap elektron yang tidak berpasangan sangat lemah. Konsentrasi momen magnet total pembawa sifat paramagnetik  $\text{La}_2\text{O}_3$  juga sangat lemah ( $=2.03$ ) yang menunjukkan sifat paramagnetik  $\text{La}_2\text{O}_3$  tidak terlalu kuat.

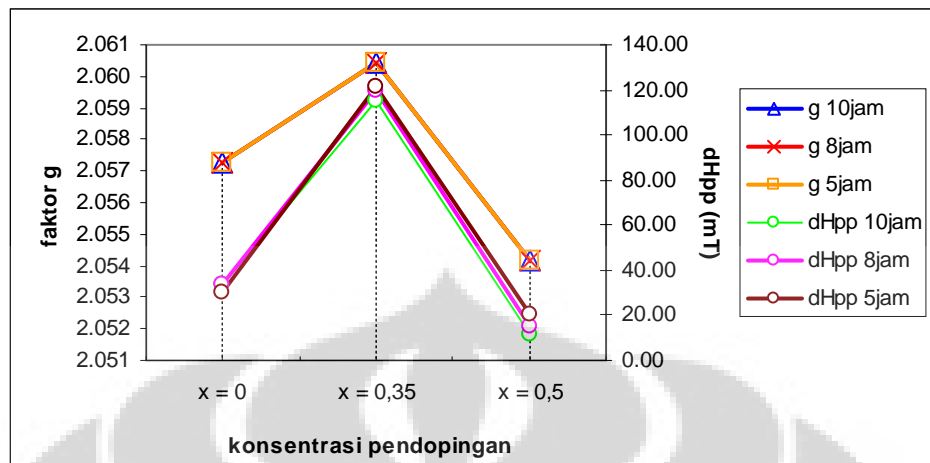
Pada  $\text{MgO}$  pun menunjukkan adanya sinyal ESR, ini menunjukkan bahwa material ini bersifat paramagnetik pada suhu ruang. Sinyal ESR muncul pada kisaran medan magnet 307,5 mT – 345 mT dengan *gain* 400 kali. Diperoleh nilai  $g$  yang bervariasi (perhatikan tabel 4.7) dengan nilai  $g=2,0573$  yang menghasilkan intensitas paling besar. Deviasi nilai  $g$  ini terhadap  $g$  elektron bebas ( $g_e=2,0023$ ) adalah sebesar 0,0550. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh lingkungan material  $\text{MgO}$  terhadap elektron yang tidak berpasangan sangat lemah. Konsentrasi momen magnet total pembawa sifat paramagnetik  $\text{MgO}$  juga lemah ( $=750$ ) yang menunjukkan sifat paramagnetik  $\text{MgO}$  tidak terlalu kuat. Tetapi sifat paramagnetik  $\text{MgO}$  ini lebih kuat dibandingkan  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Pada  $\text{MnO}_2$  pun menunjukkan adanya sinyal ESR, ini menunjukkan  $\text{MnO}_2$  pun merupakan golongan paramagnetik, sebagaimana telah disebutkan dalam Jurnal Sains Materi Indonesia vol. 7 no.1 tahun 2005 [31]. Sinyal ESR  $\text{MnO}_2$  muncul pada kisaran yang lebih lebar dan jauh lebih tinggi daripada  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan  $\text{MgO}$ . Hal ini dapat dilihat dari *gain*  $\text{MnO}_2$  yang hanya 100 kali. Hal ini menunjukkan sifat keparamagnetan  $\text{MnO}_2$  yang kuat. Diperoleh juga nilai  $g=2.0827$  dan sangat

mendekati nilai  $g$  elektron bebas ( $g_e=2,0023$ ) dengan deviasi 0,0804. Hal ini menunjukkan pengaruh lingkungan material  $\text{MnO}_2$  terhadap elektron yang tidak berpasangan sangat lemah. Konsentrasi momen magnet pembawa sifat paramagnetik  $\text{MnO}_2$  ( $=241.609,38$ ) jauh lebih besar bila dibandingkan dengan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan  $\text{MgO}$ , menunjukkan bahwa sifat paramagnetik  $\text{MnO}_2$  jauh lebih kuat dibandingkan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan  $\text{MgO}$ . Jelas hasil ini akan mempengaruhi sifat paramagnetik  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ .

Kesembilan sampel  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  pun menghasilkan sinyal ESR, ini membuktikan bahwa material  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  bersifat paramagnetik pada suhu kamar sebagaimana yang diprediksikan sebelumnya. Hal ini telah dikonfirmasi oleh penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh J. Blasco et al [5]. Konsentrasi momen magnet pembawa sifat paramagnetik  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  sangat besar, menunjukkan sifat paramagnetik yang sangat kuat. Bila kita bandingkan ketiga konsentrasi momen magnet bahan  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}_2$  dan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  terlihat bahwa sifat paramagnetik  $\text{MnO}_2$  yang paling dominan mempengaruhi sifat paramagnetik  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . Lebih khusus lagi, sifat paramagnetik  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ini dipengaruhi oleh ion  $\text{Mn}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{4+}$  sebagaimana disebutkan dalam jurnal penelitian JJ. Neumeier et. al [7] dan Anthony Arulraj et. al [9].

Fenomena menarik muncul dengan adanya penambahan doping Mg ( $x=0,35$  dan  $0,5$ ) pada  $\text{LaMnO}_3$ . Diperoleh juga nilai  $g=2,0827$ ;  $2,0604$  dan  $2,0541$ . Nilai ini sangat mendekati nilai  $g$  elektron bebas ( $g_e=2,0023$ ) dengan deviasi 0,0550; 0,0581 dan 0,518. Faktor  $g$  yang mencerminkan faktor pemisahan spektroskopi menunjukkan kenaikan pada  $x=0,35$  dan kemudian turun pada  $x=0,5$ . Tren ini terjadi pada seluruh sampel akhir. Hal ini menggambarkan bahwa seiring penambahan konsentrasi pendopingan Mg, pengaruh lingkungan material  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  terhadap elektron yang tidak berpasangan menjadi sedikit menguat (meskipun masih tergolong lemah) sampai konsentrasi atau nilai  $x$  tertentu. Setelah mencapai konsentrasi atau nilai  $x$  tersebut, penambahan konsentrasi Mg akan menyebabkan pengaruh lingkungan material  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  terhadap elektron yang tidak berpasangan menjadi melemah kembali.

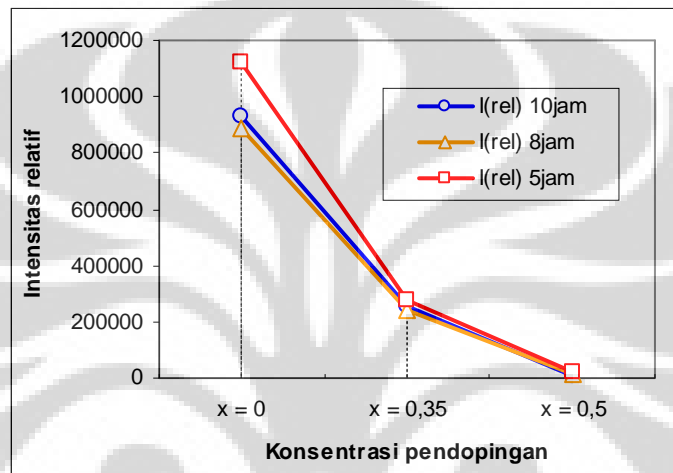


Gambar 4.36 Pengaruh Konsentrasi Pendopingan terhadap Faktor g dan  $\Delta H_{pp}$

Fenomena yang sama juga terjadi pada  $\Delta H_{pp}$ . Pelebaran dan penyempitan  $\Delta H_{pp}$  yang mencerminkan interaksi yang terjadi menunjukkan kenaikan pada  $x=0,35$  dan kemudian turun pada  $x=0,5$ . Tren ini terjadi pada seluruh sampel akhir. Hal ini menggambarkan bahwa seiring penambahan konsentrasi pendopingan Mg, interaksi antar dipol-dipol  $Mn^{3+}$  dan  $Mn^{4+}$  menguat yang dapat dilihat dengan melebarnya kurva ESR (atau semakin meningkatnya  $\Delta H_{pp}$ ) sampai konsentrasi atau nilai  $x$  tertentu. Setelah mencapai konsentrasi atau nilai  $x$  tersebut, penambahan konsentrasi Mg akan menyebabkan interaksi pertukaran lebih dominan terjadi dibandingkan dengan interaksi dipolar. Hal ini dapat dilihat dari menyempitnya kurva ESR (atau semakin berkurangnya  $\Delta H_{pp}$ ). Fenomena ini mengindikasikan bahwa telah terjadi sesuatu pada nilai  $x$  tertentu ( $0,35 < x < 0,5$ ). Bisa jadi hal ini berkaitan dengan adanya perubahan struktur kristal dari *orthorombic* menjadi *rhombohedral* pada nilai  $x \geq 0,4$  sebagaimana yang disebutkan dalam jurnal penelitian J. Blasco et al [5].

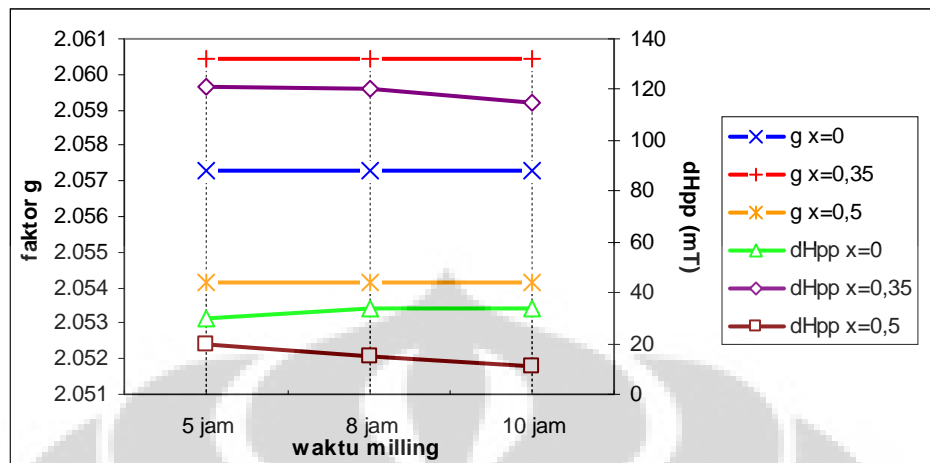
Fenomena lain terjadi pada  $I_{relatif}$  yang menunjukkan penurunan seiring dengan penambahan konsentrasi pendopingan Mg. Tren ini pun terjadi pada seluruh sampel akhir. Hal ini menunjukkan penambahan konsentrasi pendopingan Mg akan mengurangi konsentrasi momen magnet pada  $LaMg_xMn_{1-x}O_3$ . Penyebab yang paling mungkin adalah sebagian posisi atom Mn telah digantikan oleh Mg. Sedangkan sebelumnya telah diketahui bahwa konsentrasi momen magnet pada bahan dasar

$\text{MnO}_2$  jauh lebih tinggi dari  $\text{MgO}$ . Sehingga digantikannya posisi atom Mn oleh Mg pada kristal  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  akan mengurangi konsentrasi momen magnet pada  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ . Hasil ini juga menguatkan hasil penelitian Joly et al. dan Blasco et al bahwa pendopongan Mg kepada  $\text{LaMnO}_3$  pada senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  tidak mensubstitusi La, melainkan mensubstitusi Mn.



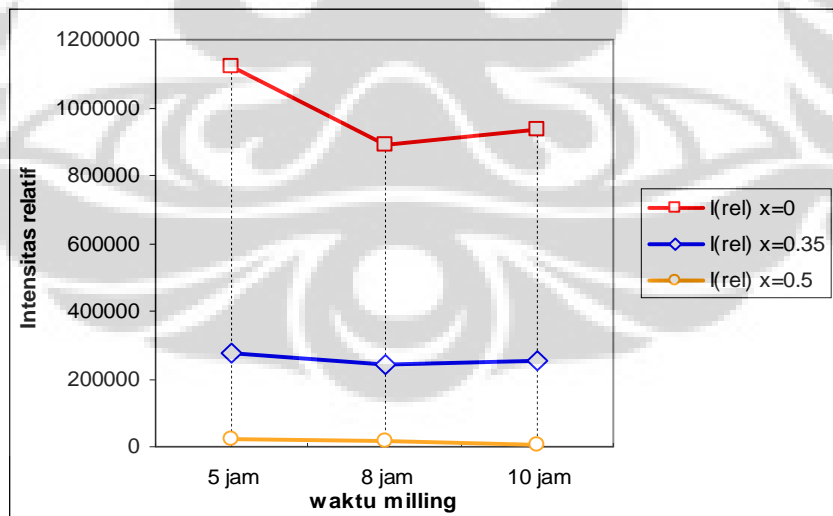
Gambar 4.37 Pengaruh Konsentrasi Pendopongan terhadap Intensitas Relatif

Sinyal ESR juga diamati dengan adanya variasi waktu penggerusan 5, 8 dan 10 jam. Diperoleh nilai  $g$  yang konstan. Hasil ini konsisten baik ketika variasi waktu penggerusannya dilakukan untuk konsentrasi  $x=0$ , maupun  $x=0,35$  dan  $x=0,5$ . Hal ini menunjukkan nilai  $g$  sama sekali tidak dipengaruhi oleh lamanya waktu penggerusan. Demikian juga dengan nilai  $\Delta H_{pp}$  yang cenderung stabil. Kalaupun dikatakan berpengaruh, maka pengaruhnya sangat kecil sekali sehingga dapat diabaikan. Maka dapat dikatakan nilai  $\Delta H_{pp}$  tidak dipengaruhi oleh lamanya waktu penggerusan.



Gambar 4.38 Pengaruh Waktu Penggerusan terhadap Faktor g dan  $\Delta H_{pp}$

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa secara umum waktu penggerusan berpengaruh pada nilai intensitas relatif. Dalam penelitian ini, penulis belum dapat menentukan bagaimana hubungannya/ tren pengaruhnya. Tetapi dari gambar di bawah ini dapat disimpulkan bahwa pengaruh waktu penggerusan terhadap intensitas relatif ini akan semakin berkurang dengan adanya pendopingan Mg.



Gambar 4.39 Pengaruh Waktu Penggerusan terhadap Intensitas Relatif

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### V.1 Kesimpulan

Berdasarkan dari hasil penelitian sampel paduan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dan dengan membandingkannya dengan literatur maka penulis dapat mengambil kesimpulan:

1. Pada pencampuran bahan dasar  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  dan  $\text{MnO}_2$  dengan menggunakan *High Energy Milling* serta perlakuan panas sampai  $1300^\circ\text{C}$  dapat menghasilkan fasa baru  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . Fasa baru  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ini dapat menjadi lebih homogen dengan perlakuan penggerusan kembali dan perlakuan panas sampai  $1100^\circ\text{C}$ .
2. Dengan menggunakan persamaan Scherer dan pada temperatur ruang, semakin lama waktu penggerusan maka ukuran butir senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  akan semakin membesar. Sebaliknya, semakin tinggi konsentrasi pendopongan Mg maka ukuran butir  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  akan semakin mengecil.
3. Fenomena kemagnetan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  pada suhu ruang adalah paramagnetik.
4. Sifat paramagnetik yang paling dominan pada  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  berasal dari  $\text{MnO}_2$ . Lebih khusus lagi, sifat paramagnetik  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  berasal dari ion Mn yang terdapat pada  $\text{MnO}_2$ .
5. Karakteristik nilai  $g$  dan  $\Delta H_{pp}$  senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  pada temperatur ruang cenderung tetap dan tidak dipengaruhi oleh penambahan waktu penggerusan. Sedangkan penambahan konsentrasi pendopongan Mg pada  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  menyebabkan nilai  $g$  dan  $\Delta H_{pp}$  bertambah sampai pada nilai  $x$  tertentu ( $0,35 < x < 0,5$ ), setelah itu penambahan konsentrasi pendopongan akan menyebabkan penurunan nilai  $g$  dan  $\Delta H_{pp}$ . Karakteristik intensitas relatif ( $I_{\text{relatif}}$ ) pada senyawa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  pada temperatur ruang mengalami penurunan dengan adanya penambahan konsentrasi pendopongan Mg. Selain itu, intensitas relatif ( $I_{\text{relatif}}$ ) secara umum juga dipengaruhi oleh lamanya waktu penggerusan,



tetapi pengaruh ini secara perlahan akan berkurang dengan adanya penambahan konsentrasi pendopingan Mg. Dari karakteristik intensitas relatif ini juga dapat disimpulkan bahwa pendopingan atom Mg pada senyawa induk  $\text{LaMnO}_3$  mensubstitusi atom Mn.

## V.2 Saran

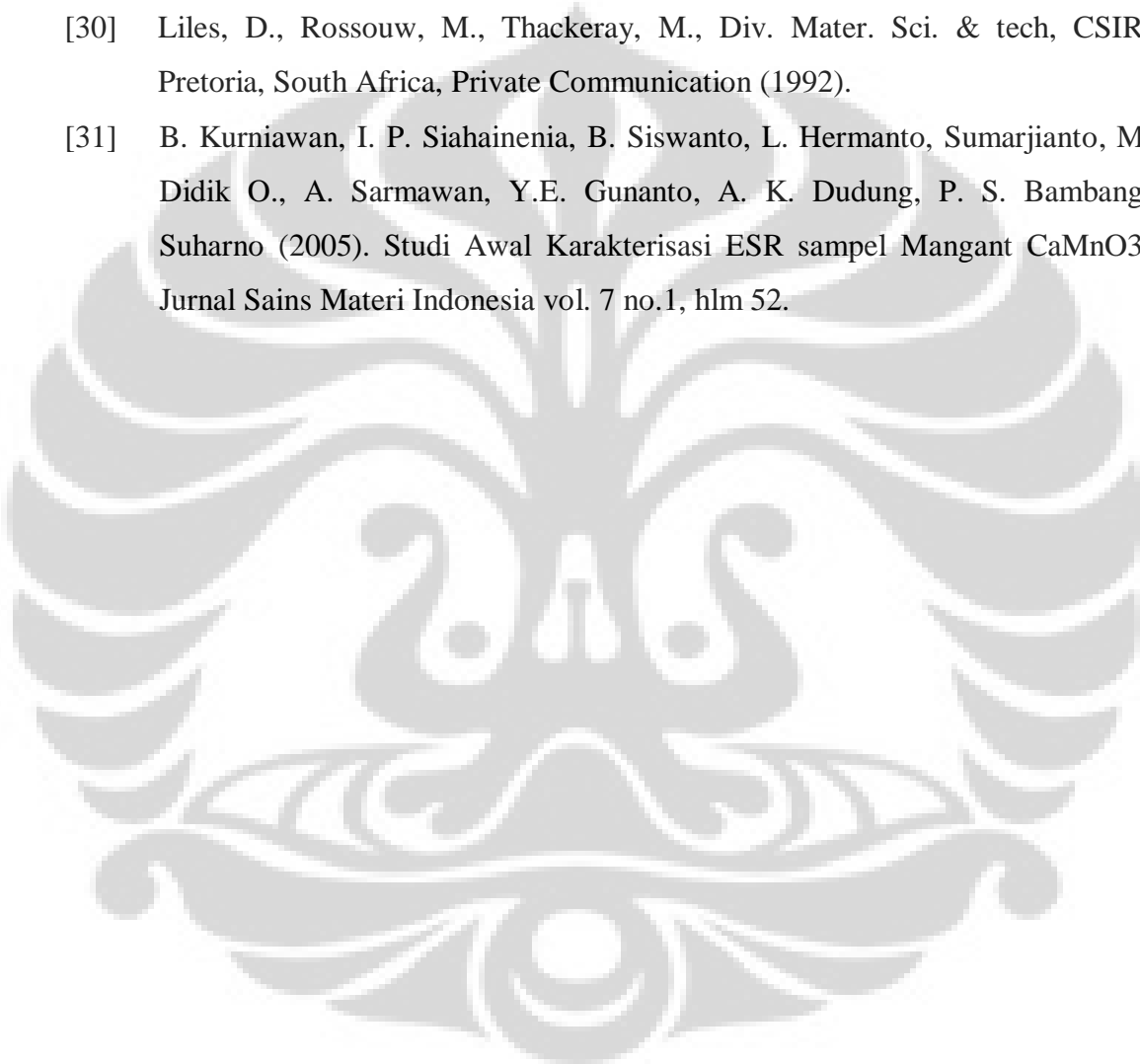
Penelitian tentang  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  sangat menarik untuk dilanjutkan. Terbuktinya sifat paramagnetik pada  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dominan berasal dari ion Mn pada  $\text{MnO}_2$  dapat dilanjutkan dengan penelitian  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dengan menggunakan bahan dasar  $\text{MnO}_2$  dan  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Penggunaan dua bahan dasar tersebut dalam sintesa  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dapat digunakan untuk membandingkan antara ion  $\text{Mn}^{4+}$  yang berasal dari  $\text{MnO}_2$  dan  $\text{Mn}^{3+}$  yang berasal dari  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Selain itu, hasil penelitian yang menyimpulkan nilai  $g$  dan  $\Delta H_{pp}$  bertambah sampai pada nilai  $x$  tertentu ( $0,35 < x < 0,5$ ) masih dapat terus dilanjutkan dengan cara memvariasikan nilai  $x$  sampai diperoleh titik balik yang menggambarkan nilai  $g_{\max}$  dan  $\Delta H_{pp(\max)}$ .

## DAFTAR ACUAN

- [1] J. Z. Sun (1998). Thin Film Trilayer Manganate Junctions. *Physics Journal*.
- [2] Wikipedia, the free encyclopedia. (2008). Magnesium\_oxide. November 27, 2008. <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistance>.
- [3] J. Phillip and T. R. N. Kutty, *Mat. Chem. And Phys.* 63, 218-225, 2000.
- [4] V. L. J. Joly, P.A. Joy and S. K. Date, *J. Phys. Condens. Matter* 13, 6433-6438, 2001.
- [5] J. Blasco, J. García, G. Subías, and M. C. Sánchez, *Phy Rev B* 70, 094426, 2004.
- [6] J. H. Zhao, T. Song, H.P. Kunkel, X. Z. Zhou, R. M. Roshko and G. Williams, *J. Phys. Condens. Matter* 12, 6903-6918, 2000.
- [7] J. J. Neumeier, and J. L. Cohn (2000). *Physical Review B*, volume 61, number 21, The American Physical Society.
- [8] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, C.A. Borchers, C.L. Peng, R.L. Greene, (1997). *Physical Review B*, volume 55, number 22, The American Physical Society.
- [9] A. Arulraj, R. Mahesh, G. N. Subbanna, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, and C. N. R. Rao (1996). *Journal of solid state chemistry* 127, 87-91 (1996) article no. 0360.
- [10] A.Ignotov, S.Khalid, R.Sujoy and N.Ali, (2001). Theoretical study of Mn K-edge excitations in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , *J Synchotron Rad.* 8,898-900.
- [11] Perovsky dan J. Z. Sun (1998). *IBM Journal of Research and Development*, vol. 42 Number 1.
- [12] J.B.A.A. Elemans, B. Van Laar, R. Van Deer Veen and B.O. Loopstra (1971). *J. Solid State Chemistry* 3, 238.
- [13] Z. Popovic and S. Sathpaty (2000). *Physical Review B*, Lett.84 1603 , The American Physical Society.

- [14] Qiwu Zhang dan Fumio Satio (2000). Mechanochemical synthesis of  $\text{LaMnO}_3$  from  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Powders. *Journal of Alloys and Compounds* 297 (2000) 99–103.
- [15] P.W Akins (1990), *Physical Chemistry*, Oxford University Press.
- [16] M. Omar (1993), *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley.
- [17] Chemistry (2005). Lab 7 EPR Spectroscopy Introduction. Juni 20, 2005.  
<http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem435/Lab7/intro.html>
- [18] Gordon M. Barrow (1996), *Physical Chemistry*, McGraw-Hill.
- [19] B. Engin, O. Güven and F. Köksal (1999), Thermoluminescence and electron spin resonance properties of some travertines from Turkey, *Physics Journal*.  
<Http://www.sciencedirect.com.wwwproxy0.nun.unsw.edu.au/science>
- [20] Sugihartono, Iwan (2001). Studi Spin  $\frac{1}{2}$  Antiferomagnetik  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  dalam Sistem 1 Dimensi pada Temperature Ruang dengan Metode Resonansi Spin Elektron. Skripsi. Universitas Indonesia.
- [21] J. E. Wertz and J.R Bolton (1972), *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill.
- [22] WebElements: the periodic table on the web (2008). Lanthanum compounds: dilanthanum trioxide. November 27, 2008. [http://www.webelements.com/compounds/lanthanum/dilanthanum\\_trioxide.html](http://www.webelements.com/compounds/lanthanum/dilanthanum_trioxide.html)
- [23] Wikipedia, the free encyclopedia. (2008). Lanthanum(III)\_oxide. November 27, 2008. [http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum\(III\)\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum(III)_oxide)
- [24] Swanson, Fuyat, *Natl Bur. Stand. (U.S.), Circ.*, 539, III, 33 (1954).
- [25] WebElements: the periodic table on the web (2008). Magnesium compounds: magnesium oxide. November 27, 2008. [http://www.webelements.com/compounds/magnesium/magnesium\\_oxide.html](http://www.webelements.com/compounds/magnesium/magnesium_oxide.html)
- [26] Wikipedia, the free encyclopedia. (2008). Magnesium\_oxide. November 27, 2008. [http://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_oxide)
- [27] Freund, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 47,739 (1970).

- [28] WebElements: the periodic table on the web (2008). Manganese compounds: manganese dioxide. November 27, 2008. [http://www.webelements.com/compounds/manganese/manganese\\_dioxide.html](http://www.webelements.com/compounds/manganese/manganese_dioxide.html)
- [29] Wikipedia, the free encyclopedia. (2008). Magnesium\_oxide. November 27, 2008. [http://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_oxide)
- [30] Liles, D., Rossouw, M., Thackeray, M., Div. Mater. Sci. & tech, CSIR, Pretoria, South Africa, Private Communication (1992).
- [31] B. Kurniawan, I. P. Siahainenia, B. Siswanto, L. Hermanto, Sumarjianto, M. Didik O., A. Sarmawan, Y.E. Gunanto, A. K. Dudung, P. S. Bambang, Suharno (2005). Studi Awal Karakterisasi ESR sampel Mangant  $\text{CaMnO}_3$ . Jurnal Sains Materi Indonesia vol. 7 no.1, hlm 52.





**LAMPIRAN**

Lampiran

Tabel Kemunculan Puncak pada Pola Difraksi Sinar X

Miling 10 jam			Miling 8 jam			Miling 5 jam			Ket
x=0	x=0.35	x=0.5	x=0	x=0.35	x=0.5	x=0	x=0.35	x=0.5	
sudut 2 $\theta$	sudut 2 $\theta$	sudut 2 $\theta$	sudut 2 $\theta$	sudut 2 $\theta$	sudut 2 $\theta$	sudut 2 $\theta$	sudut 2 $\theta$	sudut 2 $\theta$	
	20.63								MgO
26.48	26.42	26.53	26.55	26.60	26.72	26.63	26.68	26.59	LaMgMnO
37.64	37.82	37.78	37.75	37.98	37.91	37.82	38.08	37.81	LaMgMnO
38.06		38.21	38.10		38.30	38.24		38.22	LaMgMnO
						41.23			La2O3
								44.77	La2O3
46.68	46.93	46.81	46.73	46.81	46.95	46.83	47.04	46.85	LaMgMnO
47.38			47.36			47.49		47.62	MgO
								53.21	MgO
54.64	54.63	54.86	54.80	54.73	54.92	54.77	54.81	54.92	LaMgMnO
61.76	61.73	61.80	62.06	61.91	62.08		61.96	61.84	LaMgMnO
68.37	68.58	68.55	68.40	68.71	68.77	68.42	68.81	62.40	LaMgMnO
								68.63	La2O3
69.02			69.17		69.58	69.18		69.52	LaMgMnO
	79.08						80.76		La2O3
80.62	81.00	81.00	81.54	81.23	81.15	81.54	81.20	81.04	LaMgMnO
		81.92			81.95			81.91	LaMgMnO
		87.69		87.23	87.65		88.57		?
	91.47					90.19			?
92.85	93.35	93.21	93.61	93.40	93.30	92.95	93.44	93.50	LaMgMnO
								94.08	?
	97.73					98.51			?

# Hasil GSAS (General Structure Analysis System)

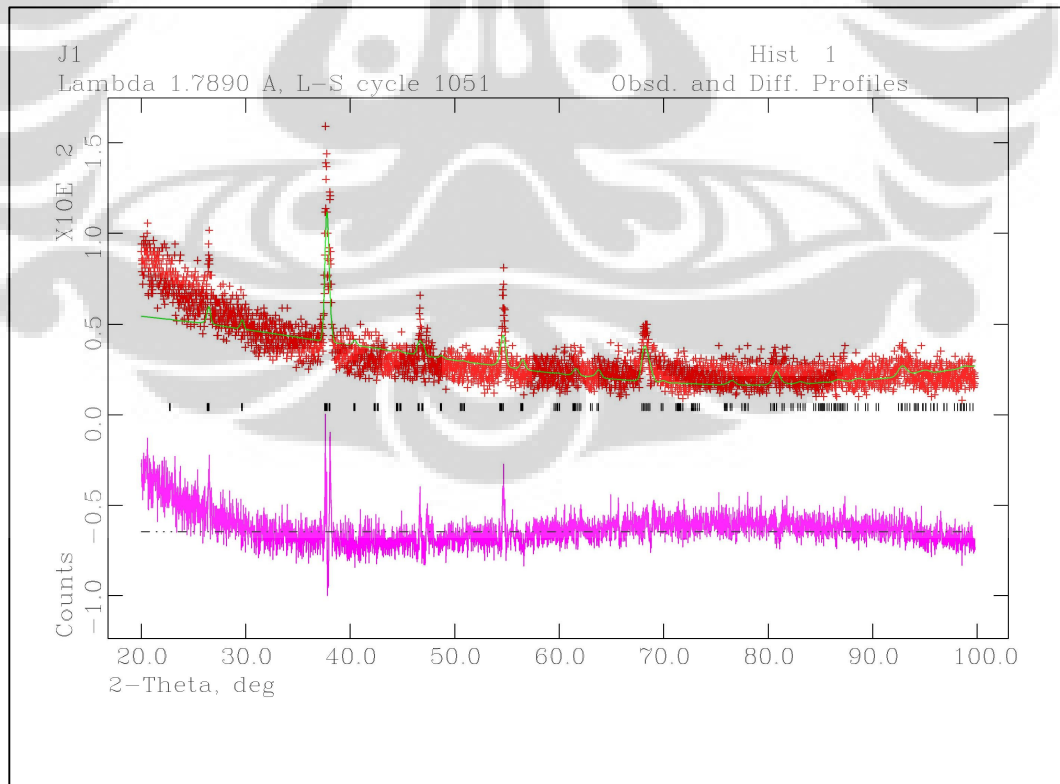
## LaMnO<sub>3</sub>

LaMnO3	Parameter Kisi ( Å )	
Struktur : Orthorombic	a	5.485513
Space Group: Pnma	b	7.829379
	c	5.546993

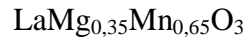
Unsur	Posisi atom		
	x	y	z
La	0.54335	0.25	0.00637
Mn	0	0	0
O(1)	-0.01078	0.25	-0.07338
O(2)	0.30145	0.03854	0.22576

Chi square	2.029
Rwp	0.2502
Cycles	1051

Ref: P. Norby et al, Journal Solid State Chemistry 119, 191 – 196 (1995): The Crystal Structure of LaMnO<sub>3</sub> at Room Temperature and at 1273 K under N<sub>2</sub>



## Hasil GSAS (General Structure Analysis System)

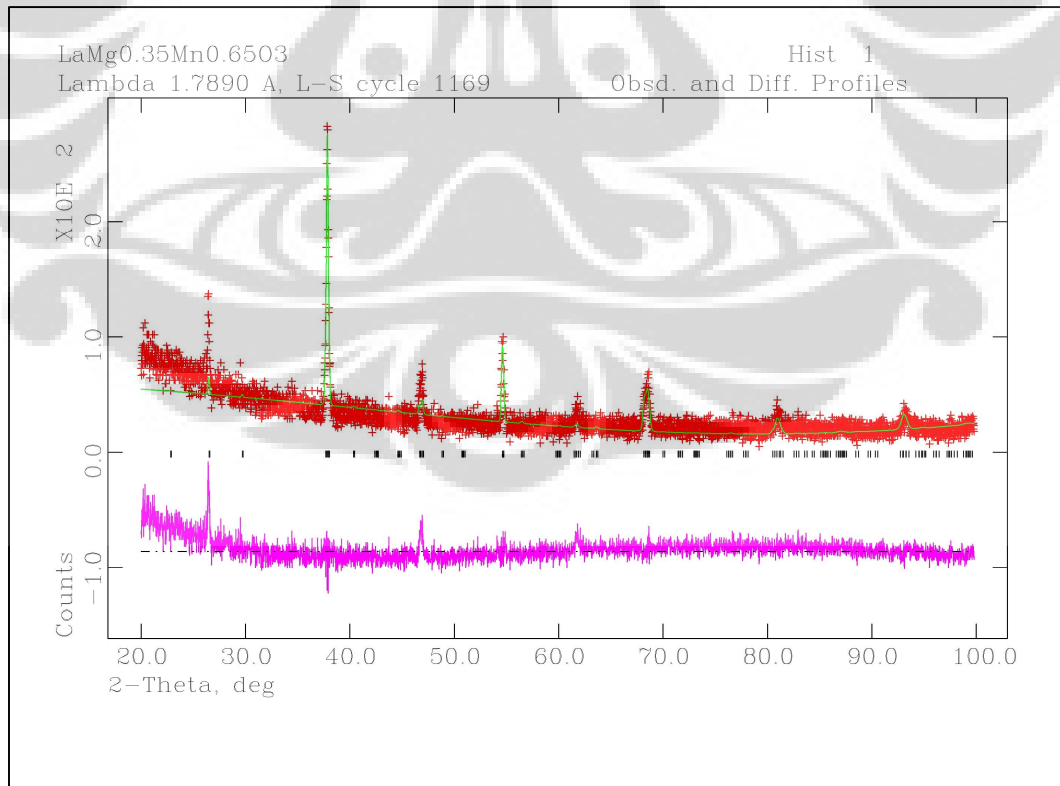


<b>LaMg0.35Mn0.65O3</b>	Parameter Kisi ( Å )	
Struktur : Orthorombic	a	5.534599
Space Group: Pnma	b	5.492229
	c	7.794384

Unsur	Posisi atom		
	x	y	z
La	0.99472	0.01791	0.25
Mg	0.5	0	0
Mn	0.5	0	0
O(1)	0.0431	0.4961	0.25
O(2)	0.7311	0.2681	0.04628

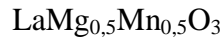
Chi square	2.056
Rwp	0.2523
Cycles	1169

Ref: J. Blasco et al, Physical Review B 70, 094426 (2004):  
Structure and Magnetic Properties of  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$





Hasil GSAS (General Structure Analysis System)

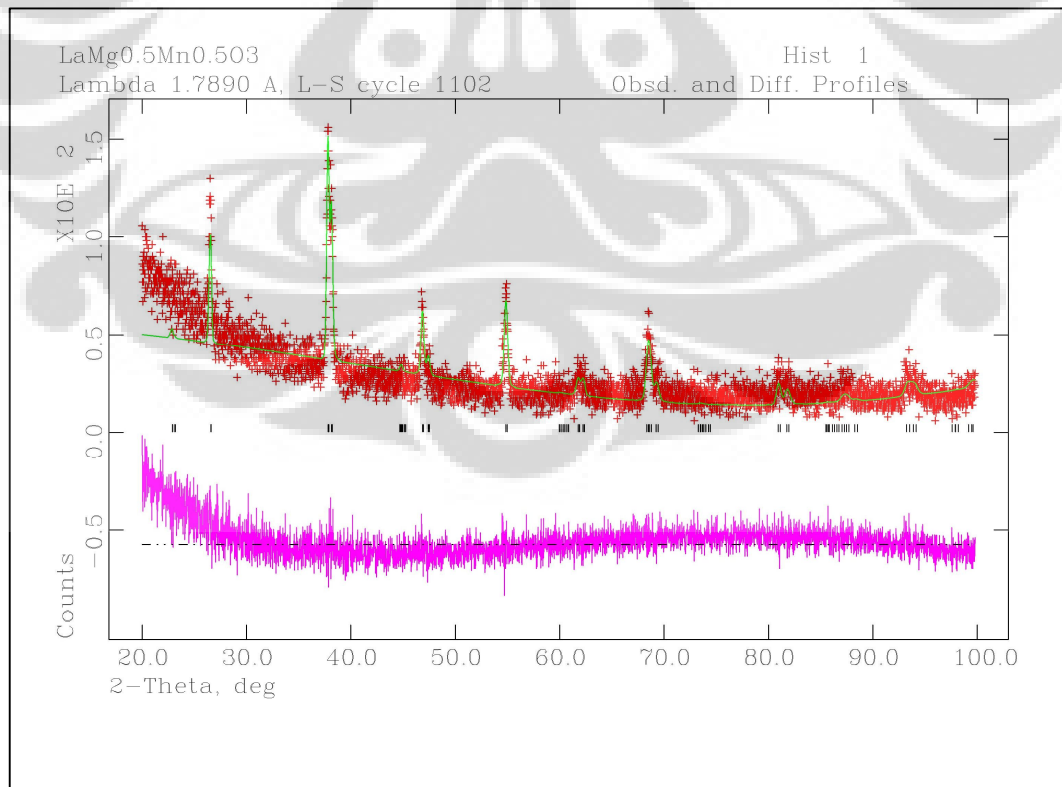


<b>LaMg0.5Mn0.5O3</b>	Parameter Kisi ( $\text{\AA}$ )	
Struktur : Rhombohedral	a	5.508244
Space Group: R -3	b	5.508244
	c	13.32224

Unsur	Posisi atom		
	x	y	z
La	0	0	0.24981
Mg	0	0	0.5
Mn	0	0	0
O	0.5591	0.0112	0.25215

Chi square	2.053
Rwp	0.2607
Cycles	1142

Ref: J. Blasco et al, Physical Review B 70, 094426 (2004):  
Structure and Magnetic Properties of  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$



## Penghitungan Ukuran Butir

Persamaan Scherer: 
$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta}$$

Panjang gelombang yang digunakan  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ , serta menggunakan program Bella versi 2.12 untuk mengukur FWHM. (lebar pola pada setengah tinggi maksimum).

(Ref: A.Gupta et al, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 1, No. 1, March 2006, p.1-9: Nano and Bulk Crystals Of ZnO: Synthesis and Characterization)

Hasil penghitungan ukuran grain sampel pada sudut  $2\theta \approx 38^\circ$

Sampel  $\text{LaMg}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_3$  waktu milling 8 jam

Proses	sudut $2\theta$ (derajat)	k (radian)	FWHM (radian)	lambda (A)	Ukuran grain (nm)	Keterangan
Proses 2	37.82	0.9	0.2544	1.789	66.895	Pemanasan 1300C
Proses 3	38.01	0.9	0.2986	1.789	57.039	Penggerusan 8 jam kedua
Proses 4	37.98	0.9	0.2502	1.789	68.042	Pemanasan 1100C

Hasil penghitungan ukuran grain sampel pada sudut  $2\theta \approx 54,7^\circ$

Sampel  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

Sampel	sudut $2\theta$ (derajat)	k (radian)	FWHM (radian)	lambda (A)	Ukuran grain (nm)
$x = 0$ ; milling 5 jam	54.77	0.9	0.2492	1.789	72.763
$x = 0$ ; milling 8 jam	54.795	0.9	0.2228	1.789	81.395
$x = 0$ ; milling 10 jam	54.635	0.9	0.1972	1.789	91.895
$x = 0,35$ ; milling 5 jam	54.81	0.9	0.2894	1.789	62.664
$x = 0,35$ ; milling 8 jam	54.725	0.9	0.2572	1.789	70.486
$x = 0,35$ ; milling 10 jam	54.63	0.9	0.2206	1.789	82.145
$x = 0,5$ ; milling 5 jam	54.915	0.9	0.2811	1.789	64.552
$x = 0,5$ ; milling 8 jam	54.92	0.9	0.2712	1.789	66.906
$x = 0,5$ ; milling 10 jam	54.855	0.9	0.2626	1.789	69.077