



UNIVERSITAS INDONESIA

JUDUL

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ SEBAGAI
BAHAN GIANT MAGNETORESISTANCE DENGAN BERBAGAI
VARIASI x DAN y**

DISERTASI

MILIK PERPUSTAKAAN
FMIPA - UI

**YOHANES EDI GUNANTO
NPM. 8305000078**

PERPUSTAKAAN
FAKULTAS MIPA-UI

TIDAK DIPINJAMKAN
HANYA BACA DITEMPAT

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI MATERIALS SCIENCE

UNIVERSITAS INDONESIA

DESEMBER 2009

HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi ini diajukan oleh :
Nama : Yohanes Edi Gunanto
NPM : 8305000078
Program Studi : Material Sains
Judul Disertasi : Sintesis dan Karakterisasi $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$
Sebagai Bahan *Giant Magnetoresistance* dengan
Berbagai Variasi x dan y .

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

DEWAN PENGUJI

Promotor : Dr.d'Etat. Suharjo Poertadji
Kopromotor : Dr. Budhy Kurniawan
Tim Penguji : Dr. Adi Basukriadi, M.Sc (Ketua) (.....)
Dr. Bambang Sugiyono (Anggota) (.....)
Prof. Yohanes Surya, Ph.D (Anggota) (.....)
Dr. Agus Purwanto (Anggota) (.....)
Dr. Mohammad Aziz Majidi (Anggota) (.....)

Ditetapkan di:

Tanggal :

KATA PENGANTAR

Beberapa dekade terakhir ini, perkembangan teknologi tentang media penyimpan data elektronik sangat pesat. Dari ukuran fisik yang semakin kecil, tapi berkemampuan menyimpan data yang jauh lebih besar sampai dengan penemuan bahan-bahan yang baru yang mempunyai sifat *magnetoresistansi*, yaitu sifat dimana nilai resistivitas bahan akan berubah karena pengaruh medan magnet luar.

Penelitian ini membahas tentang sintesis dan karakterisasi sampel *lanthanum manganat tanah jarang* yang didoping dengan Cu pada posisi Mn, $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ dengan nilai $x = 0,1; 0,5$ dan $0,9$ serta $0 \leq y \leq 0,20$ yang juga mempunyai sifat *magnetoresistansi*. Tentunya penelitian ini masih jauh dari sempurna, sehingga perlu untuk dikembangkan lagi. Dengan demikian akan didapatkan suatu bahan yang benar-benar berkualitas baik sehingga menghasilkan manfaat untuk semakin memperbaiki taraf hidup manusia yang humanis dan tidak merusak lingkungannya.

Ada beberapa kendala dalam penelitian ini, terutama tentang peralatan eksperimen yang sangat minim dan sebagian sampai saat ini belum ada di Indonesia. Untuk ini Penulis sangat berterima kasih kepada :

1. Prof. Hidekazu Tanaka yang telah memperkenankan penulis untuk menggunakan fasilitas di Tanaka Lab. For low-temperature, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan.
2. Dr. Agus Purwanto yang telah mendampingi, membimbing dan membantu dengan semangat yang tinggi serta penuh kesabaran dalam pengukuran yang menggunakan fasilitas reaktor serba guna di BATAN Serpong, Tangerang.
3. Dr. Setyo Purwanto yang mengizinkan penulis untuk melakukan preparasi sampel dengan *High Energy Milling* (HEM) di BATAN Serpong, Tangerang.
4. Prof. James Brooks dan mas Eden yang telah mengizinkan dan membantu penulis untuk melakukan pengukuran di Lab. For magnetics Florida State University, Amerika.

Selain berkaitan dengan alat di atas, tentunya Penulis juga mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Dr. Suharjo Poertadji yang telah memberi bimbingan dalam penulisan hasil penelitian ini.
2. Dr. Budhy Kurniawan yang dengan rela dan ikhlas menemani serta membantu Penulis untuk melakukan pengukuran di Tanaka Lab for low-temperature, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, serta menjadi tempat untuk diskusi.
3. Drs. Widia Nursiyanto, M.Sc yang dengan rela menemani pengukuran saat di Jepang serta dorongan semangatnya untuk melakukan penelitian ini.
4. Prof. Yohanes Surya yang telah membantu pendanaan sehingga Penulis dapat melakukan pengukuran di Jepang.
5. Saudara Wisnu Ari, S.Si, Jazuli, M.Si dan Otriyanto, M.Si yang dengan rela menemani Penulis saat preparasi sampel di BATAN Serpong, Tangerang.
6. Dosen-dosen program doktoral yang tidak mungkin disebutkan satu-persatu.
7. Teman-teman program doktoral : Priyono, Musni, Junaidi serta yang lainnya yang tidak disebutkan satu-persatu yang menjadi inspirasi sehingga Penulis dapat menyelesaikan penelitian ini.

Terakhir secara khusus Penulis berterima kasih pada Istri dan anak-anak yang terkasih, karena kasih sayang dari kalian semualah maka penelitian ini dapat selesai. Semoga berkat Tuhan selalu ada dalam keluarga kita. Jadikanlah ini sebagai semangat untuk selalu terus belajar, *Long life education* sehingga dapat melayani sesamamu dengan lebih baik, tanpa membedakan ras, suku atau kepercayaannya.

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama : Yohanes Edi Gunanto
NPM : 8305000078
Program Studi : Material Sains
Departemen : Fisika
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia
Jenis Karya : Disertasi

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 :

Sintesis dan Karakterisasi $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ Sebagai Bahan Giant Magnetoresistance Dengan Berbagai Variasi x dan y .

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan hak bebas Royalti Non-eksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (data base), merawat dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik hak cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di :

Pada Tanggal :

Yang menyatakan

(Yohanes Edi Gunanto)

Nama : Yohanes Edi Gunanto
Program Studi : Ilmu Material
Judul : Sintesis dan Karakterisasi $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{MnO}_3$ Sebagai Bahan Giant Magnetoresistance Dengan Berbagai Variasi x dan y.

Abstrak

Thesis ini menyajikan hasil penelitian eksperimen tentang struktur, besaran magnet, *specific heat* dan *giant magnetoresistance* dari sampel polikristal manganat tanah jarang seri $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $x = 0,1; 0,47$ dan $0,73$ dan $0 \leq y \leq 0,19$. Sampel disiapkan dengan metode reaksi zat padat. Analisis struktur menggunakan difraksi sinar-x dan *high resolution powder diffraction* (HRPD) dengan program *fullprof*. Semua sampel mempunyai struktur *orthorhombic* dengan *space group Pnma*. Pada suhu kamar semua sampel bersifat paramagnetik dan berubah menjadi campuran antara antiferromagnetik (AFM) dengan ferromagnetik (FM) pada suhu rendah dan juga akibat adanya medan magnet luar. Pendopongan Cu pada posisi Mn mengakibatkan menurunnya momen magnet μ_B . Besaran *specific heat* pada suhu rendah didominasi oleh faktor *charge carriers* (γ), sedangkan faktor kisi β konstan, sementara faktor spin wave-nya (δ) diabaikan. Sifat giant magnetoresistance (GMR) pada suhu ruang menunjukkan bahwa pendopongan Cu pada Mn mengakibatkan menurunnya nilai magnetoresistansinya. Semakin tinggi nilai medan magnet luar, maka nilai magnetoresistansinya juga semakin naik.

Kata kunci : *Giant magnetoresistance*, Manganat tanah jarang, *orthorhombic*, Pendopongan.

Name : Yohanes Edi Gunanto
Study Program : Materials Science
Title : Synthesis and Characterization $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$
as a Matter Giant Magnetoresistance with the variation
 x and y .

Abstract

This thesis presents result of an experimental study on structure, magnetic properties, specific heat and giant magnetoresistance of polychrystal samples manganese rare-earth series $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ with $x = 0.1; 0.5, \text{ and } 0.9$ and $y = 0; 0.05; 0.10; 0.15, \text{ and } 0.20$. All samples prepared by solid state reaction. The structure analysis use x-ray diffraction and high resolution powder diffraction with fullprof program. The structure of all samples are *orthorhombic* with space group *Pnma*. At room temperature all samples are paramagnetic and change became ferromagnetic at low temperature and consequence external magnetic field too. The doping Cu at Mn site makes decrease the moment magnetic μ_B . The specific heat at low temperature, upon increasing the Cu dopant, the γ and therefore the charge carriers increase. The specific heat for all samples are insensitive to the external magnetic field up to 9 T. The presence of external magnetic field has no influence on the β value for samples with and without Cu-dopant. At room temperature, the doping of Cu at Mn makes decrease the magnetoresistance. The increasing external magnetic field, the magnetoresistance are increasing to.

Key word : Giant magnetoresistance, manganese rare-earth, *orthorhombic*, the doping.

DAFTAR ISI

LEMBAR JUDUL	i
PENGESAHAN	ii
KATA PENGANTAR	iii
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	v
ABSTRAK	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xi
I. PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	6
1.3. Tujuan Penelitian.....	7
1.4. Batasan Masalah	8
1.5. Hipotesis	8
1.6. Sistematika Penulisan	8
II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Struktur Kristal	9
2.2. Sifat Magnetik	11
2.3. Kalor Spesifik	16
3.4. Magnetoresistansi	19
III. METODE PENELITIAN	
3.1. Tempat dan Waktu Penelitian	26
3.2. Bahan Penelitian	26
3.3. Alat Penelitian	27
3.3.1. Peralatan Preparasi sampel	27
3.3.2. Peralatan Analisis	27

3.4. Preparasi Sampel	28
3.4.1. Proses Preparasi sampel	28
3.4.2. Evaluasi Kristalografi	33
3.4.2.1. XRD	33
3.4.2.2. HRPD	34
3.5. Karakterisasi sifat <i>Giant Magnetoreistance</i> (GMR)	34
3.6. Evaluasi Sifat <i>Giant Magnetoresistance</i>	38
3.6.1. Kalor Spesifik	38
3.6.2. Sifat Magnetik	39
3.6.3. Resistivitas (GMR)	40
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1. Karakterisasi kristalografi	41
4.1.1. Difraksi sinar-X (XRD)	41
4.1.2. <i>High Resolution Powder Diffraction</i> (HRPD)	47
4.2. Karakterisasi <i>Giant Magnetoresistance</i> (GMR)	64
4.3. Evaluasi Sifat GMR	66
4.3.1. Kalor Spesifik.....	67
4.3.2. Sifat Kemagnetan	72
4.3.2.1. <i>Magnetic Property Measurement System</i>	72
4.3.2.2. <i>High Resolution Powder Diffraction</i>	86
4.3.3. Resistivitas	92
V. KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1. Kesimpulan	100
5.2. Saran-saran	101
LAMPIRAN	102
DAFTAR REFERENSI	113

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Daftar hasil penelitian $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$21

Tabel 3.1. Daftar bahan yang digunakan sebagai bahan dasar pembuat $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$26

Tabel 4.1. Parameter kisi tanpa doping Cu 43

Tabel 4.2. Parameter kisi $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$) hasil XRD45

Tabel 4.3. Parameter kisi $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ ($0 \leq y \leq 0.20$)46

Tabel 4.4. *Phase, space group* dan parameter kisi senyawa $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0$ dan 0.1)50

Tabel 4.5. Parameter kisi, struktur, *space group* sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{(1-y)}Cu_{(y)}O_3$ hasil HRPD pada suhu ruang.55

Tabel 4.6. Parameter kisi, struktur, *space group* sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{(1-y)}Cu_{(y)}O_3$ hasil HRPD pada suhu rendah.56

Tabel 4.7. Parameter kisi, struktur, *space group* sampel $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{(1-y)}Cu_{(y)}O_3$ hasil HRPD pada suhu ruang.....62

Tabel 4.8. Parameter kisi, struktur, *space group* sampel $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{(1-y)}Cu_{(y)}O_3$ hasil HRPD pada suhu rendah.62

Tabel 4.9. Hasil Pengukuran γ , β , θ_D dan $N(E_F)$ pada $R_{1-x}A_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ dengan variasi x dan y70

Tabel 4.10. Momen magnetik $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{(1-y)}Cu_{(y)}O_3$ ($0 \leq y < 0.13$)89

Tabel 4.11. Momen magnetik $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{(1-y)}Cu_{(y)}O_3$ ($0 \leq x \leq 0.19$).....91

Tabel 4.12. Nilai Magnetoresistensi dan T_{CO} untuk sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$99

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1.	Ilustrasi proses pembacaan data longitudinal ¹	1
Gambar 1.2.	Gambaran perbandingan daya dan biaya pada beberapa teknologi sensor medan magnet rendah.	3
Gambar 2.1.	Struktur perovskite kubik yang ideal, menunjukkan Antiferromagnetik tipe-A untuk LaMnO_3 . Juga ditunjukkan model bidang dasar yang terdistorsi (Q_2) dan model stretching octahedral (Q_3).....	10
Gambar 2.2.	Susseptibilitas terhadap suhu (a).Diamagnetik,(b).Paramagnetik, (c).Ferromagnetik, dan (d).Antiferromagnetik	12
Gambar 2.3.	Macam-macam jenis antiferromagnetik	13
Gambar 2.4.	(a).Variasi suhu pada magnetisasi dari $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ $x = 0.02-0.25$ dan (b).Variasi μ_B vs x pada suhu 50 K untuk $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$	13
Gambar 2.5.	Kurva histeresis magnetik $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.20, 0.04, 0.06, 0.08$) pada suhu 50 K.	14
Gambar 2.6.	Kurva hambatan jenis vs suhu dan magnetisasi vs suhu Pada $H = 1 - 7$ T untuk pendinginan dan pemanasan	20
Gambar 2.7.	Kurva variasi suhu pada hambatan jenis listrik $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ dengan $x = 0.02 - 0.25$	20
Gambar 3.1.	Diagram alir penelitian	25
Gambar 3.2.	Skema pemanasan tahap 1 dan 2 pada metode I	30
Gambar 3.3.	Skema pemanasan tahap 1 dan 2 pada metode II	31
Gambar 3.4.	Diagram alir pembuatan sampel sampai karakterisasi metode I ..	31
Gambar 3.5.	Diagram alir pembuatan sampel sampai karakterisasi metode II..	32
Gambar 3.6.	Skema rangkaian <i>four point probe</i>	35
Gambar 3.7.	Kotak dialog pengukuran GMR.	36
Gambar 3.8.	PPMS untuk mengukur panas jenis sebagai fungsi suhu.....	38

Gambar 3.9.	Alat ukur Magnetisasi M vs T dan M vs H	39
Gambar 4.1.	Pola XRD $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ dan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$ yang diproses dengan metode I.	42
Gambar 4.2.	Pola XRD sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ dalam bentuk pelet setelah furnace $1100^{\circ}C$	42
Gambar 4.3.	Pola XRD sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3$ dalam bentuk pelet setelah furnace $1100^{\circ}C$	43
Gambar 4.4.	Pola XRD sampel $La_{0,73}Ca_{0,27}MnO_3$ dalam bentuk pelet setelah furnace $1100^{\circ}C$	43
Gambar 4.5.	Hasil karakterisasi dengan XRD $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$	44
Gambar 4.6.	Hasil refine senyawa $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$	44
Gambar 4.7.	Hasil refine senyawa $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{1-y}Cu_yO_3$	46
Gambar 4.8.	Pola neutron Scattering $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ pada suhu : 11.25 K, 80 K, 180 K dan 298 K.	48
Gambar 4.9.	Pola neutron scattering $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$ pada suhu : $T = 12$ K, 80 K, 100 K, 180 K, dan 297 K.	48
Gambar 4.10.	Hasil refine pola neutron scattering $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ pada suhu 180 K.	49
Gambar 4.11.	Hasil refine pola Neutron Scattering $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$ pada suhu 180 K.	50
Gambar 4.12.	Hasil refine sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3$ pada suhu ruang dan suhu 20 K	51
Gambar 4.13.	Hasil refine sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,98}Cu_{0,02}O_3$ pada suhu ruang dan suhu 20 K	52
Gambar 4.14.	Hasil refine sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3$ pada suhu ruang dan suhu 20 K	53
Gambar 4.15.	Hasil refine sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O_3$ pada suhu ruang dan suhu 18 K	54

Gambar 4.16. Hasil refine sampel $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}\text{O}_3$ pada suhu ruang	.55
Gambar 4.17. Hasil refine sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{MnO}_3$ pada suhu ruang dan suhu 13 K.....	57
Gambar 4.18. Hasil refine sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,94}\text{Cu}_{0,06}\text{O}_3$ pada suhu ruang dan suhu 13 K	58
Gambar 4.19. Hasil refine sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_3$ pada suhu ruang dan suhu 19 K	59
Gambar 4.20. Hasil refine sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}\text{O}_3$ pada suhu 260 K dan suhu 21 K	60
Gambar 4.21. Hasil refine sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}\text{O}_3$ pada suhu 270 K dan suhu 14 K	61
Gambar 4.22. Volume vs y seri $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_{(y)}\text{O}_3$ pada suhu kamar (RT) dan suhu rendah (LT).....	63
Gambar 4.23. Volume vs y seri $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_{(y)}\text{O}_3$ pada suhu kamar (RT) dan suhu rendah (LT).....	64
Gambar 4.24. Magnetoresistansi vs medan magnet $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,1; 0,47, \text{ dan } 0,73$) pada suhu kamar.....	64
Gambar 4.25. Magnetoresistansi vs medan magnet senyawa $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0,02 \leq y \leq 0,13$).....	65
Gambar 4.26. Magnetoresistansi vs medan magnet senyawa $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0,02 \leq y \leq 0,19$).....	66
Gambar 4.27. Specific heat vs suhu $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $y = 0,02, 0,09$ dan $0,13$ pada $H = 0$ T	68
Gambar 4.28. Grafik C/T vs T^2 untuk sampel $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $y = 0,02; 0,09$ dan $0,13$ pada $H = 0$ T dan $T < 30$ K.....	69
Gambar 4.29. Specific heat vs suhu pada $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{0,91}\text{Cu}_{0,09}\text{O}_3$ dengan $H = 0$ T, 5 T dan 9 T.	71
Gambar 4.30. Specific heat vs suhu pada $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}\text{O}_3$ dengan $H = 0$ T dan 9 T.	71

Gambar 4.31. Grafik C/T vs T^2 untuk sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O_3$ pada $H = 0$ T dan 9 T.	72
Gambar 4.32. Grafik C/T vs T^2 untuk sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O_3$ pada $H = 0$ T dan 9 T.	72
Gambar 4.33. Magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ pada suhu 80 K.	73
Gambar 4.34. Magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ pada suhu 80 K untuk $0 \leq H \leq 0,5$ T.....	73
Gambar 4.35. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M - T$ pada $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$	74
Gambar 4.36. Kurva $1/\chi$ sebagai fungsi suhu pada $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$	74
Gambar 4.37. Kurva $M - La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3$ pada $T = 110$ K.....	75
Gambar 4.38. Kurva $M - H La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,98}Cu_{0,02}O_3$ pada $T = 120$ K dan 135 K.....	75
Gambar 4.39. Kurva $M - H La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3$ pada $T = 120$ K dan 140 K.....	76
Gambar 4.40. Kurva $M - H La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O_3$ pada $T = 90$ K dan 110 K.....	76
Gambar 4.41. Kurva $M - H La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,87}Cu_{0,13}O_3$ pada $T = 30$ K dan 70 K.....	77
Gambar 4.42. Kurva $M - H La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3$ dan $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O_3$ Pada suhu yang sama $T = 110$ K.....	77
Gambar 4.43. Kurva $M - T La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3, H = 2$ mT.....	78
Gambar 4.44. Kurva $M - T La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O_3, H = 2$ mT.....	79
Gambar 4.45. Kurva $M - T La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3, H = 2$ mT.....	79
Gambar 4.46. Kurva $M - T La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O_3, H = 2$ mT.....	80
Gambar 4.47. Kurva $M - La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,87}Cu_{0,13}O_3, H = 2$ mT.....	80

Gambar 4.48. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{MnO}_3$	81
Gambar 4.49. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,94}\text{Cu}_{0,06}\text{O}_3$	81
Gambar 4.50. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_3$	82
Gambar 4.51. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}\text{O}_3$	82
Gambar 4.52. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}\text{O}_3$	83
Gambar 4.53. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$, $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{MnO}_3$	84
Gambar 4.54. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$, $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,94}\text{Cu}_{0,06}\text{O}_3$	84
Gambar 4.55. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$, $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_3$	85
Gambar 4.56. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$, $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}\text{O}_3$	85
Gambar 4.57. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$, $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}\text{O}_3$	86
Gambar 4.58. Hasil refine HRPD $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ pada $T = 298 \text{ K}$ dan $T = 11.25 \text{ K}$	87
Gambar 4.59. Hasil refine HRPD $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$ pada $T = 300 \text{ K}$ dan $T = 13 \text{ K}$	88
Gambar 4.60. Hasil refine HRPD $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,271}\text{MnO}_3$ pada $T = 300 \text{ K}$ dan $T = 13 \text{ K}$	90
Gambar 4.61. Resistivitas Vs Suhu $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0,00 \leq y \leq 0,13$).	92
Gambar 4.62. Resistivitas Vs Suhu $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0,00 \leq y \leq 0,19$).	93
Gambar 4.63. Resistivitas Vs Suhu $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$	94

Gambar 4.64. Kurva magnetoresistansi vs suhu $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ untuk $0 \leq y \leq 0,13$	96
Gambar 4.65. Kurva magnetoresistansi vs suhu $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ untuk $0 \leq y \leq 0,19$	98
Gambar 4.66. Plot grafik (a) mott model $\text{Ln } R \text{ vs } 1/T^{0,25}$ dan (b). Model semikonduktor kristalin $\text{Ln } R \text{ vs } 1/T$	99



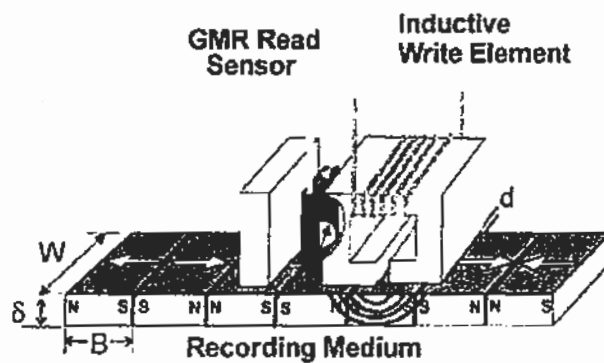
BAB I

Pendahuluan

Sebagai pendahuluan, akan dikemukakan : latar belakang, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, hipotesis dan sistematika penulisan.

1.1. Latar Belakang

Teknologi perekam magnetik yang diterapkan dalam akhir abad kedua puluh satu ini dikembangkan kedalam aplikasi material magnetik yang sangat canggih. Saat ini *disk drive* magnetik didasarkan pada sistem perekam longitudinal. Magnetisasi pada perekaman bit diletakkan pada bidang disk. Sistem terdiri atas kepala perekam (*recording head*) tersusun secara terpisah elemen pembaca dan penulis, yang diletakkan diatas butir-butir medium perekamnya pada jarak sangat dekat seperti yang diilustrasikan pada gambar 1.1¹. Elemen penulis induktif merekam data dalam pola-pola magnetisasi horisontal, kemudian informasi tersebut dibaca kembali dengan elemen pembaca *Giant Magnetoresistance* (GMR) melalui pengukuran medan magnet yang menyimpang dari transisi antara daerah yang magnetisasinya berlawanan. Pada akhirnya, satuan prosesing signal mentransformasi signal yang sama, yang terbaca kembali kedalam aliran bit-bit data.



Gambar 1.1. Ilustrasi proses pembacaan data longitudinal¹.

Teknologi magnetik lapisan tipis menghasilkan perubahan resistansi yang besar dalam medan magnet. Fenomena ini disebut sebagai GMR untuk membedakan dari anisotropi magnetoresistansi (AMR). Resistansi AMR menunjukkan perubahan resistansi $< 3\%$, sedangkan material GMR perubahan resistansinya antara $10\% - 20\%$. Lapisan GMR mempunyai dua atau lebih lapisan magnetik yang dipisahkan oleh lapisan non-magnetik. Oleh karena bergantung pada spin, maka hamburan dari elektron-elektron konduksi, resistansinya akan maksimum ketika momen magnet pada kondisi antiparalel. Resistansi akan minimum ketika spin-spin tersebut paralel^{2,3,4}. Susunan yang digunakan dalam sensor GMR adalah lapisan-lapisan yang tidak saling menempel (*unpinned sandwiches*), dari katup spin antiferromagnetik (*antiferromagnetic pinned spin valve*) dan multilapisan antiferromagnetik. Pembuatan komputer semakin banyak menggunakan katup spin seperti *head* pembaca magnetik dalam *hard disc*⁵. Material yang baik untuk *head* tersebut merupakan material *soft magnetic*, yang mempunyai permeabilitas tinggi, *coersivitas* rendah dan magnetisasi tinggi.

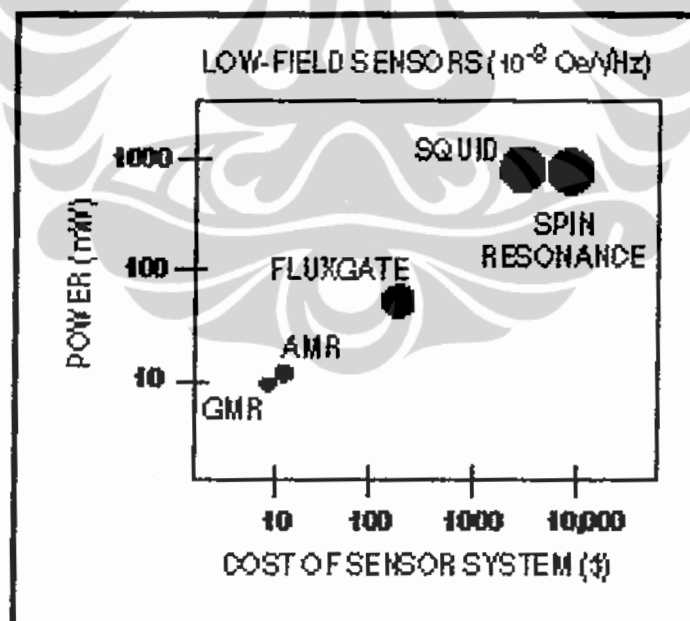
Perkembangan Giant Magnetoresistance (GMR) sekarang ini menunjukkan ketertarikan yang semakin meningkat untuk beberapa aplikasi dalam teknologi informasi dan magnetometry, hal ini dikarenakan ukurannya yang kecil, daya rendah dan relatif lebih murah. Dalam industri, sensor medan magnet sering digunakan untuk mengontrol dan pengukuran, misalnya sensor posisi linear dan putaran, sensor gigi pada roda gigi dan sensor arus. Dalam aplikasinya digunakan medan magnet yang besar, hal ini bertujuan untuk menghindari gangguan medan magnet akibat lingkungan seperti medan magnet bumi dan medan magnet dari bahan ferromagnetik. Medan yang terdeteksi secara umum disebabkan oleh magnet permanen atau arus dalam kumparan. Ukuran kuat medan magnet biasanya sepuluh sampai ratusan oersted ($1 \text{ Oe} = \sim 80 \text{ A/m}$).

Meskipun sangat sulit ditemukan saat pengukuran medan rendah, kuat medan magnetik yang lebih kecil dari 1 oersted sangat menarik perhatian dalam industri. Peralatan yang sensitif pada pengukuran medan magnet atau gradien medan magnet dapat mendeteksi pada jarak tertentu medan magnet kecil dari

bahan, contohnya kendaraan bermotor yang termagnetisasi oleh medan magnet bumi.

Sensor zat padat yang dapat mendeteksi kuat medan magnet yang lebih rendah dari medan magnet bumi dapat ditemukan pada beberapa aplikasi dalam hampir semua industri. Hasil yang lebih baik dalam magnetoresistansi diiringi penambahan eksploitasi struktur magnetik baru dalam sensor magnetik, head pembaca dan memori yang tidak mudah berubah (*nonvolatile memory*). Sensor GMR digunakan untuk menentukan orientasi magnetik secara tepat dan mendeteksi anomaly geophysics alami dan buatan, variasi fungsi physiological dan defek logam.

Sensor medan magnet zat padat mempunyai keuntungan dalam hal ukuran dan daya yang dikonsumsi jika dibandingkan dengan sumber dari koil, flux gate, dan teknik sensor yang lebih komplikasi, misalnya : SQUID (*superconducting quantum interference detectors*) dan *spin resonance magnetometers*. Sensor magnetik zat padat mengubah medan magnet kedalam tegangan atau hambatan.



Gambar 1.2. Gambaran perbandingan daya dan biaya pada beberapa teknologi sensor medan magnet rendah. Ukuran lingkaran mengindikasikan ukuran relatif dari device.

Senyawa oksida perovskite dengan rumus umum ABO_3 , dari tanah jarang dengan unsur transisi $3d$, merupakan salah satu senyawa yang penting yang masih diteliti beberapa dekade belakangan ini, karena kegunaannya pada industri bahan elektronik dan magnetik. Salah satu contoh senyawa oksida perovskite ini adalah $LaMnO_3$ (*lanthanum manganite / lanthanum manganese oxide*)⁶. $LaMnO_3$ merupakan salah satu induk dari keluarga bahan magnetik manganat yang beberapa dekade terakhir ini menarik banyak perhatian orang karena menunjukkan sifat listrik dan magnetik yang beragam, juga karena hubungan antara struktur, pembawa muatan dan sifat magnetiknya⁷, fenomena magnetoresistansi (MR) yang muncul membuat bahan ini menarik untuk dipelajari. Contoh induk keluarga magnetik yang lain adalah $CaMnO_3$ yang juga disebut dengan *calcium manganite / calcium manganese oxide*. Material ini menjadi pilihan untuk menyimpan data magnetik (*magnetic storage devices*) dan sebagai katoda pada sel bahan bakar oksida padat. Teknologi sel bahan bakar berkembang dalam beberapa tahun terakhir ini, selain memiliki efisiensi yang tinggi, juga sebagai sumber energi di masa depan⁸. Pada $LaMnO_3$, sifat magnetiknya muncul pada atom Mn. Dapat terjadi perubahan valensi pada atom Mn, sehingga pada MnO_2 merupakan ion Mn^{4+} , sedang pada $LaMnO_3$, merupakan ion Mn^{3+} . Perubahan ini disebut sebagai *charge ordered*, yang dapat mempengaruhi struktur magnetik atom Mn pada $LaMnO_3$ ⁹.

Substitusi sebgaaian atom Ca terhadap atom La pada $LaMnO_3$ membentuk senyawa manganat, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Senyawa ini menunjukkan sifat *colossal magnetoresistance* (CMR) dengan perubahan resistansi sebesar 100 % - 10.000 %. Fenomena ini menjadi topik yang menarik untuk mengetahui sifat-sifat manganat-tanah jarang yang didoping logam lain¹⁰.

Diagram fase $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ menunjukkan perbedaan pada fase feromagnetik (FM) dan antiferomagnetik (AFM) seperti halnya yang terjadi pada transisi fase insulator dan metal¹¹. Eksplorasi pengamatan pada senyawa *colossal magnetoresistance* (CMR) yang selama ini dilakukan belum memberikan informasi rinci mengenai mekanisme pendopingan elektron/hole. Munculnya fenomena CMR pada $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ diduga berasal dari perubahan ion Mn^{3+} pada

LaMnO_3 menjadi Mn^{4+} akibat substitusi La oleh Ca, sehingga harus memahami campuran valensi Mn^{3+} dan Mn^{4+} ¹². Selain itu sedikit sekali perhatian diberikan terhadap kontribusi fraksi CaMnO_3 pada diagram fase LaCaMnO_3 (LCMO) ¹³. Hal lainnya yang masih belum diketahui adalah keadaan dasar magnetik pada rezim pendopongan yang cenderung antiferomagnetik, dan sulit untuk membedakan fase sistem FM-AFM ¹⁴.

Substitusi *Cu* pada posisi *Mn* dapat mengubah nilai resistivitas, parameter kisi, dan suhu transisinya ^{15 - 33}. Pendopongan/substitusi *Cu* pada *Mn* sangat menarik karena masih terjadi kebelum jelasan terhadap nilai resistivitas. *Ghosh dkk* ³⁴ mendapatkan nilai resistivitas turun drastis jika 5% *Cu* mensubstitusi *Mn*, sedangkan *Li Pi dkk* ³⁵ mendapatkan kenaikan resistansi yang luar biasa untuk doping *Cu* antara 0–20 %. Dalam penelitian ini, diasumsikan *Cu* memberi pengaruh terhadap valensi *Mn*, sehingga akan berpengaruh pada sifat CMR-nya.

Sampai saat ini, mekanisme terjadinya perubahan sifat listrik dari semikonduktor menjadi konduktor dan efek maksimum CMR yang didapatkan pada suhu sekitar suhu currie T_C belum diketahui. Sifat listrik, *ferromagnetism* dan CMR bergantung pada konsentrasi ion Mn^{4+} yang dapat dibentuk dengan cara mensubstitusi ion-ion bervalensi tiga (misalnya : La) dengan ion-ion bervalensi dua (misalnya : Ca), sedangkan efek substitusi *Cu* pada posisi *Mn* dapat mengubah susunan orbital ion Mn^{3+} , serta melemahkan ikatan double-exchange antara Mn^{3+} dan Mn^{4+} ³³. Senyawa oksida ini menunjukkan kelakuan semikonduktor dalam keadaan paramagnetik dan perilaku konduktor dalam keadaan ferromagnetik. Transisi dari semikonduktor ke konduktor terjadi disekitar suhu currie T_C , sehingga resistivitas maksimum terjadi pada suhu $T \sim T_C$. Biasanya sifat listrik dan magnet dari konduktor dapat dijelaskan dengan teori interaksi pertukaran (*Double exchange*) ^{36,37}. Tetapi adanya perubahan resistansi akibat adanya medan magnet ($R = R(H)$) tidak dapat dijelaskan dengan interaksi pertukaran. Diduga bahwa efek Jahn-Teller pada coupling elektron-phonon sangat berperan penting ^{38,39}. Untuk lebih mengetahui tentang besaran listrik material tersebut dan menghubungkan dengan beberapa model yang diajukan, maka sangatlah penting

untuk melakukan pengukuran besaran-besaran yang mendasar pada keadaan ferromagnetik⁴⁰.

K.Y.Wang dkk³³ memproses sampel $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x \leq 0.03$) dengan metode *sol-gel*, kemudian dipelet tipis untuk dipanaskan pada suhu $1000^{\circ}C$ selama 24 jam dengan beberapa kali penghalusan; Setelah itu dipelet lagi dan di-sinter pada suhu $1100^{\circ}C$ selama 24 jam. F.Rivadulla dkk⁴¹ memproses sampel $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ dengan prosedur keramik standar, mencampurkan secara stoikhiometri lalu dihaluskan, dipres dan dipanaskan pada suhu $1000^{\circ}C$ selama 10 jam dalam udara, kemudian dihaluskan lagi, dipres bentuk pelet dan di-sintering dalam udara pada suhu $1100^{\circ}C$ 70 jam, $1200^{\circ}C$ 30 jam dan terakhir $1300^{\circ}C$ selama 100 jam dengan beberapa kali penghalusan. Sedangkan J.Lopez dkk⁴², memproses sampel $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ dengan reaksi zat padat. Setelah dihaluskan beberapa waktu, dipanaskan pada suhu $927^{\circ}C$ selama 24 jam, kemudian dihaluskan lagi dan dipanaskan pada suhu $1327^{\circ}C$ 72 jam, terakhir dipanaskan kembali dengan suhu $1527^{\circ}C$ selama 48 jam.

1.2. Perumusan Masalah

Pemberian doping *Ca* untuk mensubstitusi *La* dan doping *Cu* untuk mensubstitusi *Mn* pada sistem manganat dilakukan untuk menyelidiki apakah terjadi transisi fase magnetik dari bahan awalnya. Untuk mengetahui apakah pendopingan *Cu* dapat memberikan hasil yang dapat dimengerti dalam mempelajari kelakuan magnetik, resistivitas dan *Kalor spesifik*, maka masalah utama adalah pada tingkat nilai doping berapakah agar dapat memberikan informasi mengenai dinamika perubahan sifat magnetik, resistivitas dan *Kalor spesifik* yang menyertainya pada sample $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$.

Ada beberapa kendala yang dihadapi dalam pembuatan sampel ini, antara lain karena terbatasnya sarana untuk mencampurkan sampel secara homogen, *furnace* yang dapat mencapai suhu tinggi (lebih dari $1300^{\circ}C$), sehingga preparasi sampel dilakukan dengan cara berbeda di dua tempat, yaitu di Jurusan Fisika Universitas Indonesia dan di BATAN Serpong.

Universitas Indonesia

Sampel disiapkan dengan metode reaksi zat padat, dengan dua cara pemrosesan sampel. Cara pertama, sampel dimilling dengan *ball mill* selama 10 jam, lalu dipanaskan pada suhu 1000°C selama 10 jam, kemudian sampel dimilling lagi selama 10 jam dan terakhir dipanaskan selama 10 jam pada suhu 1200°C . Proses pertama ini dilakukan di jurusan Fisika, Universitas Indonesia. Adapun cara kedua, sampel diproses di BATAN. Sampel, pertama dimilling dengan *High Energy Milling* (HEM) selama 10 jam, lalu dipanaskan pada suhu 1350°C selama 6 jam; Berikutnya sampel dimilling lagi selama 5 jam, dan terakhir dipanaskan pada suhu 1100°C selama 24 jam.

Masalah yang dihadapi dalam penelitian ini dapat dirumuskan sebagai berikut

1. Proses yang harus dilakukan untuk pembuatan bahan tersebut.
2. Perubahan sifat magnetik bahan akibat dari pendopongan *Cu* pada posisi *Mn*.
3. Pengaruh pendopongan *Cu* pada posisi *Mn* terhadap resistivitas dan *Kalor spesifik*.

1.3. Tujuan Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan petunjuk dan solusi mengenai :

- Proses pembuatan sampel $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan tingkat nilai doping *Cu* tertentu.
- Perubahan sifat magnetik, resistivitas dan *Kalor spesifik* akibat pendopongan *Cu* pada posisi *Mn* untuk sampel $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$.
- Pengaruh *Cu* terhadap sifat CMR pada sistem ABO_3 .

1.4. Batasan Masalah

Pada penelitian ini dibatasi pada masalah proses pembuatan sampel dengan metode reaksi zat padat dan proses pemanasan dengan suhu maksimum yang masih dapat dijangkau oleh alat *furnace*, yaitu 1200°C dan 1350°C , untuk tingkat doping *Ca* dengan $x = 0,1; 0,5; \text{ dan } 0,9$, dan doping *Cu* $y = 0; 0,05; 0,10; 0,15; \text{ dan } 0,20$ untuk sampel $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$. Hal ini dikarenakan keterbatasan peralatan yang ada. Sedangkan pengukurannya menggunakan : XRD, *Neutron Scattering*, *four point probe*, *SQUID magnetic properties measurement system (MPMS)* dan *Physics properties measurement system (PPMS)*.

1.5. Hipotesis

Berdasarkan *magnetic properties* bahan-bahan penyusunnya serta proses pembuatan sampel, maka dapat diajukan hipotesis sebagai berikut :

1. Terjadi perubahan : struktur kristal, sifat magnetik, resistivitas dan Kalor spesifik akibat pendopingan Cu pada posisi Mn untuk sampel $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$.
2. Terjadi perubahan sifat CMR yang dipengaruhi oleh nilai perbandingan $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, sebagai akibat substitusi sebagian atom Mn oleh atom Cu.

1.6. Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dalam disertasi ini adalah sebagai berikut : Bab I. Pendahuluan, Bab II. Tinjauan Pustaka, Bab III. Metoda Penelitian, Bab IV. Hasil dan Pembahasan dan Bab V. Kesimpulan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Tendensi alam untuk pemisahan fase dalam wilayah dengan perbedaan kerapatan muatan dan keadaan fase magnetik yang berdekatan/berdampingan sangat lazim di alam^{40,43}. Seperti diagram fase cairan-uap, proses pemisahan fase magnetik dalam oksida terjadi pada skala mesoskopis dengan rentang suhu yang cukup besar^{40,44,45}. Penyelidikan yang hati-hati dan teliti dari saturasi pada suhu 5 K dan model fenomenologikal menggambarkan kedekatan dua fase magnetik pada sample magnetik-polaron dan magnetik-bipolaron⁴⁶.

2.1. Struktur Kristal

Senyawa manganat seperti LaMnO_3 mempunyai struktur kristal perovskite yang ideal (lihat Gambar 2.1), dimana struktur kristal perovskite ini pertama kali ditemukan pada CaTiO_3 . Atom-atom oksigen yang mengelilingi tiap atom Mn mengalami dua jenis distorsi; Hal ini disebabkan ion La^{3+} lebih kecil dari ion O^{2-} dan ion-ion ini saling mengelilingi dengan membentuk kemiringan. Selain itu efek Jahn-Teller (JT) membuatnya terdistorsi tetrahedral. Parameter yang penting dalam semua manganit adalah sudut ikatan Mn-O-Mn menjadi lebih kecil saat strukturnya terdistorsi. Reduksi ini sangat mengurangi ikatan Mn-Mn sehingga mempersempit pita e_g .

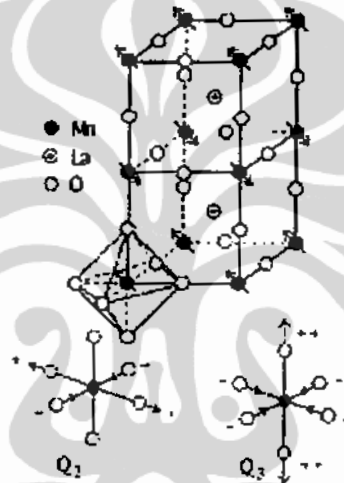
Stabilitas struktur perovskite sangat bergantung pada ukuran ion-ion yang menempati posisi A maupun posisi B. Jika ada perbedaan/ketidakcocokan ukuran antara ion-ion pada posisi A dan posisi B dengan ruang kisi dimana ion-ion ini berada, maka struktur perovskite akan terdistorsi. Goldschmidt (1958) mendefinisikan faktor toleransinya,

$$t^* = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Universitas Indonesia

Dimana r_A dan r_B rata-rata jari-jari ion yang menempati posisi-A dan posisi-B, sedangkan r_O merupakan jari-jari ion oksigen. Untuk perovskite kubik ideal $t^* = 1$. Kriteria ini akan terpenuhi jika jari-jari kation posisi-A sama dengan oksigen (0,140 nm) dan jari-jari kation posisi-B sama dengan $(\sqrt{2} - 1)r_O = 0,058$ nm.

Senyawa LaMnO_3 yang belum didoping mempunyai sifat antiferromagnetik insulator dengan Mn mempunyai valensi 3^+ ⁴⁷. Sifat antiferromagnetik ini dihasilkan dari ordering magnetik spin lokal Mn, yang dinamakan sebagai antiferromagnetik tipe-A, dengan ferromagnetik sebagai bidang dasarnya yang disusun secara antiferromagnetik (lihat Gambar 2.1)



Gambar 2.1. Struktur perovskite kubik yang ideal, menunjukkan Antiferromagnetik tipe-A untuk LaMnO_3 . Juga ditunjukkan model bidang dasar yang terdistorsi (Q_2) dan model stretching octahedral (Q_3).

Struktur kristal Lanthanum manganat LaMnO_3 pertama kali diteliti pada tahun 1994 disekitar temperatur currie T_C , dimana $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ berubah dari paramagnetik ke ferromagnetik. Jika diberikan medan magnet 6 T dapat menghasilkan magnetoresistansi $> 99,9\%$ ⁴⁸.

Dalam sistem $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO), ion-ion Ca^{2+} memasuki dan menggeser ion-ion La^{3+} . Munculnya elektron pada kulit terluar Ca akan menarik satu ion Mn^{3+} . Dengan demikian jumlah Mn^{4+} yang muncul dalam sistem akan menjadi

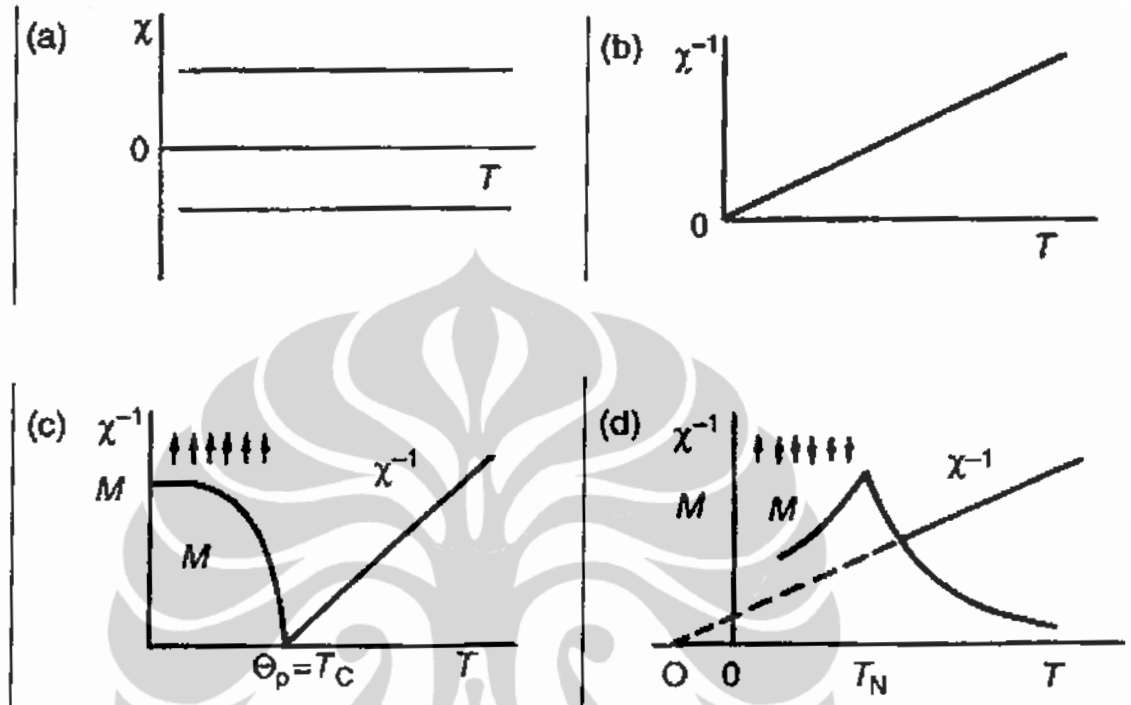
sama dengan jumlah Ca^{2+} . Karena itu rumus kimia untuk LCMO dapat dituliskan kembali menjadi $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$.

R. Mahendrian dkk⁴⁹, mendapatkan pada $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$), struktur pada $x = 0.0$ *orthorombik* berubah menjadi *rhombohedral* dan *kubik* dengan meningkatnya kandungan Mn^{4+} . Sementara penelitian yang lain mendapatkan bahwa pendopingan pada posisi *Mn* tidak mengubah struktur kisi, namun mengubah parameter kisi^{11,35,50,51,52,53}. Parameter kisi bisa bertambah besar atau mengecil. Saat didoping dengan *Ru*, parameter kisi *a* dan *b* bertambah secara monoton terhadap konsentrasi *Ru*, sedang parameter kisi *c* bertambah untuk doping $\text{Ru} < 0,6$ dan turun untuk doping $\geq 0,6$ ⁵¹. Pada pendopingan *Mn* dengan *Ti*, parameter kisi *a* menunjukkan nilai maksimum pada nilai doping 0,10 dan mengecil untuk nilai doping $> 0,10$; namun volume kisi naik sampai nilai doping 0,10 dan konstan untuk nilai doping $> 0,10$ ¹⁰. Saat didoping dengan *Cu*, parameter kisi bervariasi secara monoton dengan bertambahnya kandungan *Cu*¹¹. Meskipun struktur kristal tidak mengalami perubahan saat didoping dengan *Cu*, namun akibat pendopingan tersebut menyebabkan struktur kristal terdistorsi^{11,35,49,53}.

2.2. Sifat Magnetik

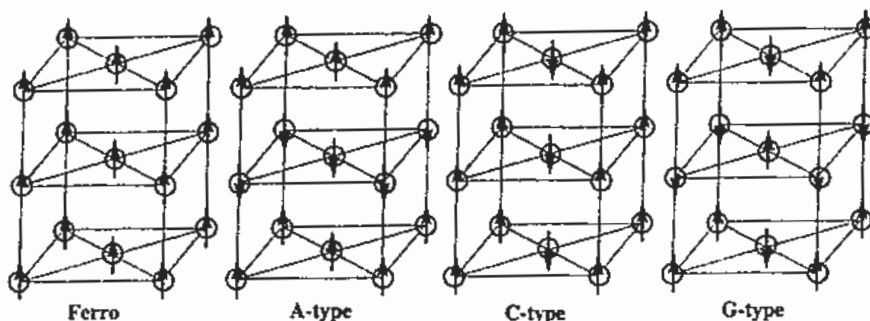
Klasifikasi sifat magnetik suatu bahan berdasarkan respon bahan tersebut terhadap medan magnet luar, dapat dibagi menjadi tiga jenis yaitu : ferromagnetik, paramagnetik dan diamagnetik. Untuk bahan yang bersifat paramagnetik, jika tidak ada medan magnet luar, momen magnetik atom-atom menunjukkan tidak termagnetisasi, karena momen magnet atom-atomnya terarah secara acak. Namun dengan adanya medan magnet luar maka momen magnet atom-atomnya akan menyejajarkan dengan arah yang sama dengan arah medan magnet luar tersebut. Bahan bersifat diamagnetik jika induksi medan magnetik dari momen magnetiknya akan melawan medan magnet luar yang diberikan, sehingga susceptibilitas magnetiknya bernilai negatif. Sedangkan bahan akan bersifat ferromagnetik, jika momen magnetik atom-atomnya sudah memiliki arah

yang sama meskipun tanpa medan magnet luar, sehingga mempunyai susseptibilitas yang cukup tinggi. Susseptibilitas sebagai fungsi suhu atau 1/susseptibilitas terhadap suhu untuk masing-masing tipe material magnetik dapat dilihat pada Gambar 2.2. di bawah ini.



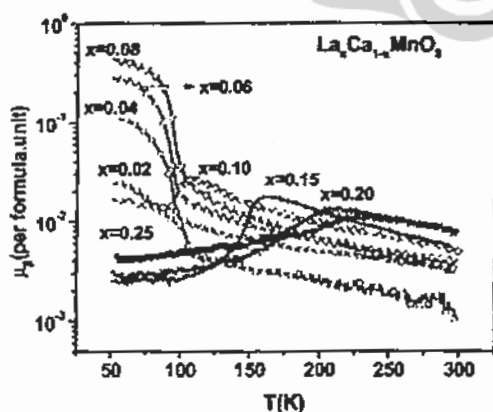
Gambar 2.2. Susseptibilitas terhadap suhu atau 1/susseptibilitas terhadap suhu untuk (a).Diamagnetik, (b).Paramagnetik, (c).Ferromagnetik, dan (d).Antiferromagnetik [K.H.J.Buschow and F.R.De Boer, 2004]

Ferromagnetik dapat dibagi menjadi ferrimagnetik dan antiferromagnetik. Suhu transisi dari ferromagnetik (FM) menjadi antiferromagnetik (AFM) disebut sebagai suhu *neel* T_N , sedangkan suhu transisi dari paramagnetik ke ferromagnetik disebut sebagai suhu *currie* T_C . Ada tiga tipe AFM, yaitu : tipe-A, tipe-C dan tipe-G. Tipe-A, jika kopling dalam satu bidang ferromagnetik, sedang kopling antar bidang antiferromagnetik; tipe-C : kopling dalam satu bidang antiferromagnetik, sedangkan kopling antar bidang ferromagnetik, dan untuk tipe-G, kopling dalam satu bidang maupun antar bidang merupakan antiferromagnetik. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada gambar 2.3 berikut ini,

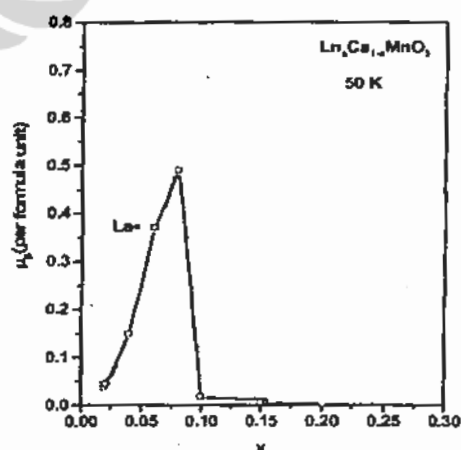


Gambar 2.3. Macam-macam jenis antiferromagnetik.

Fenomena yang umum adalah transisi fase dari paramagnetik pada suhu tinggi ke ferromagnetik metal pada suhu rendah^{35,54,55}. *M.Roy dkk*¹⁰ mendapatkan bahwa keadaan dasar $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ berubah dari konduktor FM ($x < 0.5$) menjadi AFM *charge-ordered* ($x \geq 0.5$). Menurut *L.Sudheendra dkk*⁵⁶, dalam sistem manganat $La_xCa_{1-x}MnO_3$ untuk $x < 0.03$ merupakan AFM type-G. Pada $0,1 \leq x \leq 0,15$ menunjukkan AFM type-C, yang sering kali bercampur dengan type-G. Komposisi pada rentang $x = 0,03 - 0,1$ menunjukkan kenaikan yang signifikan dalam magnetisasi pada suhu sekitar 100 K yang disebabkan adanya kluster FM dalam matrik AFM. Dari Gambar 2.3, untuk $x \leq 0.1$ magnetisasi ferromagnetik FM semakin besar pada suhu 100 - 120 K (T_M), tapi tidak benar-benar FM dan hanya menunjukkan saturasi magnetisasi yang kecil pada 9000 *gauss*. Pada gambar 2.4, fraksi ferromagnetik FM terbesar terjadi sekitar $x = 0,075$, ketika magnetisasi maksimum.



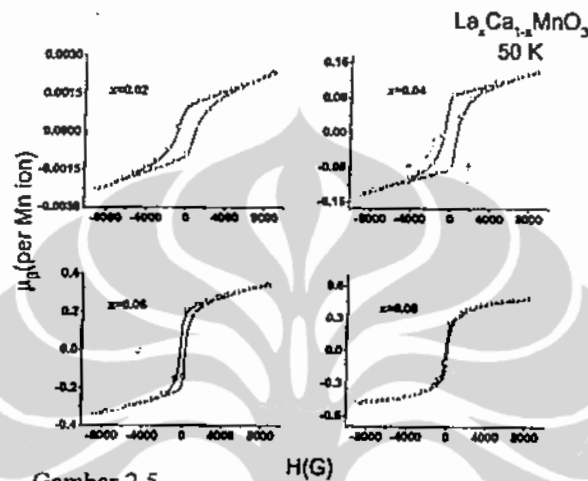
Gambar 2.4.(a)
Variasi suhu pada magnetisasi dari $La_xCa_{1-x}MnO_3$ dengan $x = 0,02 - 0,25$ ⁵⁶



Gambar 2.4. (b)
Variasi μ_B vs x pada suhu 50 K untuk $La_xCa_{1-x}MnO_3$ ⁵⁶

Universitas Indonesia

Gambar 2.5 menunjukkan kurva histeresis magnetisasi pada suhu 50 K. Loop histeresis mencerminkan tingkat dari perubahan/pertukaran antara lapisan FM dan AFM. Lebar dari histeresis yang diberikan dengan nilai x semakin besar mencerminkan efek dari separasi fase. Loop histeresis FM simetri, mengindikasikan dua arah yang sama dalam magnetisasi. Jika $T < T_M$, berkelakuan seperti FM sampai nilai x_{max} , dan menjadi AFM pada $x > x_{max}$.



Gambar 2.5. Kurva histeresis magnetik dalam $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0,20; 0,04; 0,06; 0,08$) pada suhu 50 K⁵⁶

Gerhard Jacob dkk¹¹ telah menyelidiki sifat-sifat magnetik pada *thin film* $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Diagram fase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ memperlihatkan perbedaan fase antara ferromagnetik dan antiferromagnetik seperti halnya fase insulator dan metal. Dengan *scanning electron microscopy* dan *scanning force microscopy* untuk $x < 0,4$ memperlihatkan munculnya struktur lempengan persegi panjang untuk doping tertinggi. Untuk $x > 0,5$ histeresis magnetik tidak ada, hal ini sesuai dengan keadaan insulator antiferromagnetik. Melalui substitusi pada posisi La dari LaMnO_3 didapatkan suhu currie yang meningkat dengan bertambahnya jari-jari rata-rata ionik pada posisi La $\langle r_A \rangle$ ⁵⁷. Efek ketidakteraturan kation dan ukuran pada $\text{Ln}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ dan $\text{Ln}_{0,5}(\text{A},\text{A}')\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; \text{A}, \text{A}' = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$), menyebabkan suhu currie T_C dan suhu neel T_N menurun jika ketidakteraturan kation meningkat pada jari-jari ionik posisi La tetap. Dengan kata lain ketidaksesuaian kation menurunkan interaksi ferromagnetik (FM) sama

seperti interaksi antiferromagnetik (AFM). Semua hasil menggambarkan bahwa distorsi kisi mempunyai efek yang nyata/sangat terlihat jelas pada besaran magnetik dan transport dalam manganit perovskite^{58,59}.

Dengan mempertimbangkan adanya ion Mn^{4+} dan Mn^{3+} dalam pertukaran kopling antara ion-ion Mn, efek penggeseran/penggantian Mn^{4+} dengan ion-ion seperti Sn^{4+} , akan menyebabkan bertambah besarnya distorsi kisi yang disebabkan oleh semakin besarnya jari-jari ionik. Dari grafik M-T, mendapatkan untuk $x = 0$ ($La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Sn_xO_3$) ada dua transisi magnetik, yaitu dari paramagnetik ke ferromagnetik $T_C = 244$ K dan dari ferromagnetik ke antiferromagnetik pada suhu sekitar $T_N \sim 175$ K, ini merupakan kelakuan khas untuk senyawa *charge-ordered*. Untuk nilai doping 0 sampai 0,04, T_C menurun dari 244 K menjadi 135 K. Dari grafik M-H, untuk sampel $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ pada medan rendah terjadi lompatan magnetisasi, hal ini mengindikasikan adanya phase FM. Sampai $H = 6,5$ T, magnetisasi belum mengalami saturasi. Hal ini menggambarkan adanya campuran antara phase FM dan phase CO sebagai konsekuensi ketidakhomogenan distribusi oksigen. Jika diasumsikan penyejajaran ferromagnetik dari momen magnetik pada semua ion Mn, maka saturasi momen per satuan unit pada LCMSO dapat dituliskan $\mu_{hitungan} = 3,5 - 3x \cdot \mu_{exp} = 0,92 \mu_B$, sedangkan $\mu_{hitungan} = 3,5 \mu_B$ ($x = 0$), jadi fraksi FM = $0,92/3,5 \sim 26\%$, sehingga perbandingan phase FM dengan phase CO $\sim 26 : 74$ ⁶⁰.

P.Schiffer dkk⁶¹, mendapatkan dalam senyawa $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ pada proses pendinginan (ZFC), perubahan ke phase FM terjadi pada suhu transisi $T_C \sim 220$ K dan ke phase CO-AFM pada suhu $T_{CO} \sim 150$ K (lewat pemanasan FCW), mengemukakan bahwa dalam sistem ini akan lebih baik digambarkan untuk pemisahan phase magnetik melalui rentang suhu. Pada suhu rendah $T < T_C$, daerah FM metalik terperangkap dalam matrik CO-AFM. Hal ini sesuai dengan hasil pengamatan nilai magnetisasi yang muncul dari komponen FM. Fraksi phase FM yang tersisa pada suhu rendah sangat kuat bergantung pada jenis sampel^{62,63}. Jika suhu semakin turun, maka semua sampel menunjukkan transisi FM pada suhu *currie* T_C , yang diikuti transisi histeresis orde-pertama ke keadaan CO-AFM pada suhu T_{CO} . Suhu transisi T_C dan T_{CO} didapatkan dengan cara mencari

kemiringan/ slope maksimum dari data magnetisasi. Jika ukuran butir makin besar, maka T_C makin kecil, sedangkan T_{CO} makin besar. Fraksi FM makin menurun/berkurang dalam sampel⁶⁴. *Charge ordering* merupakan orde kedua dari phase transisi yang terjadi ketika atom-atom dengan keadaan oksidasi yang berbeda membentuk *ordered superlattice*.

2.3. Kalor Spesifik

Pengukuran *heat capacity* digunakan untuk mengetahui gambaran besaran material pada suhu rendah. Diantara variasi manganat, sistem yang didoping dengan *hole* $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ banyak dianalisis secara eksperimen, dikarenakan adanya perbedaan struktur elektronik dan magnetik dengan kerapatan pembawa muatan (*carrier density*). Ramirez dkk⁶⁵ melakukan pengukuran Kalor spesifik sistem ini dari temperatur ruang sampai dengan 50 K. Keadaan metalik didapatkan pada lelehnya keadaan *charge ordered* akibat aplikasi medan magnet luar.

Kemudian, Smolyaninova dkk⁶⁶, melaporkan Kalor spesifik pada suhu rendah dengan dan tanpa medan magnet luar. Didapatkan adanya anomali Kalor spesifik C' pada awal nonmagnetik dalam keadaan CO dan ini tetap muncul pada keadaan ferromagnetik metal yang dihasilkan pada aplikasi medan magnet, dimana mengimplikasikan adanya daerah metal dan CO dalam adanya medan magnet yang diinduksi.

Kalor spesifik suatu material merupakan gabungan dari tiga unsur yang berasal dari kisi, elektronik dan *spin wave*. Untuk *Kalor spesifik* kisi, energi internal (energi dalam) kristal ketika energi maksimum phonon dalam kristal

$x = \frac{h\omega}{k_B T}$ adalah⁶⁷:

$$U = U_0 + 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.2)$$

Kalor spesifik dari kontribusi kisi, didapatkan dengan menurunkan terhadap suhu, sehingga didapatkan sebagai berikut :

$$C_{ph} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.3)$$

Dimana θ_D merupakan suhu Debye, dan N menyatakan jumlah atom dalam satu unit sel.

Kalor spesifik dari kontribusi elektronik, didapatkan dengan menurunkan internal energi terhadap suhu, didapatkan :

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) T = \gamma T \quad (2.4)$$

Dimana $N(E_F)$ merupakan rapat keadaan pada tingkat Fermi dan γ merupakan konstanta sommerfield. Dari persamaan C_{el} di atas terlihat jelas bahwa Kalor spesifik elektronik dipengaruhi oleh massa efektif pembawanya seperti oleh konsentrasi pembawanya yang dihubungkan dengan rapat keadaan.

Magnon yang mematuhi statistic Bose dan membolehkan untuk menghitung besaran thermal pada suhu rendah dari material magnetik. Energi internal persatuan volume karena gelombang magnon dalam kesetimbangan termal pada suhu T , diberikan oleh persamaan ⁶⁷:

$$U_{mag} = \frac{k_B T}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{D_{stiff}} \right)^{3/2} \int_0^{x_m} \frac{x^{3/2}}{(e^x - 1)} dx \quad (2.5)$$

$$\text{Dimana } x = \frac{[\Delta + D_{stiff} k^2]}{k_B T}$$

Kalor spesifik, biasanya didapatkan melalui penurunan suhu untuk gelombang spin dengan panjang gelombang yang besar/panjang, dimana dominan eksitasinya pada suhu rendah dapat dituliskan sebagai :

$$C_{mag} = \frac{k_B}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{D_{stiff}} \right)^{3/2} \int_{\Delta/k_B T}^{\infty} \frac{x^{5/2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.6)$$

Dengan demikian, kontribusi total Kalor spesifik adalah,

$$C_{tot} = C_{ph} + C_{el} + C_{mag} \quad (2.7)$$

Bentuk pertama ruas kanan C_{ph} merupakan kontribusi phonon dan berubah sebagai βT^3 ($T \ll \theta_D$). Koefisien β berhubungan dengan suhu Debye θ_D . Bentuk kedua C_{el} merupakan kontribusi fermionik γT , koefisien linear γ berhubungan dengan densitas keadaan pada permukaan fermi. Bentuk terakhir, C_{mag} berhubungan dengan eksitasi gelombang spin dan sebanding dengan $\delta T^{3/2}$ pada daerah suhu rendah (≤ 10 K). Secara sederhana bentuk di atas dapat dituliskan kembali menjadi

$$C = \gamma T + \delta T^{3/2} + \beta T^3 \quad (2.8)$$

J.J.Hamilton dkk³⁹ melakukan pengukuran panas jenis $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ dan $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ pada temperatur $2 < T < 15$ K. Bahan yang dipakai merupakan *ferromagnetik oksida* yang menampakkan sifat *colossal magnetoresistansi*. Pada suhu diatas 3 K, panas jenis sebanding dengan T dan T^3 ; tetapi bentuk $T^{3/2}$ dapat terjadi dari eksitasi pada gelombang spin ferromagnetik, yang tidak dapat dihasilkan dengan data yang presisi. Pengukuran panas jenis dari $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ dan $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ dalam keadaan ferromagnetik dibawah suhu *currie* T_C .

Fenomena lain yang menarik, seperti tingginya suhu debye yang ditunjukkan dalam struktur tipe- ABO_3 . contohnya pada $LaNiO_3$ suhu Debyenya sekitar $\theta_D = 400 \pm 20$ K⁶⁸. L.Ghiveldar dkk^{69,70}, mendapatkan $\theta_D = 348$ K untuk

$La_{0.78}Pb_{0.22}MnO_3$ dan $\theta_D = 368$ K untuk $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$. Sedangkan D.Vershey dkk⁷¹ mendapatkan θ_D untuk manganit perovskite sekitar 350-450 K.

2.4. Magnetoresistansi

Fenomena yang disebut magnetoresistansi (MR) adalah berubahnya nilai resistensi konduktor ketika diletakkan dalam medan magnet luar. Biasanya nilai resistansi saat ada medan magnet luar menurun jika dibandingkan resistansi saat tanpa medan magnet. Efek MR merupakan substansi penting secara teknologi, khususnya yang berhubungan dengan *head* pembaca untuk cakram magnetik dan sensor medan magnet.

Besarnya magnetoresistansi sangat bervariasi, mulai dari 1 % hingga 10^5 %. Jika besar MR antara 1 % - 3 %, maka disebut *Anisotropi magnetoresistance* (AMR), jika besarnya antara 3 % - 90 % disebut *Giant Magnetoresistance* (GMR), dan jika selebihnya disebut *Collosal magnetoresistance* (CMR). Ada dua alternatif dalam mendefinisikan besarnya MR, yaitu :

$$MR(H) = \frac{R(H=0) - R(H)}{R(H)} \quad (2.9)$$

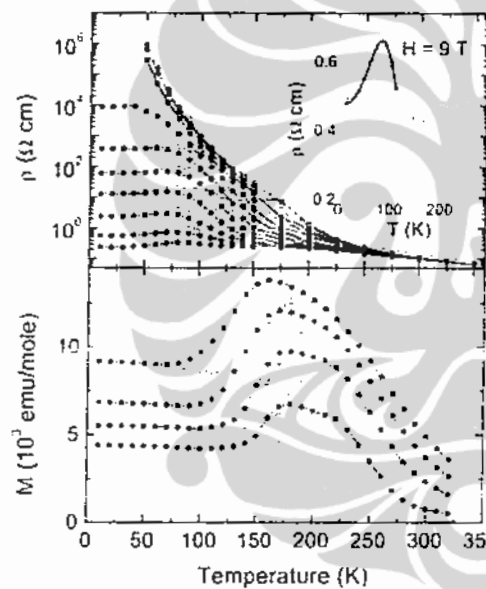
atau :

$$MR(H) = \frac{R(H=0) - R(H)}{R(H=0)} \quad (2.10)$$

Tidak ada batasan tinggi pada MR, jika digunakan persamaan (2.9), tetapi jika persamaan (2.10) yang digunakan maka nilai tertinggi MR adalah 100%. Dalam penelitian ini akan digunakan persamaan (2.10).

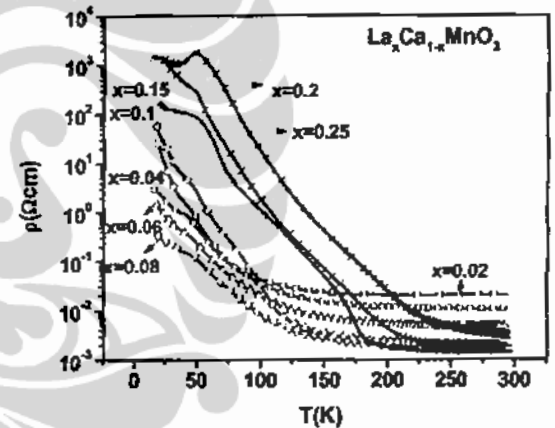
Fenomena transisi fase insulator – metal bergantung pada : derajat pendopongan, suhu dan medan magnet luar⁷², Pendopongan sendiri bergantung pada konstanta dielektrik⁷³. Resistivitas listrik berkurang secara tajam dari orde 10^2 hingga orde $10^4 - 10^6 \Omega$ meskipun medan magnet yang diberikan hanya

beberapa tesla⁷⁴. CMR dari manganat menunjukkan variasi besaran fisika seperti : feromagnetik, antiferomagnetik, transisi insulator-metal, susunan muatan dan susunan orbital. Dalam medan magnet yang tinggi, keadaan *charge ordering* dapat meleleh sehingga memudahkan terjadinya transisi dari insulator ke metal, CMR terjadi pada titik transisi ini⁷⁵. Komposisi $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$ menunjukkan resistivitas listrik yang rendah di atas temperatur 110 K^{76,77}. *L.Sudheendra dkk*⁵⁶, dalam sistem manganat $La_xCa_{1-x}MnO_3$ mendapatkan bahwa resistivitas juga mengalami perubahan pada suhu sekitar 100 K untuk $x \leq 0,1$ (Gambar 2.6). Gambar 2.7 menunjukkan hubungan antara hambatan jenis ρ terhadap suhu T dengan variasi x . Jika x semakin besar, maka ρ semakin besar pula.



Gambar 2.6.

Atas : menunjukkan ρ vs T ,
 bawah : magnetisasi vs Suhu
 Pada $H = 1T - 7T$
 Bulat isi untuk pendinginan
 Bulat kosong untuk pemanasan⁵⁶.



Gambar 2.7.

Variasi suhu pada hambatan jenis listrik dari $La_xCa_{1-x}MnO_3$ dengan $x = 0.02-0.25$ ⁵⁶

*C.Martin dkk*⁷⁸ melakukan eksplorasi pendopongan elektron pada manganate $Ln_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($Ln = Sm$ dan Pr), CMR diperlihatkan pada $x = 0,85$; yaitu untuk

tingkat doping 0,15 elektron per Mn^{3+} (secara formal 15 % Mn^{3+}), dengan macam-macam kemurnian kation Ln.

Dengan doping Cu, maka akan menimbulkan Mn^{3+} sehingga ada campuran valensi Mn^{3+}/Mn^{4+} yang merupakan kunci untuk mengerti efek CMR dan transisi dari PM insulator – FM metal¹⁸, Substitusi / pendopingan pada Mn dengan elemen transisi untuk mengklarifikasi mekanisme CMR sangat penting karena peranan krusial ion Mn dalam CMR material. MR yang terjadi disekitar transisi insulator – metal semakin naik (3 – 90 %) dengan nilai doping Cu 0 – 4 % pada medan magnet 0,5 T²⁴. Dengan doping Cu juga dapat untuk separasi fase elektronik dalam manganit²⁵. Untuk nilai doping 0 – 0,32, semakin besar nilai doping, resistivitas naik, namun untuk nilai doping 0,33 – 0,40 resistivitas menurun²⁶. Hasil lain yang didapatkan dengan nilai doping Cu 4 % pada senyawa yang sama, nilai resistivitas senyawa turun 50 % dan suhu currie sedikit turun dari 265 K tanpa Cu, menjadi 250 K dengan Cu 4 %³¹. Sementara hasil lain didapatkan bahwa doping Cu dapat menaikkan suhu currie³³.

Tabel 2.1. Daftar hasil penelitian $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$

No	Nama Sampel	Peneliti	Tahun	Publikasi	Sifat Fisika yang diteliti
01	$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,25;$ $0,33; 0,45; 0,48;$ $0,50; 0,52; 0,55;$ $0,60; 0,67; 0,75; 1,0$)	P. Schiffer <i>et al</i>	1994	PRL, Vol.75, No.75, p.3336	- MR pd T rendah - $M - T$ - $\rho - T$
02	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$)	A.Utrusibhara <i>et al</i>	1995	PRB 51, 14103	- MR
03	$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$, dan $x=0,9$) $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) $La_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,045$)	R.Mahendrian <i>et al</i>	1995	PRB 53, 3348	Struktur, M-T, $\rho - T$, X-T, Termopower-T, $E_a - TMO$.
04	$La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_3$ $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ Pada T rendah	J.J.Hamilton <i>et al</i>	1996	PRB 54, 14926	C - T

05	$La_{0,6}Mg_{0,4}MnO_3$	Yadong Li <i>et al</i>	1997	J.Mat.Res. Vol 12, No.10	GMR, Struktur, R-T, MR-T, R-H
06	$La_{0,67}Mg_{0,33}MnO_3$	X.Z. Zhou <i>et al</i>	1997	PRB 56, R12714-R12717	$X-T, X-H, \rho-T$
07	$La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,95}B_{0,05}O_3$ $B = Fe, Cu, Zn$	Ghosh <i>et al</i>	1999	PRB 59, 533-537	$M-T, \rho-T$
08	$La_{0,67}Cd_{0,33}MnO_3$ $La_{0,7}Cd_{0,3}MnO_3$ $La_{0,8}Cd_{0,2}MnO_3$	J.Lopez <i>et al</i>	1999	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond-mat/ 9908006	Raman spectrum pada RT, M-T, $\rho-T$
09	$Ca_{1-x}La_xMnO_3$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06$)	J.J.Neumeier <i>et al</i>	1999	PRB 61, 14319	$M-T, \rho-T, M-x..$
10	$La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0; 0,04$)	S.Sergeenkov <i>et al</i>	1999	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond-mat/ 9901263	$\rho-T,$
11	$La_{0,95}Mg_{0,05}MnO_3$	J.H.Zhao <i>et al</i>	2000	J.Phys.: Condens.matter 12, 6903-6918	$X-T, M-T$
12	$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	M.Roy <i>et al</i>	2000	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond-mat/ 0001064	$\rho-T, M-T, \rho-H$
13	$Sm_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ $Pr_{0,1}Sr_{0,9}MnO_3$	C.Martin <i>et al</i>	2000	PRB 62, 6442	Struktur, $M-T, I/X-T, \rho-T$
14	$La_{0,625}Ca_{0,375}MnO_3$	F.Mezei <i>et al</i>	2001	Experimental Report Los Alamos Lab.	SANS : T_c naik, jika H naik
15	$La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$)	K.Y.Wang <i>et al</i>	2001	J.Applied Physics, Vol.90, issues 12, pp.6263-6267	MR($\sim 4.10^6$ %, $x=0.15$), struktur, $\rho-T$
16	$CaMnO_3$	Yiing Rei <i>et al</i>	2001	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond-mat/ 0101354	Spin vs lattice polaron (model hamiltonian)
17	$La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ $x = 0; 0,01$	K.Y.Wang <i>et al</i>	2001	J.Physica Statuta Solidi(a), Vol.184, issues 2, p.515-522	$M-T, T_c$ naik T_{co} turun
18	$Ln_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($Ln = La, Nd, Gd, Y$) $0 \leq x \leq 0.25$	L.Sudheendra <i>et al</i>	2002	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond-mat/0205370	$\langle r_A \rangle - x, \rho-T$ $\mu_B - T, \mu_B - x,$ $\mu_B - H$

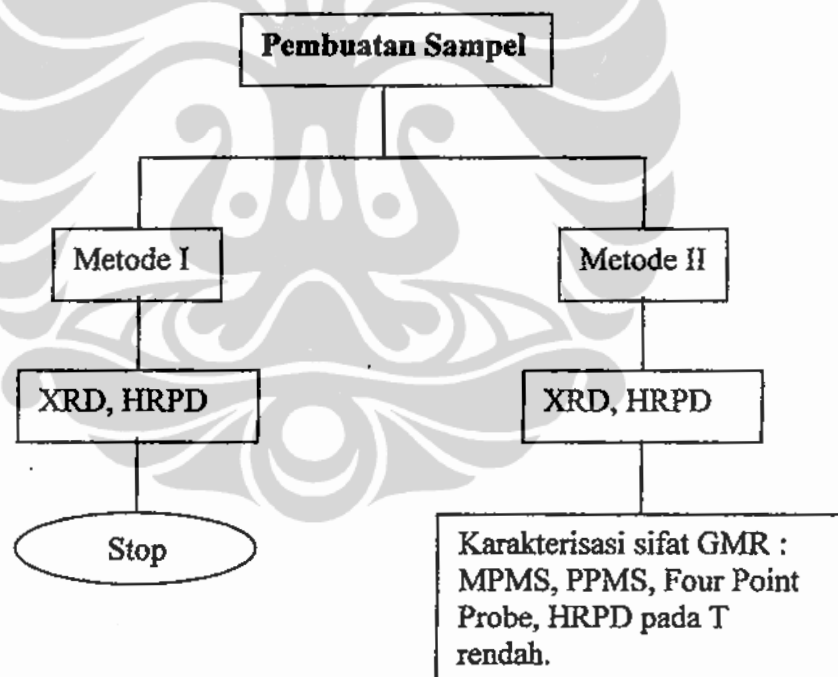
19	$La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 < x < 0.04$)	S.L.Yuan <i>et al</i>	2002	J.Solid State communications, Vol.123,issues 1-2, p.55-58	MR (3 – 90 %), intergrain MR dpt lbh besar.
20	$(La_{1-x}Ln_x)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ $Ln = Nd, Gd, Y$	L.Sudheendra	2003	J.Phys:condens matter 15, 3029-3040	Struktur, $\mu_B - T$, $\rho - T$, $\mu_B - \langle r_A \rangle$, $T_c - x$, $T_{IM} - x$
21	$CaMnO_3$	Alessio Filippetti <i>et al</i>	2003	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Condmat/ 0303293	Local spin density approximation (LSDA)
22	$CaMnO_3$ $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ $La_{0,2}Ca_{0,8}MnO_3$	E.Granado <i>et al</i>	2003	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Condmat/ 0303311	SANS, $d\sigma/d\Omega - Q$
23	$CaMnO_3$ $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ $La_{0,2}Ca_{0,8}MnO_3$	C.D.Ling <i>et al</i>	2003	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Condmat/ 0303316	$M - T$, $M - x$ ($x=0,03; 0,12; 0,02$), struktur.
24	$La_{1-x}Te_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$)	J.Yang <i>et al</i>	2004	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Condmat/ 0408307	Struktur, $M - T$, $\rho - T$, $X - T$, $MR - T$
25	$Ca_{1-x}La_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.03$)	J.L.Cohen <i>et al</i>	2004	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Condmat/ 0411085	SEM
26	$LaMn_{1-x}Mg_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)	J.Blasco <i>et al</i>	2004	PRB 70, 094426	Struktur, electronic properties
27	$La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,9}Ga_{0,1}O_3$	S.Robler <i>et al</i>	2004	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Condmat/ 0407486	$M - T$, $C_p - T$, $M - H$, $M^2 - H/M$
28	$La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{1-x}Sn_xO_{2,94}$ ($x = 0; 0.01; 0.03$)	J.Przewoznik <i>et al</i>	2004	Acta Physica Polonica A, Vol.106, NO.5	Struktur, SEM, FPP, $X - T$, $C_p - T$, $R - T$
29	$La_{0,86}Ca_{0,14}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2$)	T.Sudyoadsuk <i>et al</i>	2004	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Condmat/ 0405012	Struktur, $X - T$, $\rho - T$, $M - T$, $M - B$, $MR - T$
30	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,15; 0,20; 0,25$)	N.G.Babenin <i>et al</i>	2004	PRB 69, 10443	$\rho - T$, MR, halleffect, thermopower
31	$La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,8}Cu_{0,2}O_3$	H.L.Cai <i>et al</i>	2004	ICDD, powder Diffraction,	Struktur kristal

				Vol.10,issues 4, pp.329-332	
33	$La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$)	M.S.Kim <i>et al</i>	2005	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0502225	Struktur, $M-T$, $\rho - T$
34	$Pr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3/La_{0,5}$ $Ca_{0,5}MnO_3$	P.Padhan <i>et al</i>	2005	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0503327	$M-T$, $M-H$, ρ - ketebalan,
35	$La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_3$	A.B.Beznosov <i>et al</i>	2005	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0511017	$v - T$
36	$La_{0,7}Ca_{0,3}CoO_3$	Asish K <i>et al</i>	2005	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0511066	Struktur, $M-T$, $\rho - T$, $M-H$
37	$La_{0,78}Ca_{0,22}MnO_3$	G.Jung <i>et al</i>	2005	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0509423	$\rho - T$, $X-T$
38	$La_{0,33}Ca_{0,67}MnO_3/La_{0,6}$ $Ca_{0,4}MnO_3$	D.stamopoulos <i>et al</i>	2005	PRB 72, 212514	$M - H$
39	$La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ $La_{0,2}Ca_{0,8}MnO_3$	V.Markovich <i>et al</i>	2005	PRB 71, 134427	Efek tekanan terhdp besaran magnetic dan transport
40	$La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$	Chunlan <i>et al</i>	2006	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0607526	Struktur elektronik dan magnetic (komputasi)
41	$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$	Shuai Dong <i>et al</i>	2006	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0610612	Ferroelectric magnet
42	$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ($La_{0,5}Pr_{0,2}$) $Ba_{0,3}MnO_3$	D.S.Rana <i>et al</i>	2006	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0608419	1/f magneto- noise vs MR
43	$La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$	B.I.belevtsev	2006	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0607761	$M-T$, $\rho - T$, $MR-T$, $MR-H$.
44	$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)	E.S.Bozin	2006	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0609634	Pair distribution function (PDF)
45	$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,15$)	K.P.Neupane	2006	http://xxx.lanl.gov : arXiv:Cond- mat/ 0607526	$Freq - T$

BAB III

METODA PENELITIAN

Dalam penelitian ini, sampel yang diteliti dibuat dengan proses reaksi padatan (*solid state reaction*). Untuk mengevaluasi phase sampel yang terbentuk dilakukan pengukuran dengan XRD dan *neutron scattering*, sedangkan evaluasi sifat *Giant magnetoresistance* (GMR) dilakukan dengan mengukur resistivitas sebagai fungsi medan magnet dan *Kalor spesifik* menggunakan *Physics property measurement system* (PPMS) serta kemagnetan sebagai fungsi suhu ($M-T$), maupun sebagai fungsi medan magnet luar ($M-H$) dengan menggunakan *Magnetic property measurement system* (MPMS).



Gambar 3.1. Diagram alir penelitian

3.1. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini mengambil tempat di laboratorium Universitas Indonesia Depok untuk preparasi bahan pada metode I, sedangkan untuk metode II dilakukan di BATAN Serpong. Karakterisasi struktur menggunakan XRD dan *neutron scattering*, sedangkan magnetoresistansi pada suhu ruang dengan *four point probe*. Kedua kegiatan tersebut dilakukan di BATAN Serpong. Untuk magnetoresistansi sebagai fungsi medan magnet eksternal dilakukan di laboratorium Florida State University (FSU) Amerika. Karakterisasi kemagnetan *M-H* dan *M-T* serta *Kalor spesifik* dilakukan di Tanaka lab. Physics Department Tokyo Institute of Technology, Jepang. Semua kegiatan dilakukan dalam durasi waktu 2005 – 2008.

3.2. Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang dipakai dalam penelitian dapat dilihat pada tabel 3.1. di bawah ini.

Tabel 3.1. Daftar bahan yang digunakan sebagai bahan dasar pembuat $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$

No	Nama	Formula Kimia	Produk	Mr (g/mol)	Kemurnian
1	<i>Lanthanum III Oxide</i>	La_2O_3	Merck	325,81	> 99,5 %
2	<i>Calcium Carbonate</i>	$CaCO_3$	Merck	100,08	> 99,9 %
3	<i>Manganese IV Oxide</i>	MnO_2	Aldrich	86,94	>99 %
4	<i>Cuprum Oxide</i>	CuO	Merck	79,55	> 90 %
5	<i>2-Propanol</i>	$CH_3CH(OH)CH_3$	Merck	60,10	> 99,6 %

3.3. Alat Penelitian

3.3.1. Peralatan Preparasi Sampel

1. Alat timbangan sensitif Type FA 2009, Capacity 200.00 gram, merk SHIMAZU.
2. Vial *stainless Steel* dengan kapasitas 50 gram.
3. Alat *Ball mill* dengan spesifikasi rpm 200, *run time* 30 menit, *balance time* 30 menit, *off time* 5 menit, on cycle 6 kali. Merk SYSTEM made in Australia. Digunakan untuk metode I.
4. Alat *Ball mill High Energy Milling (HEM)*, rpm 1725, *run time* 90 menit, *balance time* 30 menit, *off time* 15 menit. merk Broon Mixer /Mill Made in Japan. Digunakan untuk metode II.
5. Alat penekan hidrolis, untuk membuat pelet. spesifikasi 10000 Psi 1700 BB Merk Enerpac P. 39
6. Furnace nomor seri VULCAN 3-550 untuk proses *sintering* dan *annealing* sampai suhu 1200⁰C. Digunakan pada metode I.
7. Furnace, seri Carbolite Furnace Model PxR- j, buatan Fuji, V= 220 volt. Pada saat pemanasan sampel ditempatkan di dalam alumina. Digunakan pada metode II.

3.3.2. Peralatan Analisis

Peralatan analisis yang digunakan terdiri dari :

1. Untuk evaluasi kristalografi terdiri dari *X-ray diffractometer (XRD)* Philip PW 1710 ABD 3520 dan *high resolution powder diffraction (HRPD)* type DN₃, beam port and neutron guide : S5 (radial) NG2-3, monochromator : hot-pressed Ge(331), Wave lenght 1.822 Å⁰, flux at sample position : 4x10⁴ neutron cm⁻².s⁻¹, main detector's : 32 unit of ³He, data acquisition : PC IBM compatible.
2. Untuk evaluasi *giant magnetoresistance (GMR)* terdiri dari : *Quantum design magnetics property measurement system XL (MPMS-XL)* rentang medan magnet 0 – 9 T, *Quantum design physics property measurement*

Universitas Indonesia

system (PPMS) model 6000, *four point probe* dengan komponen utamanya :

1. Perangkat komputer, yang terdiri dari *CPU, monitor, keyboard* dan *mouse*.
2. Sumber arus DC : *Programmable DC Power Supply TSX1820P* merek *Thurlby-Thadar*, digunakan untuk mengukur rapat arus kritis superkonduktor, daerah pengukuran : 10 mA-20 A.
3. Sumber arus konstan DC : *2554 DC Voltage Current Standard* merek *Yokogawa*, digunakan untuk mengukur cuplikan yang memiliki resistansi tinggi, daerah pengukuran : 1 μ A-10 mA.
4. Voltmeter : *181 Nanovoltmeter* merek *Keithley*.
5. Alat pengontrol suhu : *Lake Shore Cryotronics 201 Thermometer*.
6. Alat pembangkit magnet (*coil electromagnetic*)

3.4. Preparasi Sampel

3.4.1. Proses Preparasi Sampel

Pada penelitian ini, preparasi sampel $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ menggunakan metode *solid state reaction*. Metode ini umum dipakai karena selain mudah juga murah. Perlakuan panas terhadap sampel meliputi dua bagian, yaitu : 1) *Sintering*, dengan tujuan menghilangkan impuritas bahan, memperkecil jarak antar butir sehingga mengurangi rongga-rongga antar butir dan menjaga homogenitas butir untuk menuju fase tunggal; 2) *Anealling*, bertujuan untuk semakin merapatkan jarak antar butir dan menciptakan homogenitas sampel sehingga bahan dasar yang bercampur menjadi fase tunggal. Ada dua metode yang dilakukan pada penelitian ini.

Pada metode I, sampel polikristal dengan komposisi $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ dan $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ disiapkan dengan metode reaksi zat padat. Untuk

pembuatan sampel dengan komposisi $x = 0,9$ dan $y = 0$ ($La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$) dicampurkan dengan jumlah molar yang tepat bahan : La_2O_3 , $CaCO_3$, MnO_2 ; sedangkan untuk sampel dengan komposisi $x = 0,9$ dan $y = 0,1$ ($La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$) dengan jumlah molar yang tepat juga, dicampurkan bahan La_2O_3 , $CaCO_3$, MnO_2 , dan CuO . Contoh persamaan reaksi yang digunakan :

Misalkan untuk membuat senyawa $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_{3\pm\delta}$ sebanyak 25 gram



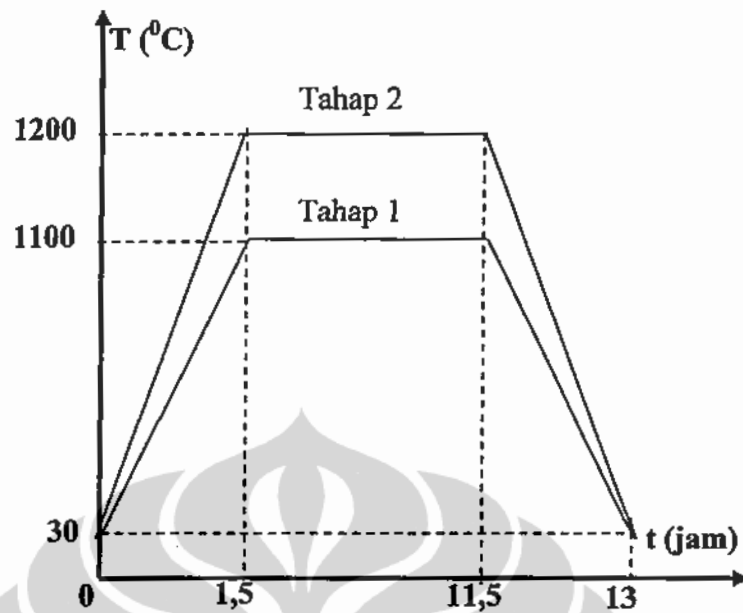
Berdasarkan persamaan reaksi kimia di atas maka massa dari bahan dasar dapat diperoleh dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\text{Massa } La_2O_3 = \frac{1}{20} \times \frac{25}{Mr La_{0,1}Ca_{0,9}O_3} \times Mr La_2O_3$$

$$\text{Massa } CaCO_3 = \frac{18}{20} \times \frac{25}{Mr La_{0,1}Ca_{0,9}O_3} \times Mr CaCO_3$$

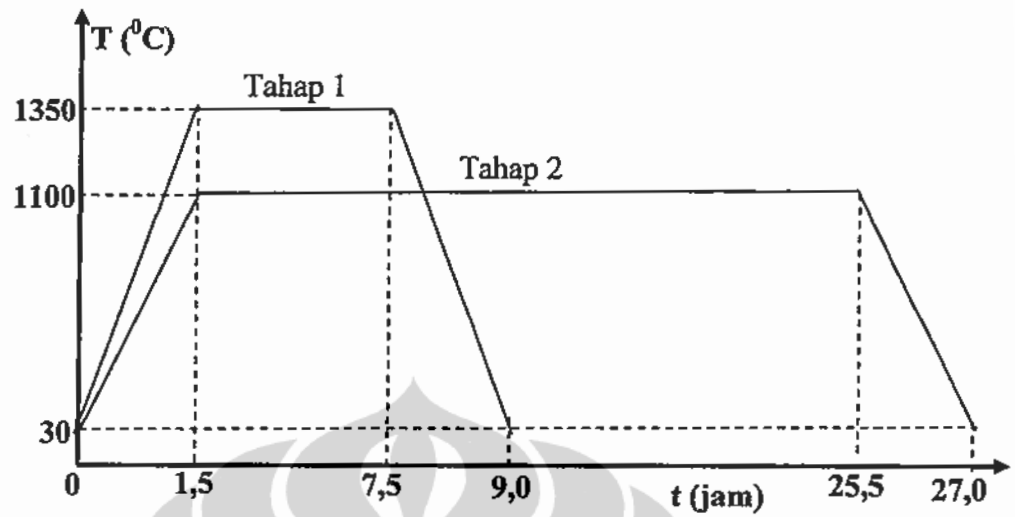
$$\text{Massa } MnO_2 = \frac{20}{20} \times \frac{25}{Mr La_{0,1}Ca_{0,9}O_3} \times Mr MnO_2$$

Selanjutnya, masing-masing sampel dimasukkan dalam vial milling dan diberi bola-bola besi kecil berdiameter 0,6 cm sebanyak 5 butir. Kemudian sampel dimilling (*ballmill*) selama 10 jam. Selanjutnya sampel dalam bentuk serbuk difurnace dengan suhu $1100^{\circ}C$ selama 10 jam. Sampel kembali dimilling dengan *ballmill* selama 10 jam, lalu difurnace dalam bentuk serbuk dengan suhu $1200^{\circ}C$ selama 10 jam. Skema proses pemanasan yang diberikan dapat dilihat pada Gambar 3.2 dan Gambar 3.3 di bawah ini.



Gambar 3.2. Skema pemanasan tahap 1 dan 2 pada metode I

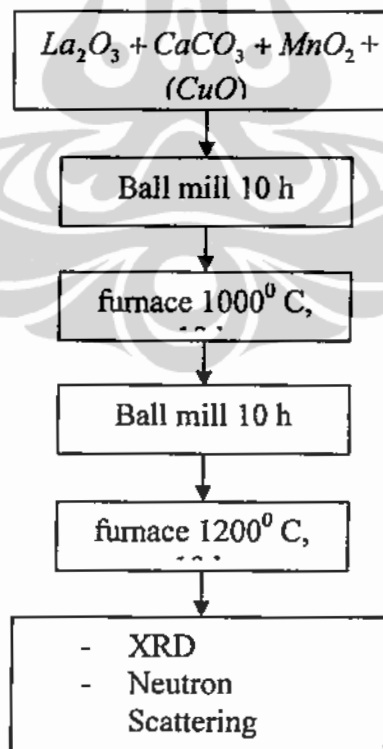
Pada metode II, awalnya sampel dimilling dengan *High Energy Milling* (HEM) selama 10 jam dengan diadakan pengadukan setiap 30 menit, hal ini bertujuan untuk menghindari pengaruh panas yang muncul pada vial terhadap sampel. Selanjutnya sampel dalam bentuk serbuk dan pelet dengan tekanan 5000 Psi, diameter 1 cm, difurnace pada suhu 1350⁰C selama 6 jam. Untuk melihat hasil pemanasan dalam bentuk serbuk dan pelet, sampel kemudian di XRD, ternyata hasilnya lebih baik dalam bentuk pelet dibandingkan dalam bentuk serbuk hal ini dapat ditunjukkan dengan adanya puncak/peak yang lebih jelas pada bentuk pelet. Selanjutnya sampel dimilling kembali dengan HEM selama 5 jam dengan dilakukan pengadukan setiap 30 menit. Tahap akhir, dalam bentuk pelet dengan tekanan 5000 Psi, diameter 1 cm, sampel difurnace kembali dengan suhu 1100⁰C selama 24 jam. Skema proses pemanasan sampel tahap 1 dan tahap 2 pada metode II dapat dilihat pada Gambar 3.4 dan Gambar 3.5 di bawah ini.



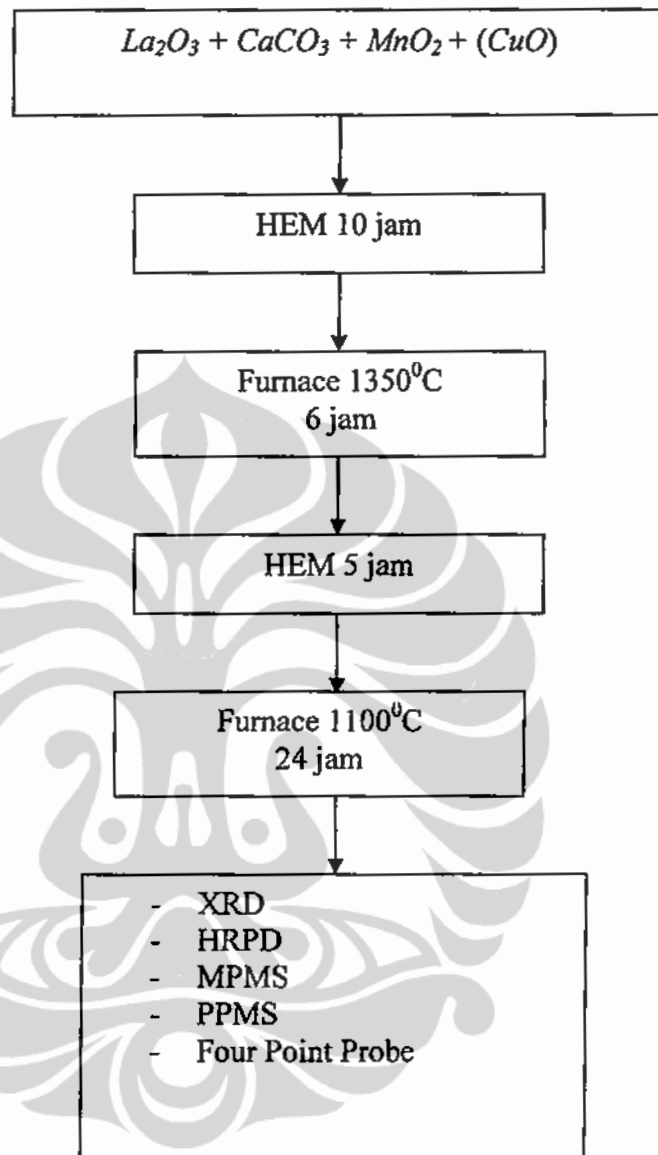
Gambar 3.3. Skema pemanasan tahap 1 dan 2 pada metode II

Diagram alir pembuatan sampel sampai karakterisasinya pada masing-masing metode dapat dilihat pada Gambar 3.6 dan Gambar 3.7.

Metode I



Gambar 3.4. Diagram alir pembuatan sampel sampai karakterisasi metode I

Metode II

Gambar 3.5. Diagram alir pembuatan sampel sampai karakterisasi metode II

3.4.2. Evaluasi Kristalografi

3.4.2.1. XRD

Setelah sampel selesai dipreparasi, proses selanjutnya adalah karakterisasi dengan X-ray diffraction (XRD). Pengambilan data dilakukan dengan difraktometer XRD merk Philip, type PW1710 ABD 3520 yang menggunakan radiasi Cu-K α dengan panjang gelombang, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, *mode: continuous-scan*, *step size : 0,02 $^\circ$* , dan *time per step : 0,5 detik*. Analisis profil difraktometer sinar-x yang diperoleh dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak program RIETAN (Rietveld Analysis). Tujuan dari karakterisasi ini untuk mengidentifikasi apakah sudah terbentuk fase tunggal yang diharapkan.

Berkas XRD yang mengenai sampel dihamburkan ke segala arah. Parameter kisi dan jarak antar bidang, dapat ditentukan dengan persamaan Bragg,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Dan persamaan kisi,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

Dimana :

- d = jarak antar bidang (A^0)
- θ = sudut difraksi sinar-X
- n = orde hamburan
- λ = panjang gelombang sinar-X = $1,5405 \text{ A}^0$
- hkl = indeks Miller
- abc = parameter kisi

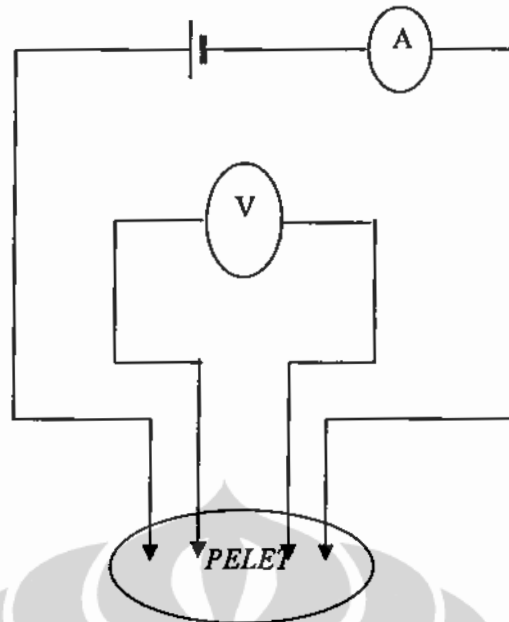
3.4.2.2. HRPD

Selain dengan XRD, Untuk menentukan fasa yang terbentuk dan struktur kisi bisa digunakan *high resolution powder diffraction* (HRPD) dengan hamburan neutron (*neutron scattering*). Keuntungan alat ini dibandingkan XRD adalah resolusinya yang lebih tinggi, sehingga hasil yang diharapkan akan lebih teliti. Kelebihan yang lain, dengan HRPD dapat dirancang pengukuran pada suhu rendah. Hal ini yang tidak bisa dilakukan dengan XRD yang ada, baik di laboratorium UI maupun BATAN. Dengan demikian dapat dihasilkan sekaligus nilai momen magnet sampel pada suhu rendah. Panjang gelombang yang digunakan $\lambda = 1,8216 \text{ \AA}$, dengan sudut 2θ antara $10^\circ - 160^\circ$. Namun dengan HRPD dibutuhkan waktu dan biaya yang relatif lebih mahal jika dibandingkan XRD.

Sampel yang akan dikarakterisasi dengan massa sekitar 4 gram, dimasukkan dalam *cryostat* silinder vanadium. Untuk suhu kamar, proses dapat dilakukan tanpa harus memasukkan sampel dalam *cryostat* helium, namun untuk suhu rendah, sampel harus masuk dalam *cryostat* helium, divakum dan didinginkan dengan helium cair sampai suhu yang diinginkan. Data diambil pada rentang sudut $2\theta = 2,5^\circ - 157^\circ$ dengan step $0,05^\circ$. Pola difraksi dianalisis dengan menggunakan program *fullprof* yang dapat untuk *me-refine* struktur kristal maupun struktur magnetiknya.

3.5. Karakterisasi Sifat *Giant Magnetoresistance* (GMR) pada suhu ruang

Karakterisasi sifat giant magnetoresistansi sampel dilakukan pada suhu ruang. Pengukuran resistivitas sebagai fungsi medan magnet luar 0 – 7600 oersted dilakukan dengan menggunakan *four pint probe*. Kegiatan ini dilakukan untuk mengetahui apakah pada suhu ruang, sampel sudah menunjukkan sifat giant magnetoresistansi atau belum. Secara sederhana skema alat *four point probe* dapat digambarkan sebagai berikut,



Gambar 3.6. Skema rangkaian *four point probe*

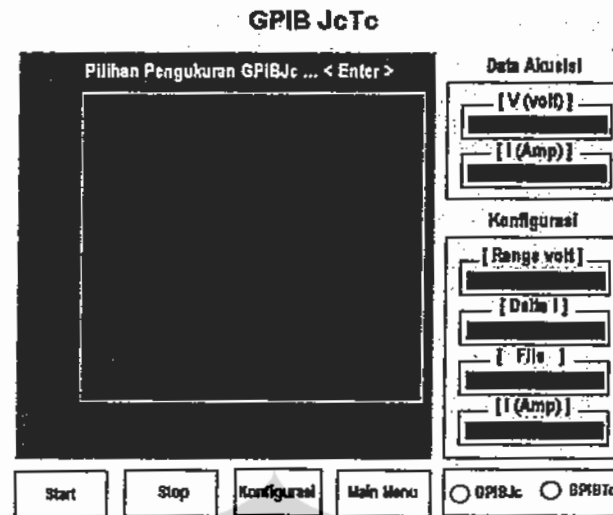
LANGKAH-LANGKAH PERSIAPAN

1. Sample ukur dipersiapkan dalam bentuk pellet (bentuk pil) dengan ukuran diameter pellet maksimum 15 mm dan ketebalan maksimum 5 mm.
2. Permukaan pelet harus bersih agar sample terbebas dari oksida-oksida pengotor dan diusahakan permukaannya rata
3. Sampel kemudian diletakkan pada sample holder.
4. Sampel siap untuk diukur.

LANGKAH-LANGKAH PENGUKURAN

Pengukuran GMR ini dikontrol dengan menggunakan komputer. Apabila program pengukuran ini dijalankan akan tampil dialog box menu GPIBJc. Setelah menu GPIBJc dipilih, maka layar monitor atau kotak dialog akan berubah menjadi seperti pada Gambar 6, tampak kursor hitam mengisi lingkaran pada lokasi di dekat tulisan GPIBJc.

- a). Pada Gambar 3.11. tampak ada 4 *icon*, terletak di bagian bawah layar monitor, yakni : Start, Stop, Konfigurasi dan Main Menu.



Gambar 3.7. Kotak dialog pengukuran GMR

- b). Selanjutnya *icon* konfigurasi diklik satu kali, maka kursor akan berpindah ke lokasi parameter isian : $I(A)$. Harga $I(A)$ diisi : 0.01, artinya nilai minimum arus yang dialirkan pada sampel adalah 0,01 A.
- c). Kemudian tombol *ENTER* ditekan, maka kursor berpindah ke lokasi parameter : ΔI . Harga ΔI diisi : 0.01, artinya nilai minimum perubahan arus yang diinginkan adalah 0,01 A.
- Point b) dan point c) ini digunakan untuk mengontrol perubahan medan magnet pada coil dengan memasukkan sumber arus awal dan delta arusnya.
- d). Kemudian tombol *ENTER* ditekan, maka kursor berpindah ke lokasi parameter : range Volt . Harga range Volt diisi : 0.002, artinya nilai maksimum tegangan yang akan diukur adalah 2 mV.
- e). Selanjutnya tombol *ENTER* ditekan, maka kursor berpindah ke lokasi : *File*, kemudian nama *file* diisi.
- f). Sekali lagi tombol *Enter* ditekan, maka beberapa saat kemudian akan muncul informasi pada layar :
- (1). *alat anda sudah tersambung dengan baik,*
 - (2). *parameter konfigurasi belum benar,*
 - (3). *alat anda belum tersambung dengan PC.*

Jika informasi (1) muncul, berarti data konfigurasi yang dimasukkan sudah benar. Oleh karena itu bisa dilanjutkan dengan langkah g). Sedangkan jika informasi (2) muncul, berarti ada kesalahan pada nilai parameter konfigurasi dan ada sebagian alat yang belum tersambung dengan baik, bila informasi (3) muncul.

Catatan : pada saat sumber arus ada dalam keadaan rusak, sehingga setiap kali pengukuran, informasi (3) selalu muncul. Oleh karena ketika informasi tersebut muncul, segera tombol *ENTER* ditekan. Dengan demikian, pengoperasian sumber arus tersebut dilakukan secara manual, artinya tidak dikontrol melalui *PC*. Caranya sebagai berikut : Telunjuk tangan kiri disentuh pada tombol ΔI sumber arus, dan telunjuk tangan kanan disentuh pada tombol *ENTER-PC*. Tombol *ENTER* ditekan, maka harga $I (A)$ pada layar monitor akan berubah menjadi : 0.02. Pada saat yang hampir sama tombol ΔI sumber arus juga ditekan, sehingga harganya sama 0.02. Harga $I (A)$ akan bertambah 0,01 *A*/ detik, oleh karenanya tombol ΔI sumber arus juga ditekan setiap detik.

- g). Kemudian *icon* Start diklik satu kali, maka pengukuran dimulai.
- h). Jika grafik pada layar monitor sudah terbentuk, maka pengukuran dihentikan dengan mengklik satu kali pada *icon* Stop.
- i). Kemudian *mouse* dipindahkan ke *icon* Main Menu, diklik satu kali, maka layar monitor kembali ke *menu* pilihan Gambar 2.
- j). Selanjutnya keluar dari *menu* pengukuran dan masuk ke *File* data ini dengan klik dua kali *F10Exit*, klik *Start*, pilih *Programs*, klik *Windows-Explorer*, pilih *Newgpib*, kemudian klik dua kali *File* data hasil pengukuran.
- k). Data hasil pengukuran dapat dibaca dengan menggunakan program excel Microsoft for windows

3.6. Evaluasi Sifat Giant Magnetoresistansi (GMR)

3.6.1. Kalor Spesifik

Pengukuran kalor spesifik versus suhu, tanpa dan dengan medan magnet dilakukan dengan *Physics properties measurement system* (PPMS) pada rentang suhu antara 2 K – 100 K. Sampel dalam bentuk serbuk, massa antara 40 mg – 50 mg dikemas dengan aluminium foil, lalu dimasukkan dalam pipa plastik yang kemudian ditempatkan dalam pipa yang terletak dalam tangki dengan pendingin nitrogen dan helium cair. Data yang diambil merupakan nilai kalor spesifik sebagai fungsi suhu.



Gambar 3.8. PPMS untuk mengukur panas jenis sebagai fungsi suhu

3.6.2. Sifat Magnetik

Dengan *magnetic properties measurement system* (MPMS) akan diteliti hubungan kuat medan magnet bahan terhadap medan magnet luar pada suhu tertentu untuk nilai x yang bervariasi, juga diteliti bagaimana hubungan/ketergantungan antara variable M terhadap suhu T (M vs T). Selain itu dengan magnetisasi proses akan didapatkan kurva M vs H , histeresis loop. Untuk mendapatkan besarnya momen magnet (sifat kemagnetan) bisa juga digunakan *Neutron scattering*.

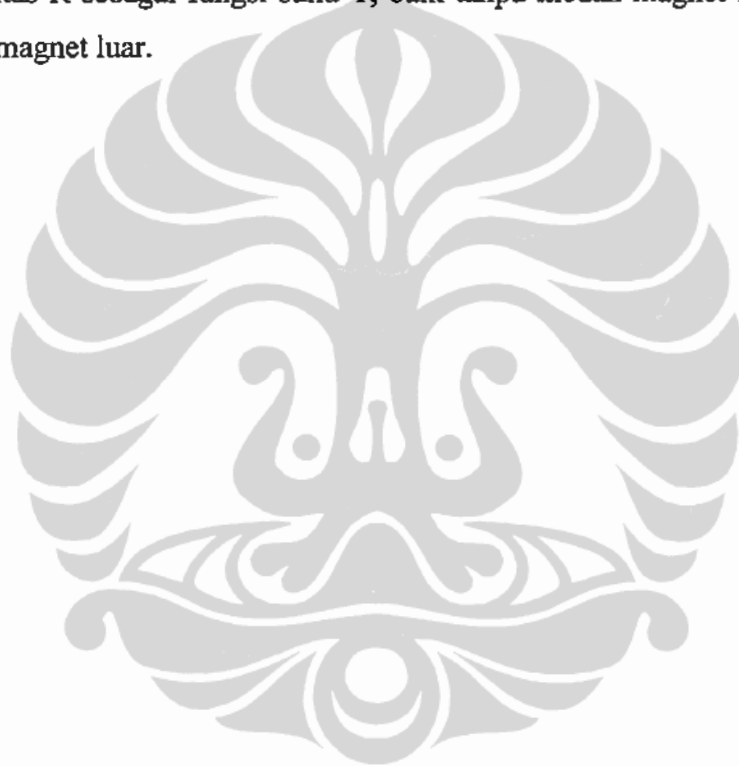


Gambar 3.9. Alat ukur Magnetisasi M vs T dan M vs H

Untuk MPMS, sampel dalam bentuk serbuk dengan massa antara 40 mg – 90 mg dikemas dalam kertas aluminium foil, kemudian dimasukkan dalam pipa plastik yang selanjutnya dipasang/dimasukkan dalam pipa yang terletak dalam tangki berisi helium cair. Untuk magnetisasi M - T digunakan medan magnet luar sebesar 2 mT, sedangkan untuk M - H dilakukan pada suhu-suhu tertentu yang dipilih dengan medan magnet luar 0 – 9 T. Selain dengan MPMS, sifat magnetik bahan pada suhu rendah dapat dikarakterisasi dengan menggunakan *neutron scattering*.

3.6.3. Resistivitas (GMR)

Pengukuran resistivitas sebagai fungsi suhu tanpa medan magnet dan dengan medan magnet dengan menggunakan PPMS (*Physics properties measurement system*). Mula-mula diukur resistivitas sampel tanpa medan magnet luar, dengan cara memberi kuat arus listrik tetap sebesar 1 mA. Data yang didapatkan berupa beda potensial sebagai fungsi suhu. Hal sama juga dilakukan dengan memberikan kuat medan magnet luar sebesar 3 T, 6 T dan 8,5 T. Dari data yang diperoleh beda potensial V sebagai fungsi suhu (V vs T), dapat kita hitung resistivitas R sebagai fungsi suhu T , baik tanpa medan magnet luar atau dengan medan magnet luar.



BAB IV

HASIL dan PEMBAHASAN

Pembahasan hasil penelitian dibagi dalam dua kelompok besar, yaitu :

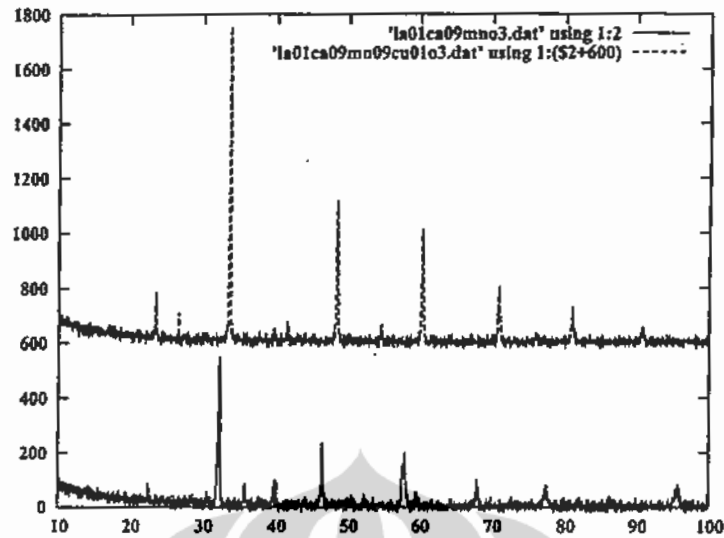
1. Karakterisasi kristalografi
2. Karakterisasi sifat *giant magnetoresistance*

4.1. Karakterisasi kristalografi

Sampel yang telah selesai dibuat, pertama-tama dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dan *high resolution powder diffraction* (HRPD). Hal ini bertujuan untuk mengevaluasi struktur kristal yang terbentuk. Untuk mengetahui apakah sampel sudah sefase atau belum, maka langkah yang dilakukan adalah karakterisasi dengan XRD. Karakterisasi dengan XRD dilakukan hanya pada suhu ruang. Setelah dipastikan bahwa sampel yang dibuat sudah sefase maka karakterisasi bisa dilanjutkan dengan menggunakan HRPD baik untuk suhu ruang maupun suhu rendah.

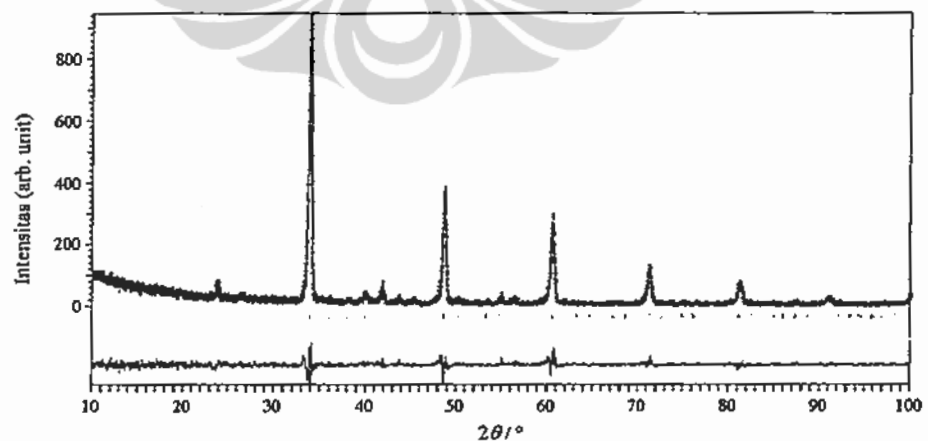
4.1.1. Difraksi sinar-X (XRD)

Karakterisasi fase dan struktur kristal, pertama kali dilakukan terhadap sampel $La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ dan $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ yang diproses dengan metode I. Hasil yang didapatkan dengan XRD ditunjukkan pada Gambar 1. Analisis belum dilakukan karena pada saat yang bersamaan juga dilakukan karakterisasi dengan HRPD. Hasil karakterisasi HRPD dengan program fullprof, ternyata sampel ini belum sefase. Maka karakterisasi sampel yang diproses dengan metode I tidak dilanjutkan. Selanjutnya dilakukan karakterisasi terhadap sampel yang diproses dengan metode II.

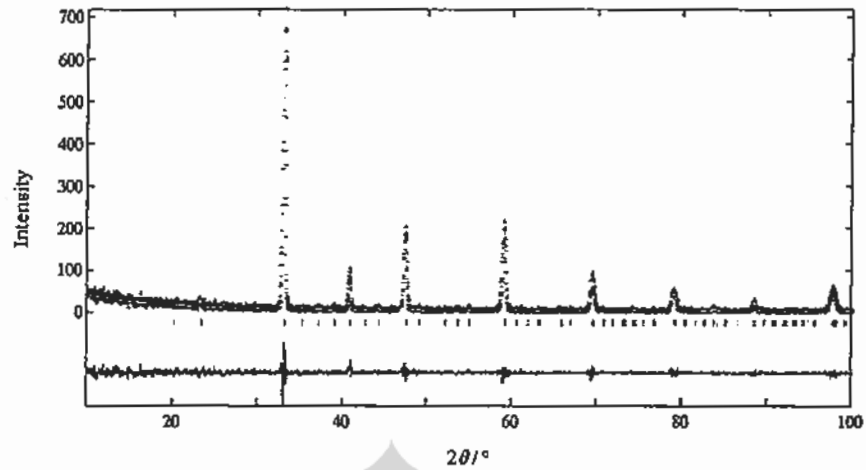


Gambar 4.1. Pola XRD $La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ dan $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ yang diproses dengan metode I.

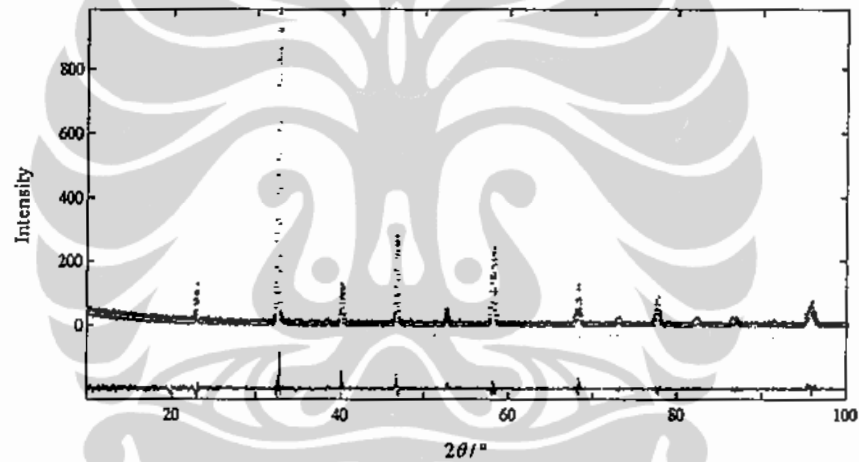
Hasil refine XRD menunjukkan bahwa semua sampel yang diproses dengan metode II sudah sefase dengan struktur *orthorombic* dan *space group Pnma*. Hasil ini dapat ditunjukkan pada Gambar 4.2., 4.3. dan 4.4. Hasil refine karakterisasi XRD tanpa doping Cu dapat dilihat pada tabel 4.1. Proses furnace yang dilakukan tidak melalui proses sintering, sehingga tidak menghasilkan sampel yang *fine ceramic*, namun walaupun begitu sampel yang dihasilkan sudah sefase.



Gambar 4.2. Pola XRD sampel $La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ dalam bentuk pelet setelah furnace $1100^{\circ}C$.



Gambar 4.3. Pola XRD sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3$ dalam bentuk pelet setelah furnace $1100^{\circ}C$.



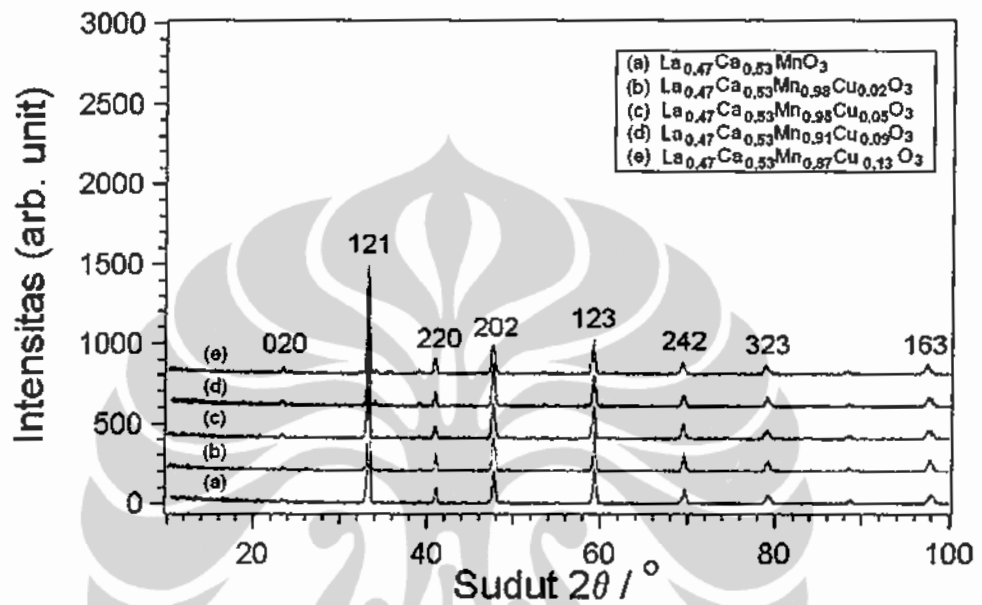
Gambar 4.4. Pola XRD sampel $La_{0,73}Ca_{0,27}MnO_3$ dalam bentuk pelet setelah furnace $1100^{\circ}C$.

Tabel 4.1. Parameter kisi tanpa doping Cu

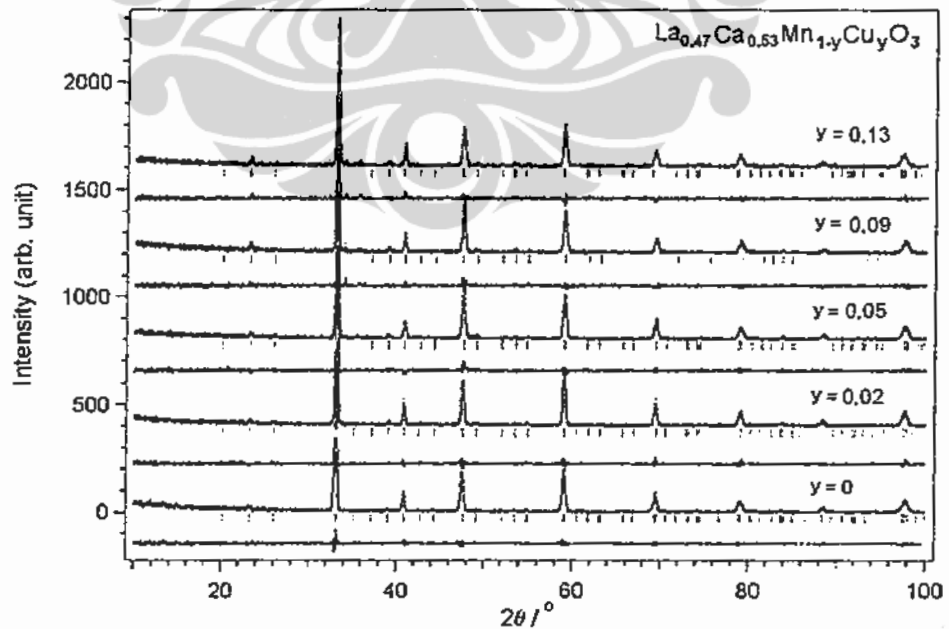
	$La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$	$La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3$	$La_{0,73}Ca_{0,27}MnO_3$
$a (\text{Å})$	5,2982	5,4179	5,4870
$b (\text{Å})$	7,4956	7,6391	7,7647
$c (\text{Å})$	5,3163	5,4227	5,5232
Volume	211,127	224,434	235,315
Chi ²	1,19	1,08	1,07

Dari ketiga hasil sampel di atas, tampak bahwa pada senyawa $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ semakin kecil nilai x maka nilai parameter kisi a , b dan c semakin besar, sehingga volume kisiyapun semakin besar.

Untuk komposisi $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$, hasil karakterisasi dari XRD dan refinanya didapatkan sebagai berikut :



Gambar 4.5. Hasil karakterisasi dengan XRD $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$



Gambar 4.6. Hasil refine senyawa $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$.

Tampak dari hasil refine dengan program *rietan*, senyawa dengan komposisi $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ ($0 \leq y \leq 0,2$) sudah sefase. Semua memiliki struktur kisi *orthorombic* dengan *space group Pnma*. Hasil karakterisasi sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$, dapat dilihat pada tabel 4.2 di bawah ini.

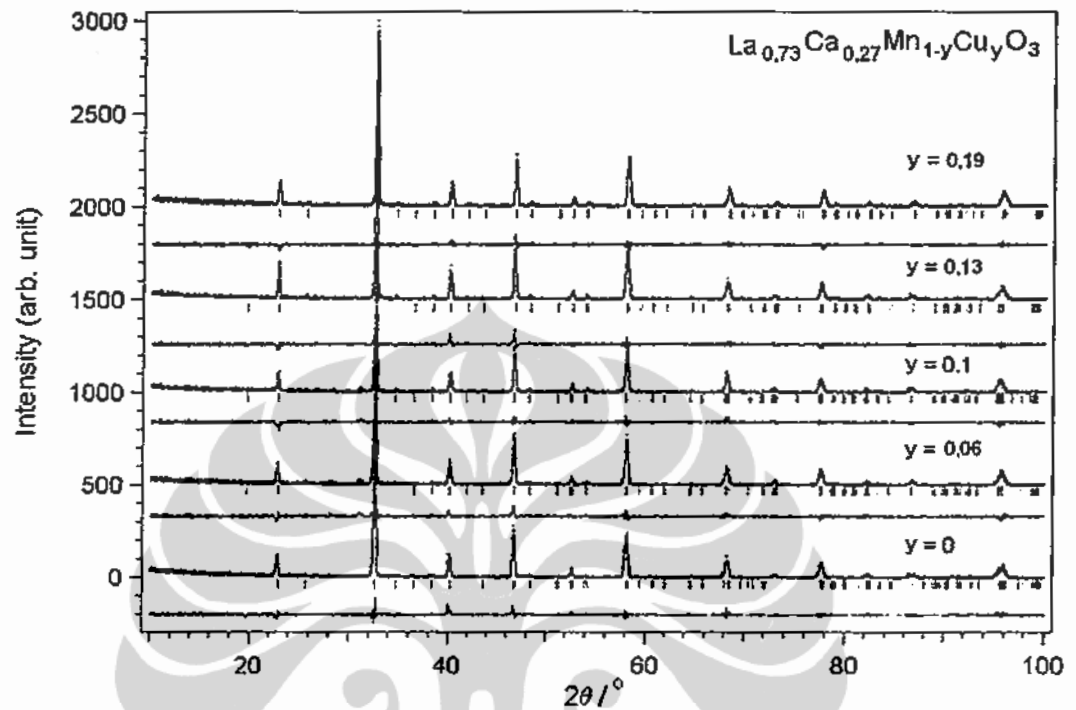
Tabel 4.2. Parameter kisi $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ ($0 \leq y \leq 0.20$) hasil XRD

Parameter kisi	y= 0	y= 0,02	y = 0,05	y = 0,09	y = 0,13
$a(A^0)$	5,4179	5,4237	5,4235	5,4192	5,4390
$b(A^0)$	7,6391	7,6878	7,6455	7,6644	7,6664
$c(A^0)$	5,4227	5,4106	5,4386	5,4214	5,4513
$\alpha = \beta = \gamma$	90^0	90^0	90^0	90^0	90^0
vol	224,4341	225,6021	225,5136	225,1774	227,3059

Volume kisi senyawa yang didoping Cu semakin kecil, seiring dengan meningkatnya kandungan Cu, kecuali untuk Cu = 0,13. Secara umum pendopongan pada posisi-B (posisi Mn) akan mengubah secara langsung perbandingan Mn^{3+} - Mn^{4+} dan perubahan interaksi Mn-Mn¹⁸. Pendopongan atom Cu pada Mn tidak mengubah struktur kisi, tetapi hanya mengubah parameter kisi. Menurut *R.D.Shannon*⁷⁹, parameter kisi dan struktur kisi akan dipengaruhi oleh ketidaksesuaian ukuran jari-jari ion-ion Mn dengan ion-ion pendopongnya. Untuk ion Cu, lebih stabil dalam keadaan Cu^{2+} dengan radius $0,73 A^0$, dimana lebih besar dari radius ion Mn^{3+} ($0,645 A^0$) dan ion Mn^{4+} ($0,53 A^0$).

Substitusi/pendopongan Mn dengan Cu^{2+} tentunya akan meningkatkan volume unit sel. Karena itu menurunnya volume unit sel setelah pendopongan Cu pada temperatur ruang menjelaskan bahwa beberapa ion Cu berada pada keadaan Cu^{3+} dengan radius $0,54 A^0$, dimana lebih kecil dari Mn^{3+} , namun lebih besar dari Mn^{4+} . Hal inilah yang terjadi pada komposisi dengan Cu = 0,05 dan 0,09.

Hasil refine terhadap pengukuran XRD untuk sampel $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{1-y}Cu_yO_3$, juga menunjukkan bahwa semua sampel sudah satu fase dengan struktur kristal *orthorombic* dan *space group Pnma*.



Gambar 4.7. Hasil refine senyawa $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{1-y}Cu_yO_3$

Parameter kisi untuk sampel $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ dapat dilihat pada tabel 4.3 di bawah ini.

Tabel 4.3. Parameter kisi $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ ($0 \leq y \leq 0,20$)

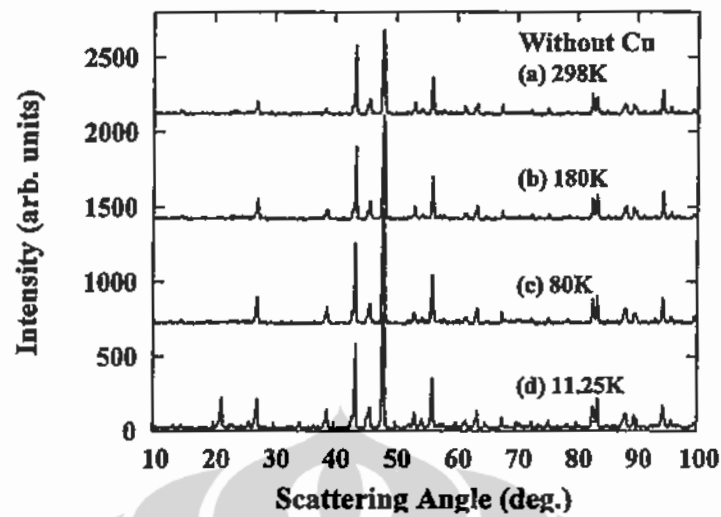
	$y = 0,00$	$y = 0,06$	$y = 0,10$	$y = 0,13$	$y = 0,19$
a (Å)	5,4870	5,4968	5,5064	5,4978	5,4929
b (Å)	7,7647	7,7806	7,7924	7,7804	7,7741
c (Å)	5,5232	5,5305	5,5326	5,5275	5,5206
Volume	235,314	236,534	237,392	236,446	235,747
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°	90°	90°

Pada suhu ruang, secara keseluruhan volume kisi yang didoping Cu lebih besar bila dibandingkan dengan yang tidak didoping. Untuk yang didoping Cu, volume cenderung turun dengan naiknya prosentase Cu, kecuali untuk $\text{Cu} = 0,10$. Hal ini menunjukkan bahwa untuk doping $\text{Cu} = 0,10$ kandungan Cu^{2+} lebih banyak dibandingkan Cu^{3+} . Hasil pendopongan Cu pada Mn untuk seri $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ tidak jauh beda dengan hasil seri $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, pendopongan Cu tidak mengubah struktur kristal, hanya mengubah parameter kisinya, terutama parameter b-nya (parameter a dan c relatif tetap). Semua kristal yang dihasilkan mempunyai struktur kisi Orthorombik dengan *space group* $Pnma$.

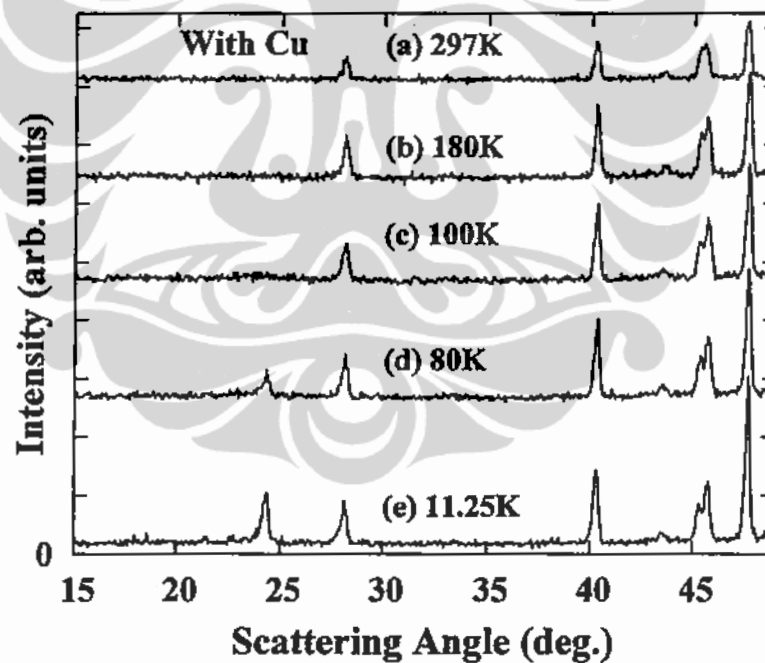
4.1.2. High Resolution Powder Diffraction (HRPD)

Selain dengan XRD, untuk menguji sampel sudah sefase atau belum dan juga struktur kristalnya dapat digunakan HRPD. Kelebihan digunakannya HRPD dibandingkan XRD adalah bahwa dengan HRPD kita bisa melakukan dengan resolusi yang lebih tinggi sehingga hasilnya juga akan lebih teliti, selain itu juga bisa dilakukan pengukuran pada suhu rendah, sekaligus dapat kita peroleh data tentang sifat kemagnetan sampel tersebut, karena biasanya sifat kemagnetan suatu bahan muncul/ada pada suhu rendah. Namun dengan HRPD dibutuhkan waktu yang relatif lebih lama jika dibandingkan XRD.

Karakterisasi dengan HRPD pertama kali dilakukan terhadap sampel $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ dan $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ yang diproses dengan metode I pada beberapa variasi suhu. Untuk sampel $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ dengan variasi suhu $T = 298$ K, 180 K, 80 K, and 11,25 K ditunjukkan pada Gambar 4.8 dan untuk sampel $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ dengan variasi suhu $T = 297$ K, 180 K, 100 K, 80 K, dan 12 K ditunjukkan pada Gambar 4.9.

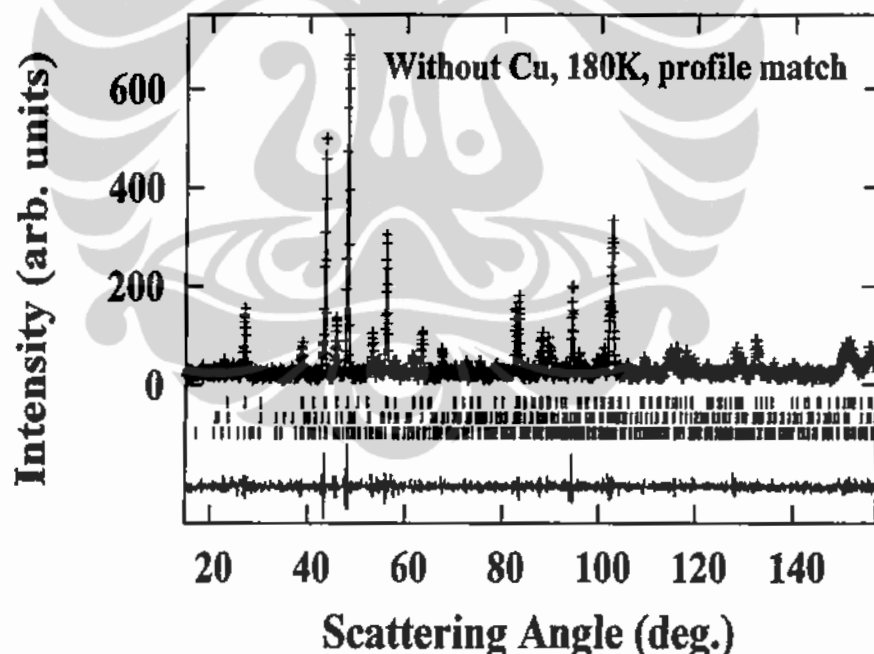


Gambar 4.8. Pola neutron Scattering $La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$
pada suhu : 11,25 K; 80 K; 180 K dan 298 K.

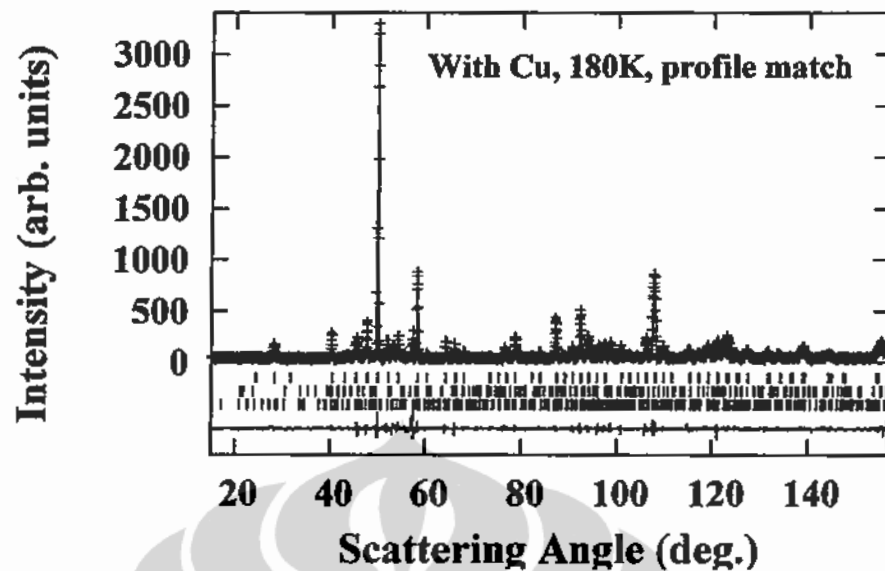


Gambar 4.9. Pola neutron scattering $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$
pada suhu : $T = 12$ K, 80 K, 100 K, 180 K, dan 297 K.

Hasil refine dengan program fullprof terhadap pola difraksi neutron senyawa $La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ pada suhu $T = 180^0$ (Gambar 4.10), menunjukkan bahwa sampel belum sefase, melainkan masih tiga fase; yaitu fase $(La-Ca)MnO_3$, $CaMn_2O_4$, and $Ca_4Mn_2O_7$. Hasil ini sesuai dengan referensi *acta crystallographica C*, 2001, vol.44 p.89-98. Sedangkan hasil refine untuk senyawa $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ pada suhu $T = 180^0$ juga belum sefase, melainkan masih tiga fase (Gambar 10). Hasil-hasil tersebut dapat dilihat pada tabel 4.4. Dari pola difraksi neutron senyawa $La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ dan $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$, efek pendopingan Cu dapat meningkatkan suhu transisi magnetik. Terjadi perubahan parameter kisi, hal ini menunjukkan adanya distorsi *jahn-teller* yang membuat panjang rata-rata ikatan $(Mn,Cu)-O$ dan sudut ikatan $(Mn,Cu)-O-(Mn,Cu)$ berubah.



Gambar 4.10. Hasil refine pola neutron scattering $La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ pada suhu 180 K.



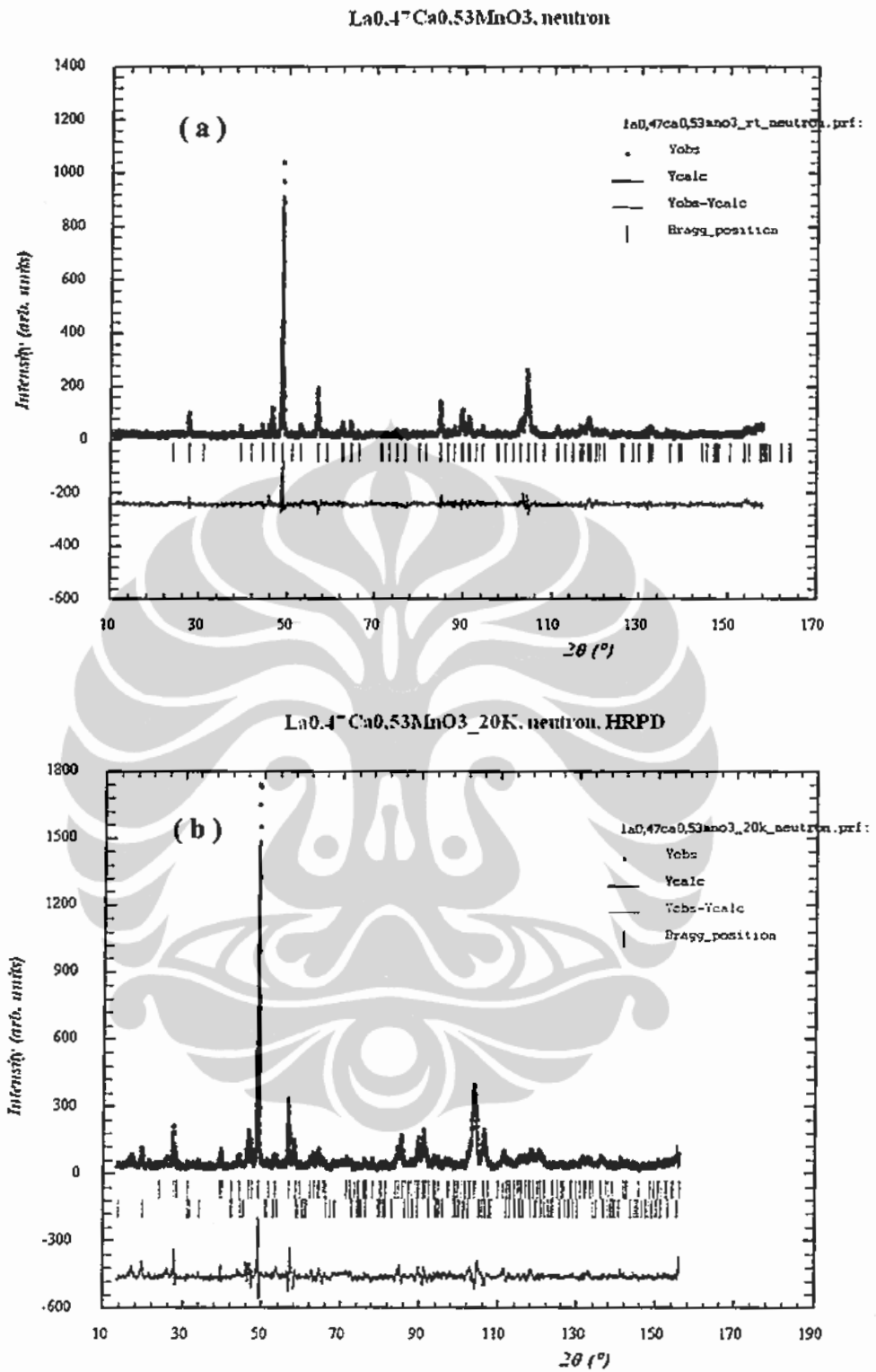
Gambar 4.11. Hasil refine pola Neutron Scattering $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ pada suhu 180 K.

Tabel 4.4. Phase, space group dan parameter kisi senyawa

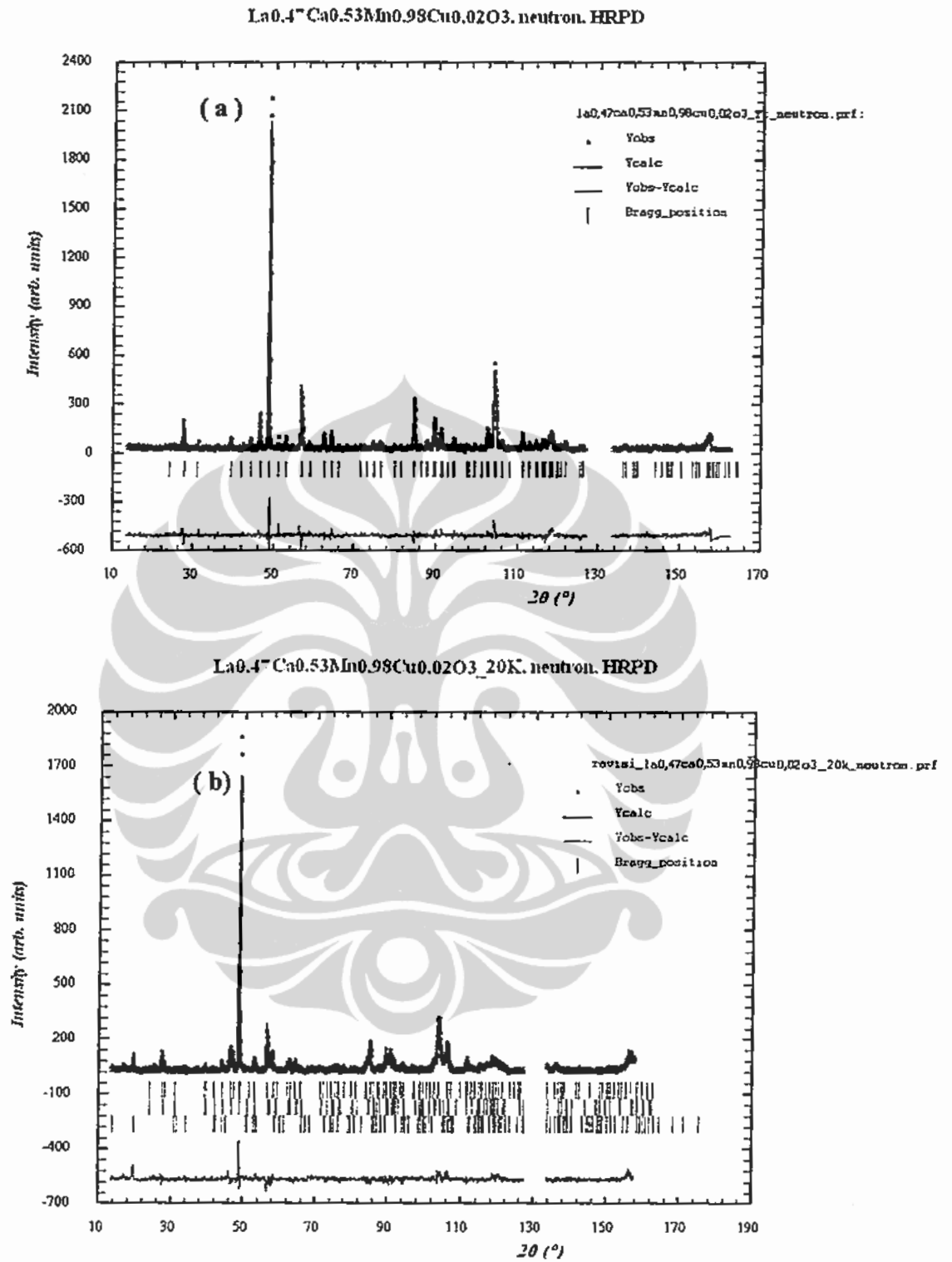


Profile Match	Phase 1	Phase 2	Phase 3
Without Cu at 180K, Rp,Rwp,Re and Chi2: 30.0; 30.9; 28.0; 1.218			
Space Group	P n m a	P b c m	P b a m
a(Å)	5,469(0)	3,157(0)	5,307(0)
b(Å)	7,735(0)	9,961(1)	10,060(1)
c(Å)	5,503(0)	9,665(1)	12,234(1)
With Cu at 180K, Rp,Rwp,Re and Chi2: 23.8; 26.6; 18.8; 2.00			
Space Group	P n m a	P b c m	P b a m
a(Å)	5,272(0)	3,155(0)	5,298(0)
b(Å)	7,472(0)	9,961(0)	10,051(1)
c(Å)	5,285(0)	9,657(0)	12,250(1)

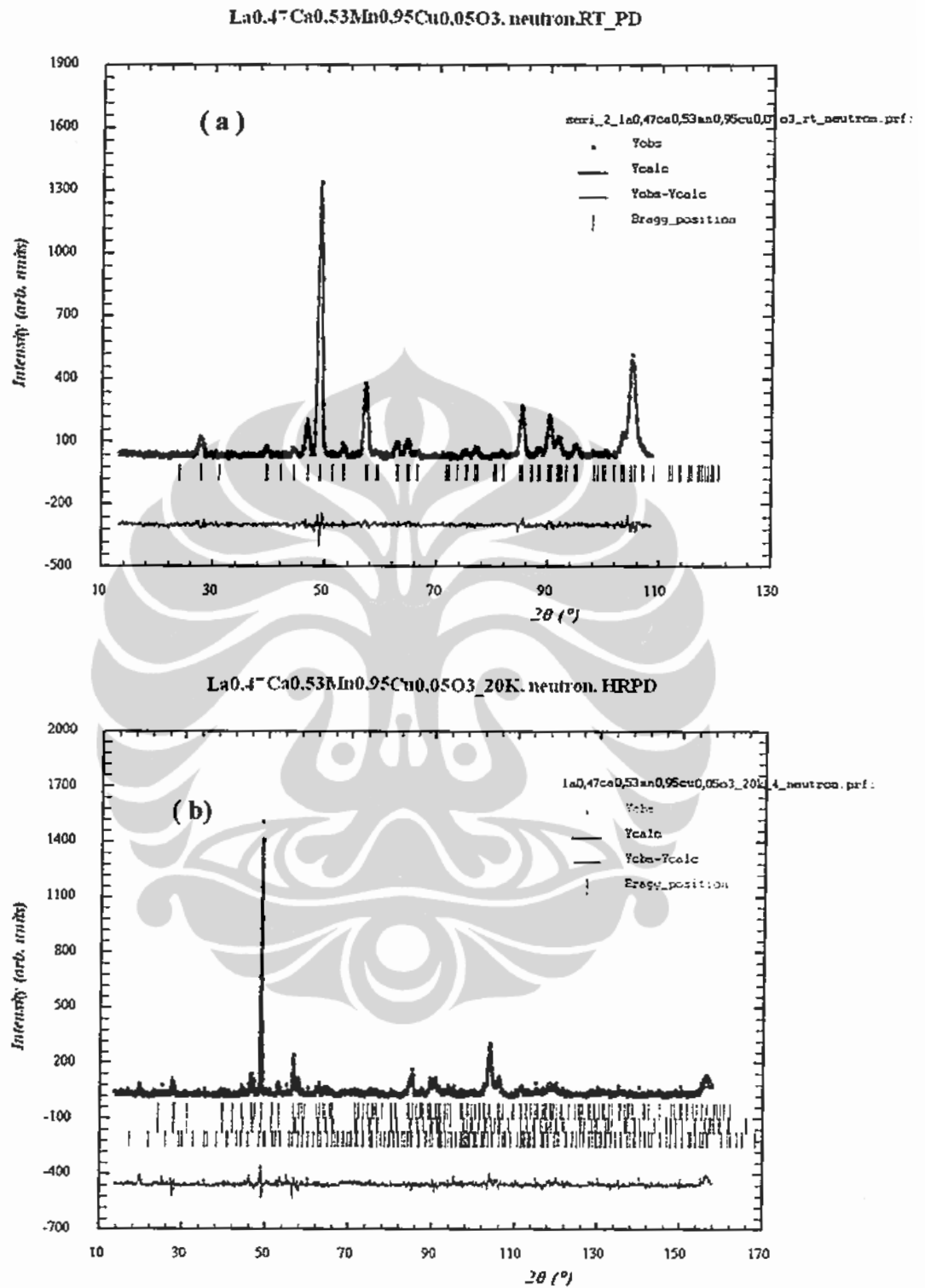
Untuk sampel yang diproses dengan metode II, hasil karakterisasi dari HRPD dengan program *fullprof* baik pada suhu ruang maupun suhu rendah untuk sampel $La_{0.47}Ca_{0.53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ sudah sefase. Hal ini tampak dari Gambar 4.12 sampai dengan Gambar 4.16 berikut ini.



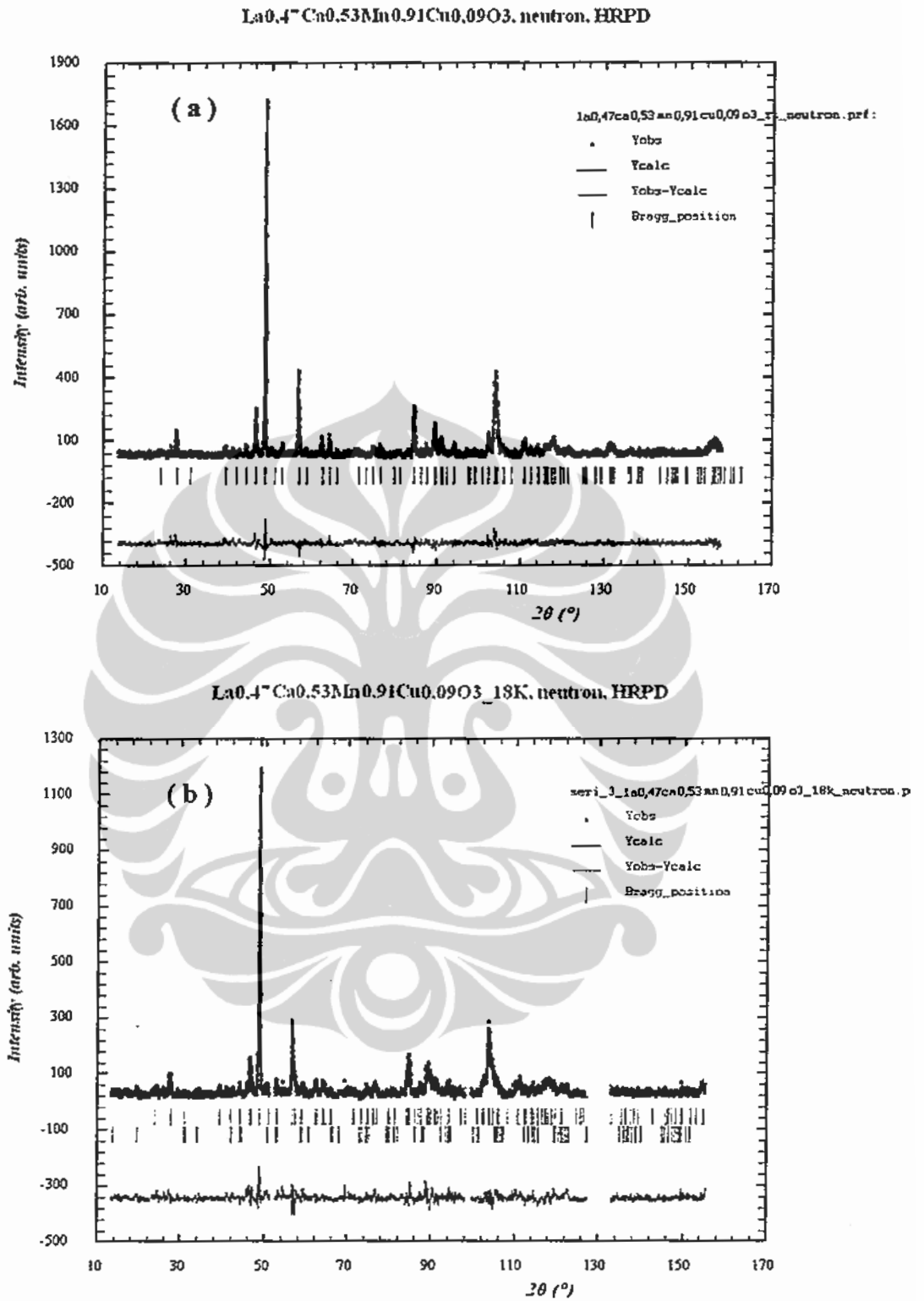
Gambar 4.12. Hasil refine HRPD La_{0.47}Ca_{0.53}MnO₃ untuk suhu
(a) T = 300 K dan (b) T = 20 K.



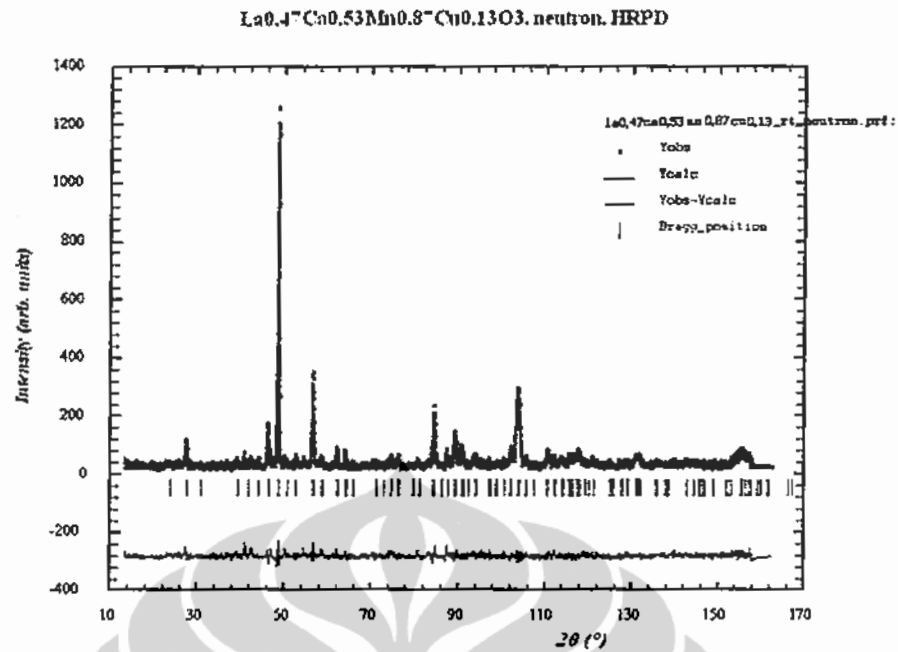
Gambar 4.13. Hasil refine HRPDI La_{0.47}Ca_{0.53}Mn_{0.98}Cu_{0.02}O₃ untuk suhu
(a) T = 300 K dan (b) T = 20 K.



Gambar 4.14. Hasil refine HRPD La_{0.47}Ca_{0.53}Mn_{0.95}Cu_{0.05}O₃ untuk suhu (a) T = 300 K dan (b) T = 20 K.



Gambar 4.15. Hasil refine HRPD La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O₃ untuk suhu
(a) T = 300 K dan (b) T = 18 K.



Gambar 4.16. Hasil refine sampel La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,87}Cu_{0,13}O₃ pada suhu ruang.

Struktur kisi semua sampel baik pada suhu ruang maupun suhu rendah tidak berubah, yaitu tetap *orthorombic*, *space group P nma*, namun parameter kisinya mengalami perubahan. Parameter kisi, struktur dan *space group* yang terbentuk dapat dilihat pada tabel 4.5 dan 4.6 di bawah ini.

Tabel 4.5. Parameter kisi, struktur, *space group* sampel

La_{0,47}Ca_{0,53}Mn(1-y)Cu(y)O₃ hasil HRPD pada suhu ruang.

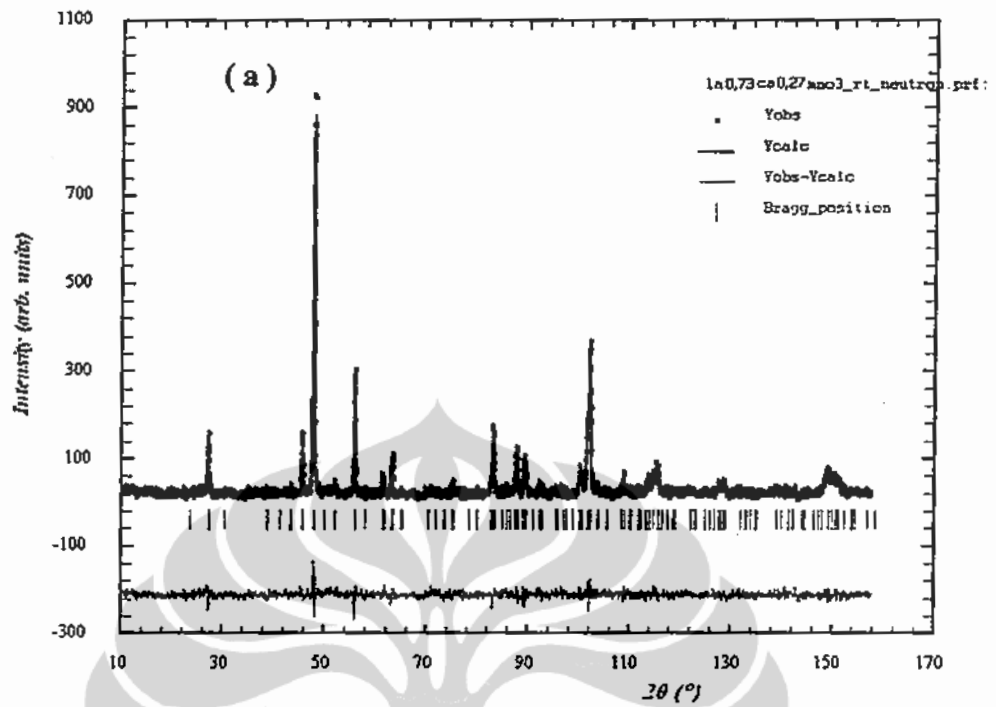
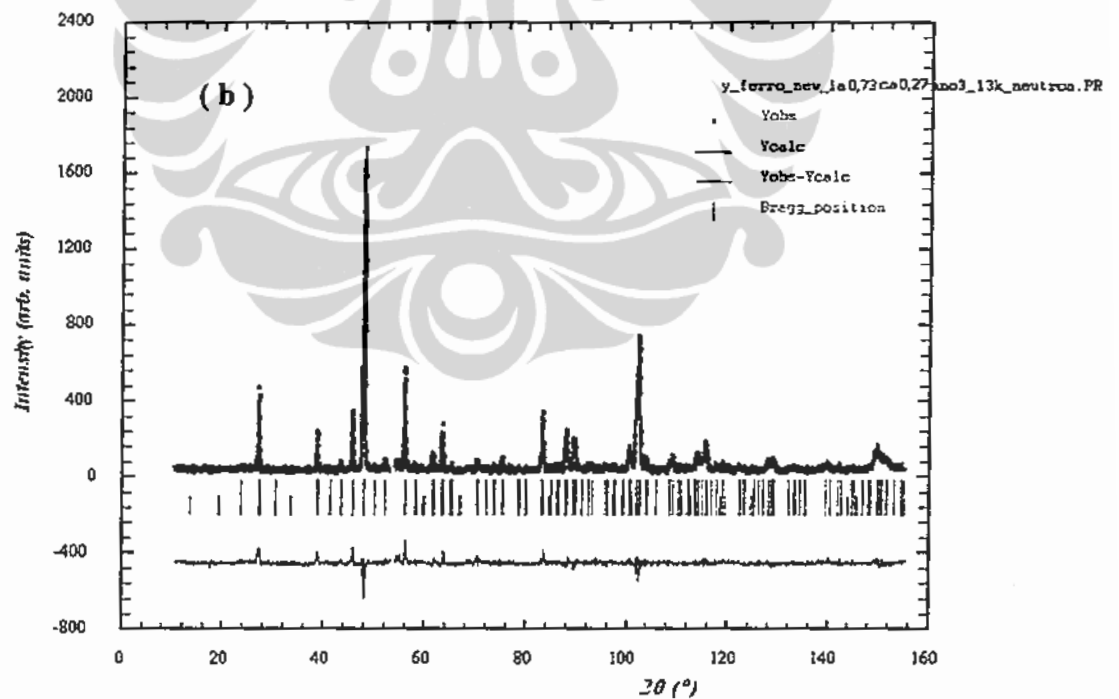
		La _{0,47} Ca _{0,53} Mn(1-y)Cu(y)O ₃				
		y = 0	y = 0,02	y = 0,05	y = 0,09	y = 0,13
Parameter kisi	a	5,4155	5,4145	5,4205	5,4271	5,4333
	b	7,6354	7,6337	7,6334	7,6484	7,6587
	c	5,4227	5,4297	5,4387	5,4391	5,4461
	α	90	90	90	90	90
	β	90	90	90	90	90
	γ	90	90	90	90	90
	Vol	224,2274	224,4212	225,0374	225,7723	226,623
	Chi ²	1,474	2,006	1,183	1,584	1,468
Struktur		<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>
	<i>Space group</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Suhu		RT	RT	RT	RT	RT

Tabel 4.6. Parameter kisi, struktur, *space group* sampel*La_{0,47}Ca_{0,53}Mn(1-y)Cu(y)O₃* hasil HRPD pada suhu rendah.

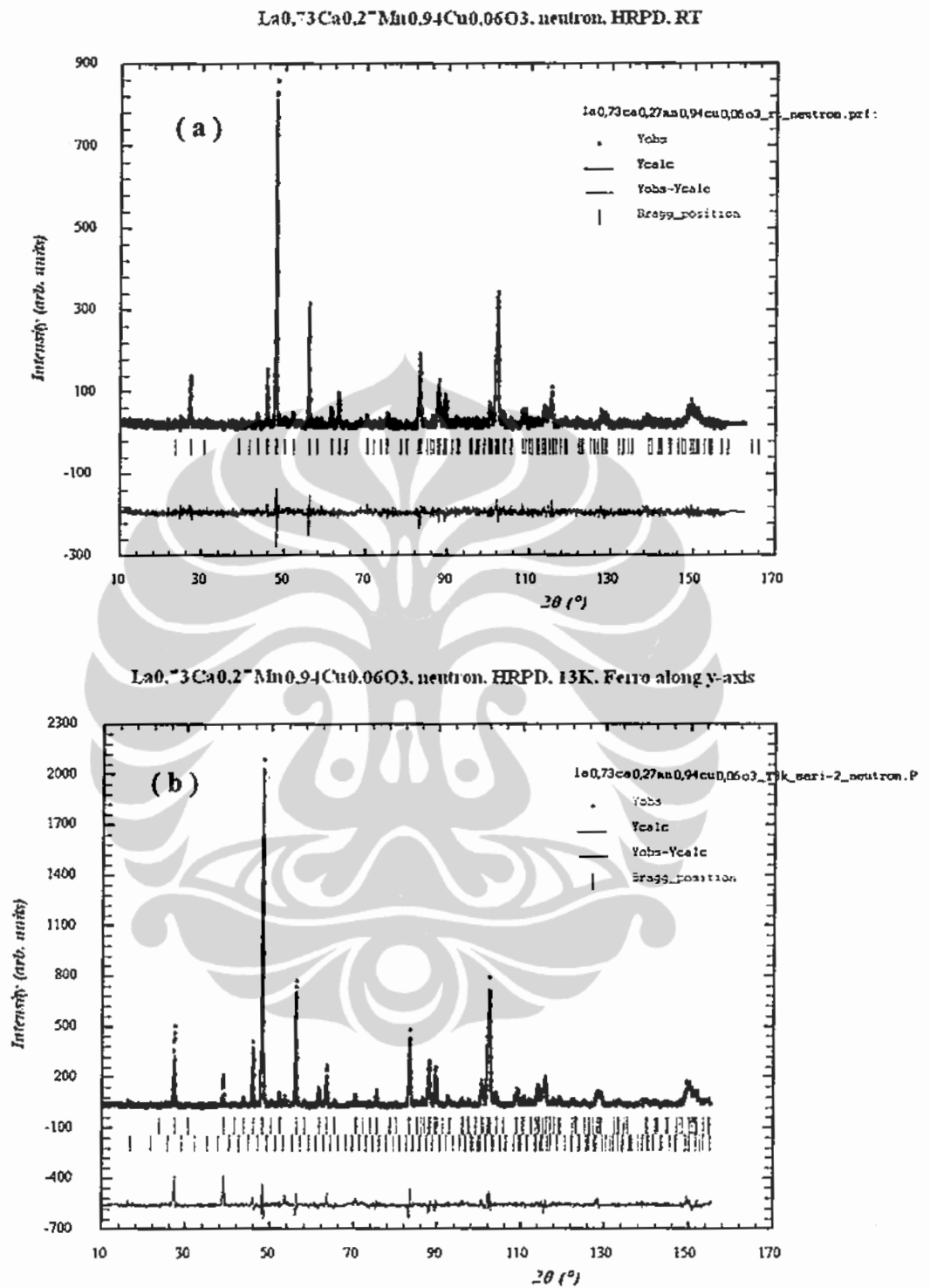
		<i>La_{0,47}Ca_{0,53}Mn(1-y)Cu(y)O₃</i>				
		y = 0	y = 0,02	y = 0,05	y = 0,09	y = 0,13
Parameter kisi	a	5,4348	5,4339	5,4341	5,4270	
	b	7,5245	7,5285	7,5394	7,6216	
	c	5,4408	5,4590	5,4602	5,4496	
	α	90	90	90	90	
	β	90	90	90	90	
	γ	90	90	90	90	
	Vol	222,4951	223,3217	223,702	225,41	
	Chi ²	3,023	1,848	2,057	2,156	
Struktur		<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	
	<i>Space group</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	
Suhu		20 K	20 K	20 K	18 K	

Hasil refine program *fullproof* untuk sampel *La_{0,5}Ca_{0,5}Mn(1-y)Cu(y)O₃* pada suhu rendah adalah *La_{0,47}Ca_{0,53}Mn(1-y)Cu(y)O₃*, dengan y = 0; 0,02; 0,05 dan 0,09.

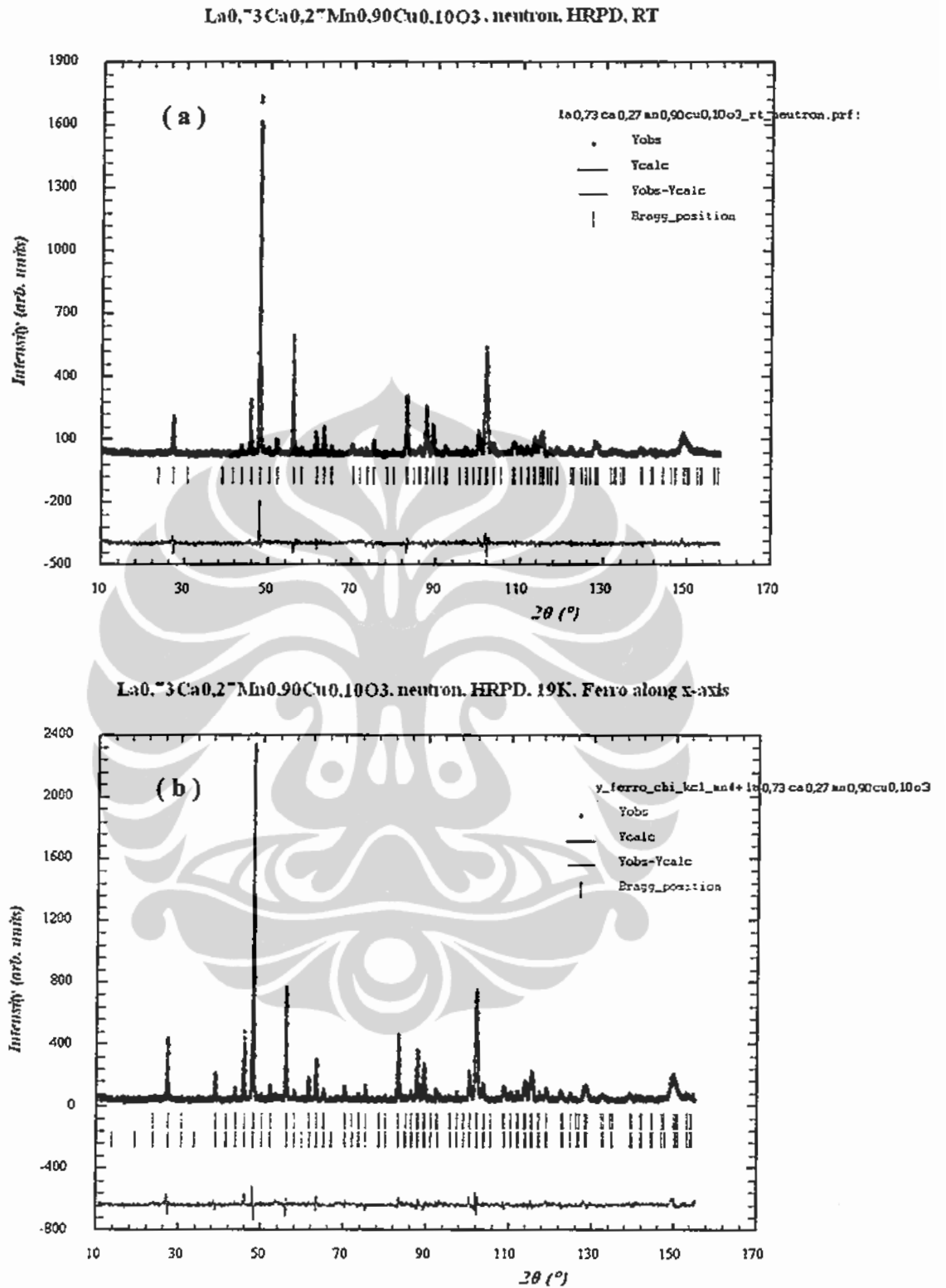
Untuk sampel *La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{1-y}Cu_yMnO₃*, hasil refine dengan menggunakan program *fullprof* pada suhu ruang maupun rendah juga sudah menunjukkan fase tunggal. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.17 sampai dengan Gambar 4.21 di bawah ini.

La_{0,73}Ca_{0,27}MnO₃. neutron. HRPD. RTLa_{0,73}Ca_{0,27}MnO₃. neutron. HRPD. 13K. Ferro along y-axis

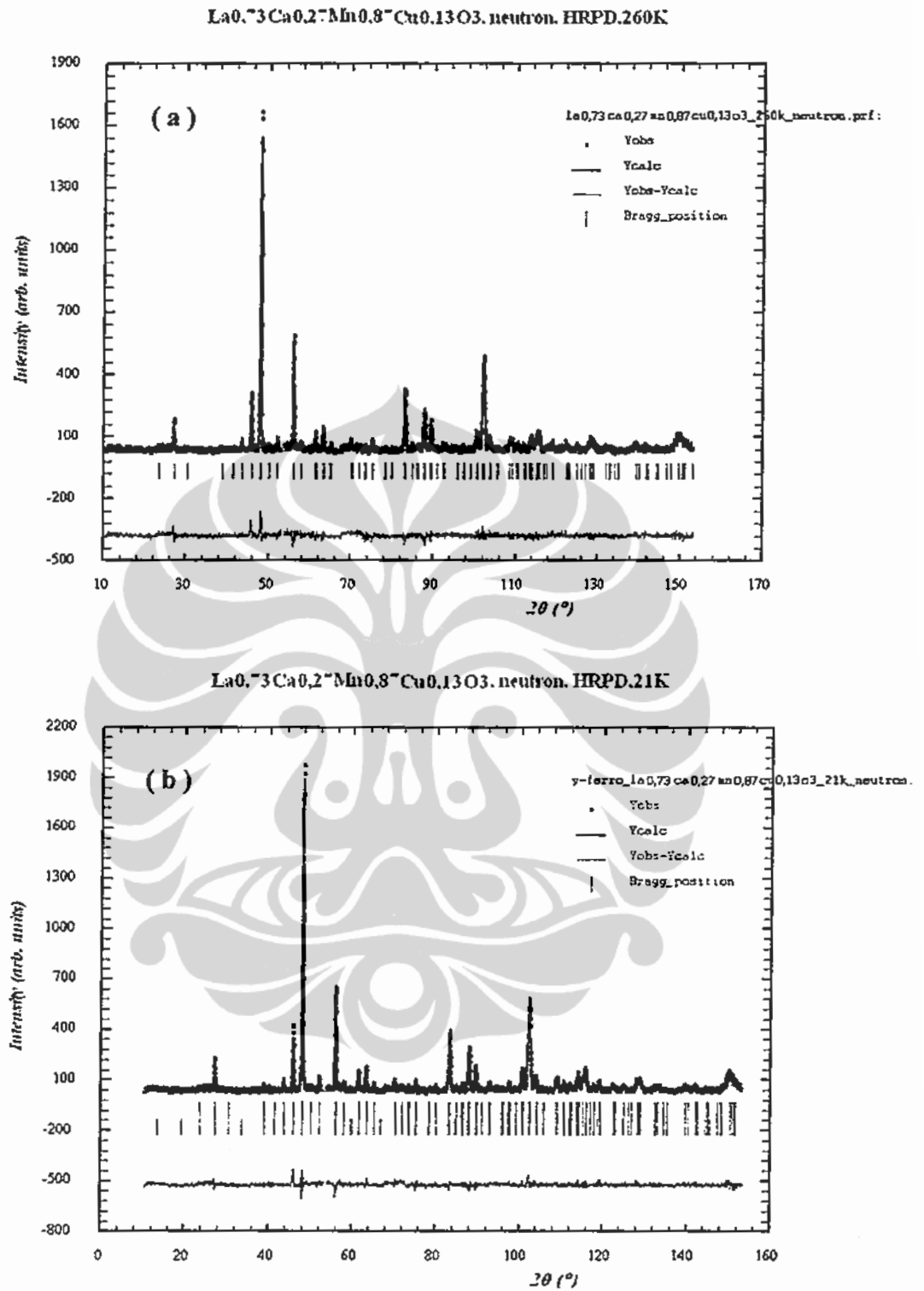
Gambar 4.17. Hasil refine HRPD La_{0,73}Ca_{0,27}MnO₃ untuk suhu (a) T = 300 K dan (b) T = 13 K.



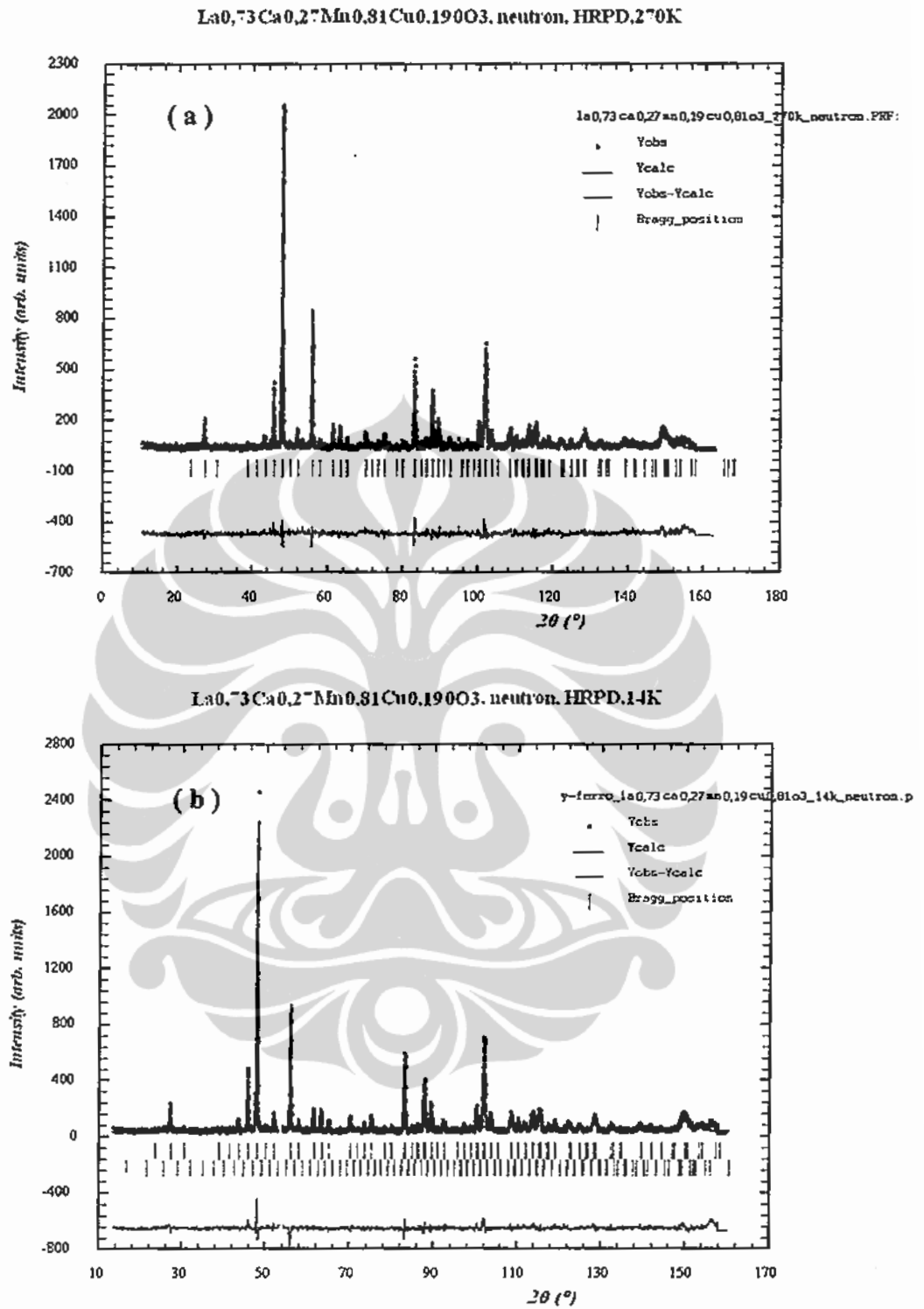
Gambar 4.18. Hasil refine HRPD $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{0.94}\text{Cu}_{0.06}\text{O}_3$ pada suhu
(a) $T = 300$ K dan (b) $T = 13$ K.



Gambar 4.19. Hasil refine HRPD $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$ untuk suhu (a) $T = 300$ K dan (b) $T = 19$ K.



Gambar 4.20. Hasil refine HRPD La_{0.73}Ca_{0.27}Mn_{0.87}Cu_{0.13}O₃ pada suhu
(a) T = 300 K dan (b) T = 21 K



Hasil refine dari sampel $La_{0,9}Ca_{0,1}Mn_{1-y}Cu_yMnO_3$ baik pada suhu ruang maupun suhu rendah, semua sudah menunjukkan fase tunggal dengan struktur yang sama, yaitu *orthorombic*, *space group P nma*, namun parameter kisinya mengalami perubahan. Parameter kisi, struktur dan *space group* yang terbentuk dapat dilihat pada tabel 4.7 dan 4.8 di bawah ini.

Tabel 4.7. Parameter kisi, struktur, *space group* sampel

$La_{0,73}Ca_{0,27}Mn(1-y)Cu(y)O_3$ hasil HRPD pada suhu ruang.

		La _{0,73} Ca _{0,27} Mn(1-y)Cu(y)O ₃				
		y = 0	y = 0,06	y = 0,10	y = 0,13	y = 0,19
Parameter kisi	a	5,4847	5,4841	5,4944	5,4844	5,4921
	b	7,7603	7,7615	7,7773	7,7573	7,7724
	c	5,5202	5,5196	5,5193	5,5110	5,5136
	α	90	90	90	90	90
	β	90	90	90	90	90
	γ	90	90	90	90	90
	Vol	234,952	234,9426	235,8503	234,4635	235,359
	Chi ²	1,355	1,158	1,452	1,492	1,92
Struktur		<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>
	<i>Space group</i>	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>
Suhu		RT	RT	RT	RT	RT

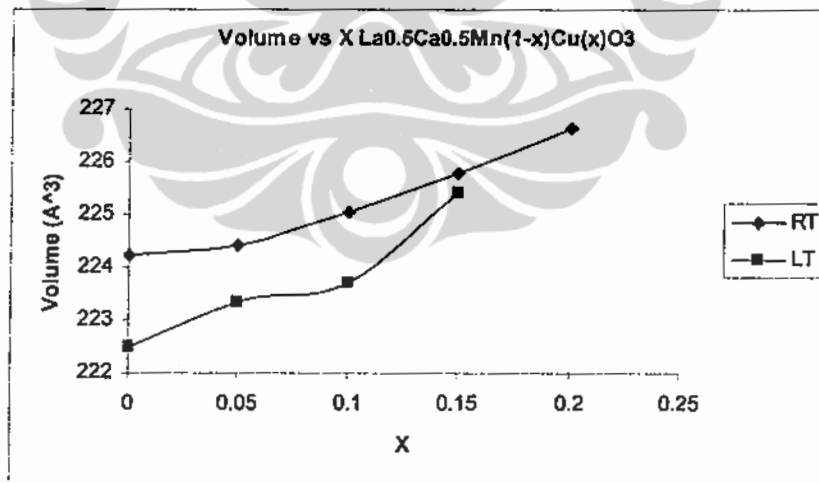
Tabel 4.8. Parameter kisi, struktur, *space group* sampel

$La_{0,73}Ca_{0,27}Mn(1-y)Cu(y)O_3$ hasil HRPD pada suhu rendah.

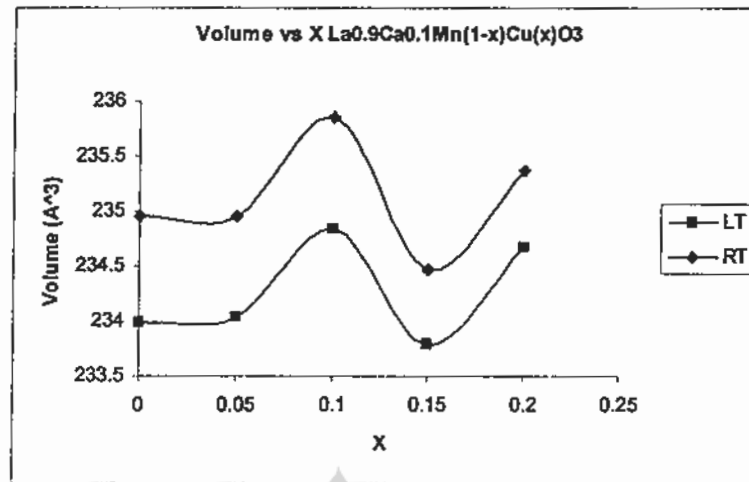
		La _{0,73} Ca _{0,27} Mn(1-y)Cu(y)O ₃				
		y = 0	y = 0,06	y = 0,10	y = 0,13	y = 0,19
Parameter kisi	a	5,4776	5,4792	5,4914	5,4808	5,4889
	b	7,7505	7,7536	7,7655	7,7501	7,7645
	c	5,5112	5,5088	5,5068	5,5040	5,5063
	α	90	90	90	90	90
	β	90	90	90	90	90
	γ	90	90	90	90	90
	Vol	233,9772	234,0331	234,829	233,7897	234,6688
	Chi ²	1,528	1,963	1,506	1,46	1,87
Struktur		<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>
	<i>Space group</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Suhu		13 K	13 k	19 K	21 K	14 k

Hasil refine dengan program *fullproof* untuk sampel $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ pada suhu rendah adalah $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $y = 0; 0,06; 0,10; 0,13$ dan $0,19$.

Semakin besar nilai doping Cu, maka semakin besar parameter kisiya sehingga volume kisi semakin besar pula. Hal ini terjadi karena jari-jari atom Cu dalam keadaan Cu^{2+} sekitar $0,73 \text{ \AA}$, yang lebih besar dari jari-jari Mn^{3+} ($0,645 \text{ \AA}$) dan Mn^{4+} ($0,53 \text{ \AA}$). Volume kisi pada suhu rendah relatif lebih kecil bila dibandingkan pada suhu kamar, sehingga terjadi pengkerutan. Hal ini akibat berubahnya/berkurangnya parameter kisi b -nya. Jika dilihat dari parameter kisiya, maka untuk parameter a dan c pada suhu rendah relatif bertambah, tetapi untuk parameter b mengalami penurunan yang cukup besar. Jadi terjadi distorsi pada parameter b -nya. Volume kisi pada suhu rendah lebih kecil dari volume kisi pada suhu kamar, hal ini juga menunjukkan bahwa keadaan beberapa ion-ion Cu berada dalam keadaan Cu^{3+} dengan jari-jari $0,54 \text{ \AA}$, dimana lebih kecil dari Mn^{3+} , tapi lebih besar dari Mn^{4+} . Hasil ini juga sesuai dengan yang dihasilkan oleh *M.S.Kim dkk*⁸⁰ dan *S.L.Yuan dkk*⁸¹. Hubungan antara volume kisi dengan parameter nilai doping Cu dapat dilihat pada Gambar 4.22 dan 4.23 berikut ini.



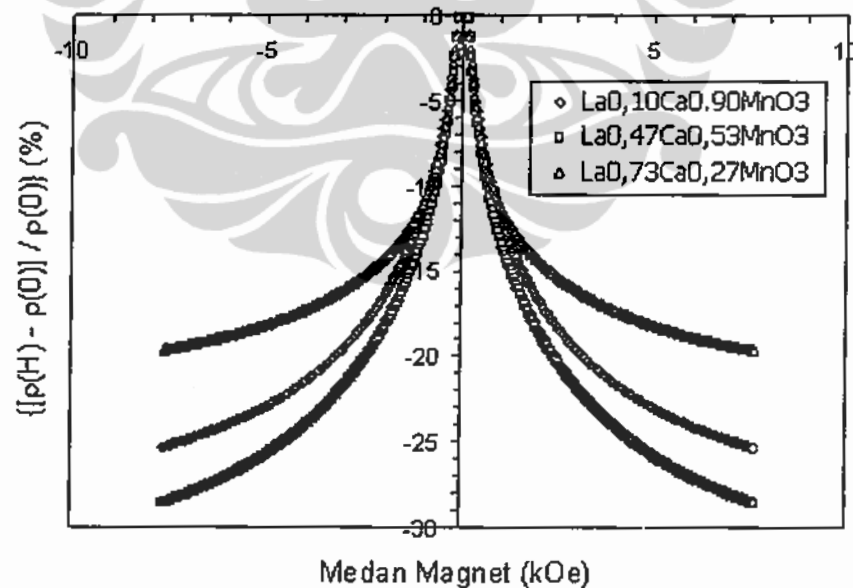
Gambar 4.22. Volume vs y seri $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_y\text{O}_3$ pada suhu kamar (RT) dan suhu rendah (LT).



Gambar 4.23. Volume vs y seri $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_{(y)}\text{O}_3$ pada suhu kamar (RT) dan suhu rendah (LT)

4.2. Karakterisasi *Giant Magnetoresistance (GMR)*

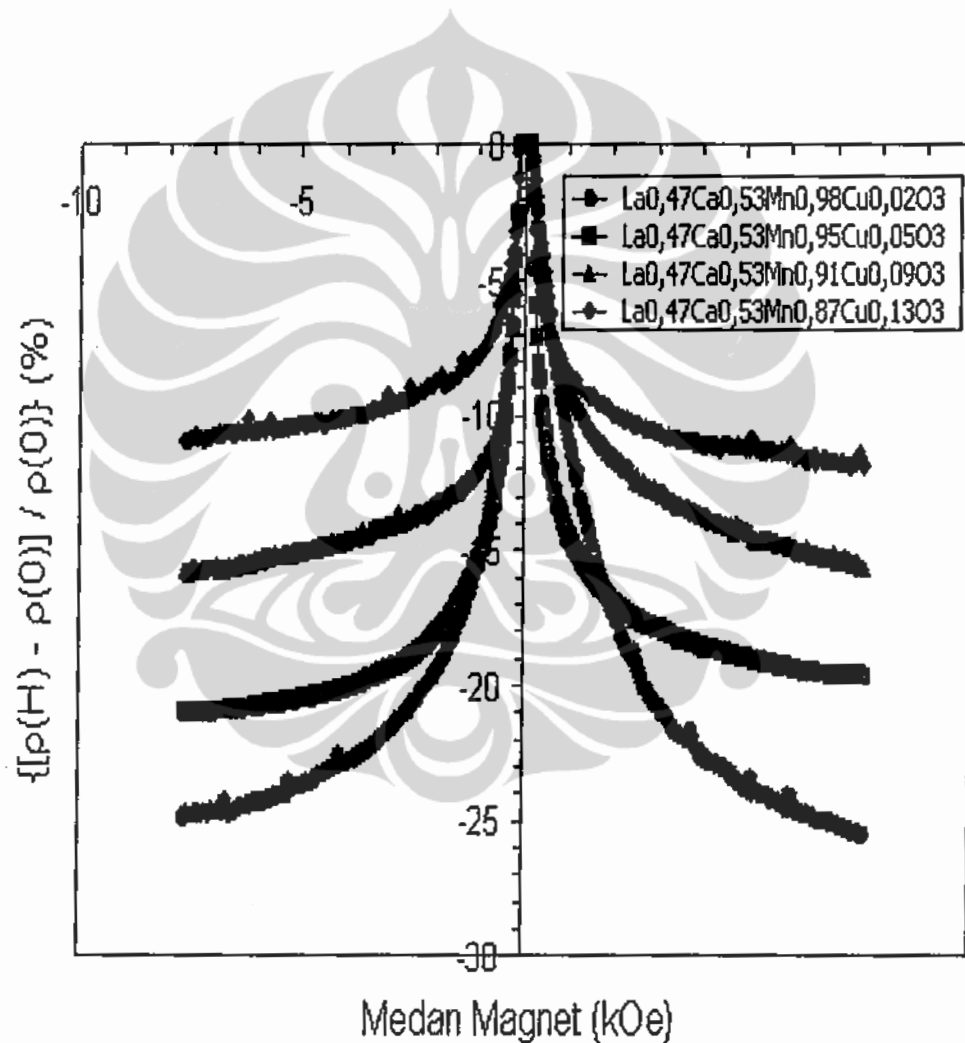
Pengukuran resistivitas tanpa doping Cu dilakukan dengan *four point probe*, dengan besar arus listrik 50 mA dalam keadaan suhu ruang. Besar magnetoresistensinya dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 4.24. Magnetoresistansi vs medan magnet $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,1; 0,47$ dan $0,73$) pada suhu kamar.

Dari gambar 4.24, terlihat bahwa nilai terbesar untuk magnetoresistansi pada suhu ruang dengan kuat arus listrik 50 mA dan medan magnet luar dari 0 – 7600 Oe terjadi pada sampel $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$, sekitar 28 %.

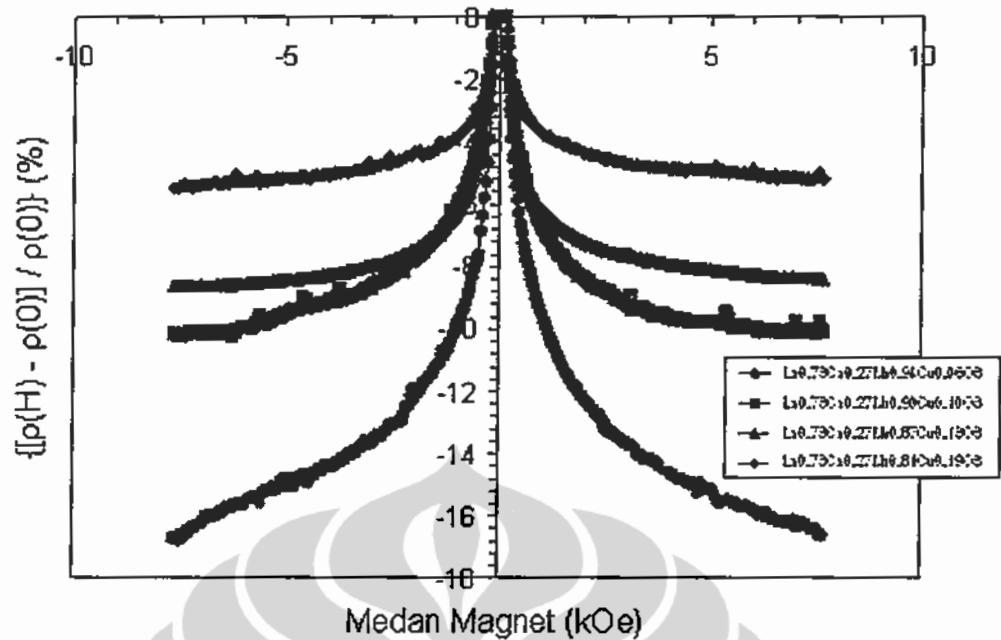
Pengukuran resistivitas sampel yang didoping dengan Cu juga dilakukan dengan besar kuat arus listrik 50 mA, besar medan magnet luar antara 0 – 7600 Oe dalam kondisi temperatur ruang. Besar magnetoresistansi dari sampel yang didoping dengan Cu dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 4.25. Magnetoresistansi vs medan magnet

senyawa $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y \leq 0.20$)

Universitas Indonesia



Gambar 4.26. Magnetoresistansi vs medan magnet

senyawa $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y \leq 0.20$).

Dari Gambar 4.25 dan 4.26 terlihat bahwa pada suhu ruang, pendopongan Cu akan memperkecil magnetoresistensinya. Semakin meningkat nilai doping Cu, maka nilai magnetoresistensinya semakin kecil.

4.3. Evaluasi Sifat *Giant Magnetoresistance*

Magnetoresistensi (MR) dengan nilai yang cukup besar ditemukan disekitar suhu currie T_c ferromagnetic, pada spin Mn dalam oksides yang mempunyai rumus umum kimianya $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$, dimana R merupakan unsur bervalensi tiga, contohnya : La, Pr atau Nd; sedangkan A merupakan unsur bervalensi dua, contohnya : Ba, Sr atau Ca³⁹. Komposisi yang paling banyak diteliti adalah $x \sim 1/3$, meskipun begitu pada komposisi $x \geq 0,1$ juga teramati efek MR.

Besaran listrik, ferromagnetik, dan MR dipengaruhi oleh konsentrasi ion-ion Mn^{4+} , yang terbentuk dengan mensubtitusikan ion-ion bervalensi dua pada ion-ion bervalensi tiga. Senyawa oksides tersebut menunjukkan sifat

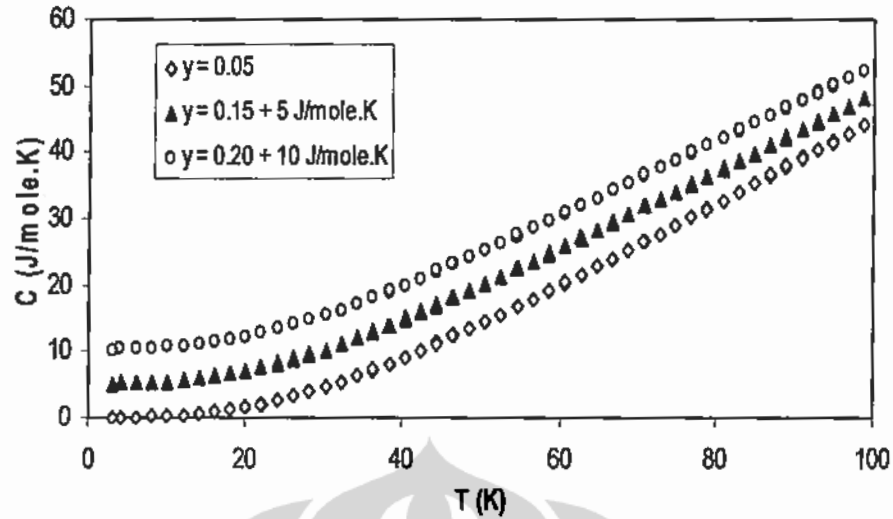
semikonduktor pada keadaan paramagnetik dan juga mempunyai sifat metalik pada keadaan ferromagnetik. Transisi dari sifat semikonduktor ke sifat metalik terjadi pada suhu sekitar suhu currie T_c , sehingga puncak resistivitasnya pada suhu $T \sim T_c$. Masalah mendasar pada transisi dari semikonduktor-metalik dan besarnya efek CMR belum dimengerti secara jelas sampai sekarang. Biasanya besaran listrik dan magnetik pada manganit dijelaskan melalui model *double-exchange* (DE), namun akhir-akhir ini ditunjukkan bahwa perubahan resistivitas akibat adanya medan magnet tidak cukup dijelaskan melalui model DE saja. Beberapa peneliti mengajukan bahwa efek Jahn-Teller pada kopling elektron-phonon juga memainkan peranan penting^{35,36,37}.

Untuk memahami lebih baik besaran listrik dan magnetik pada material tersebut, maka dilakukan pengukuran parameter-parameter yang mendasar, seperti densitas keadaan pada level Fermi $N(E_F)$, suhu Debye θ_D , suseptibilitas χ , suhu currie T_C , dan $R(T)$.

4.3.1. Kalor Spesifik

Pengukuran kapasitas panas sebagai fungsi temperatur diperlukan untuk menentukan besaran-besaran yang berkontribusi terhadap sifat kelistrikan sampel, misalkan : *charge carriers*, *ferromagnetic spin wave* dan *lattice*. Dari kontribusi *lattice*-nya, didapatkan besaran suhu Debye θ_D , sedangkan dari besaran *charge carriers*-nya didapatkan densitas keadaan pada level energi Fermi $N(E_F)$.

Pengukuran specific heat dilakukan pada rentang suhu 2 – 100 K dengan variasi medan magnet luar antara 0 – 9 T. Hasil pengukuran terhadap sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ dengan $y = 0,02; 0,09$ dan $0,13$ pada $H = 0$ T dapat dilihat pada Gambar 4.27 di bawah ini. Pola untuk ketiga sampel terlihat sama, sehingga diduga ada besaran yang nilainya sama pada ketiga sampel tersebut.

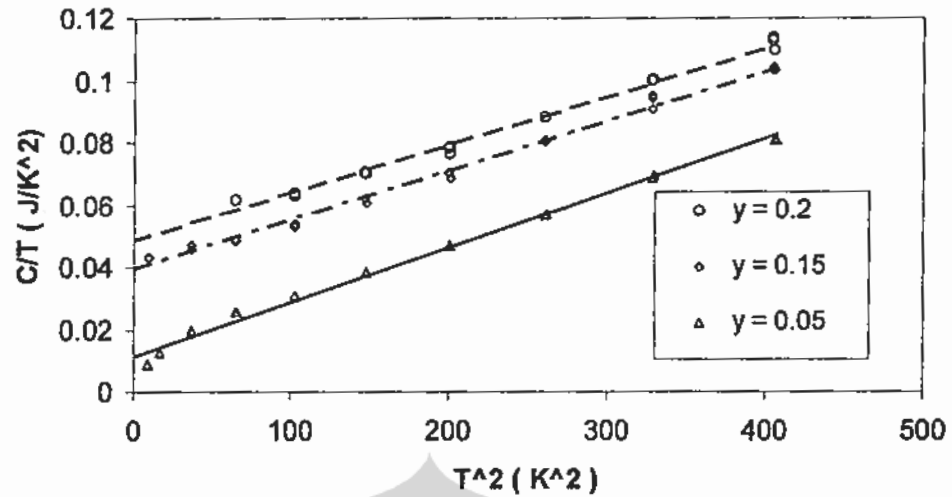


Gambar 4.27. Specific heat vs suhu $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ dengan $y = 0,02, 0,09$ dan $0,13$ pada $H = 0$ T

Jika kebergantungan specific heat terhadap temperatur dituliskan dalam bentuk

$$C = \gamma T + \delta T^{3/2} + \beta T^3 \quad (4.1)$$

Dimana γ , δ , dan β merupakan konstanta. Konstanta γ merepresentasikan *charge carriers*, δ *ferromagnetic spin wave* dan β *lattice*. Untuk menyederhanakan solusi persamaan (4.1) diatas, maka dibuat plot fungsi C/T terhadap T^2 pada suhu rendah ($T < 30$ K). Hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.28. Untuk nilai medan magnet luar $H = 0$ T, kelinearan kurva mengindikasikan bahwa fitting data pada persamaan (4.1) sangat cocok dengan nilai $\delta = 0$, sehingga nilai parameter γ dapat dianggap sebagai titik potong pada sumbu C/T sedangkan β sebagai gradiennya. Menurut Keio Yosida⁸² pada temperatur rendah besarnya spin wave sangat kecil, sehingga konsekuensinya interaksi antar gelombang dapat diabaikan. Hasil yang diperoleh untuk nilai parameter γ secara berturut-turut untuk nilai doping $y = 0,05, 0,15$ dan $0,20$ adalah $14 \text{ mJ/mol.K}^2, 39 \text{ mJ/mol.K}^2$ dan 49 mJ/mol.K^2 ; Sedangkan untuk nilai parameter β mempunyai nilai yang sama, yaitu $0,2 \text{ mJ/mol.K}^4$.



Gambar 4.28. Grafik C/T vs T^2 untuk sampel $La_{0.47}Ca_{0.53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ dengan $y = 0,02; 0,09$ dan $0,13$ pada $H = 0$ T dan $T < 30$ K.

Dengan menggunakan persamaan standart untuk menyatakan suhu Debye,

$$\theta_D = \left(\frac{12\pi^4 pR}{5\beta} \right)^{1/3} \quad (4.2)$$

Dimana R merupakan tetapan gas ideal, p menyatakan jumlah atom persatuan unit ($= 5$), didapatkan nilai θ_D yang sama, yaitu 365 K. Jika kita asumsikan energi pada suhu debye ini merupakan energi phonon, maka dengan persamaan $k_B \cdot \theta_D = h \cdot f$, dimana k_B merupakan tetapan Boltzmann dan h merupakan tetapan planck, didapatkan nilai frekuensi $f = 7,6 \times 10^{12}$ Hz. Nilai frekuensi ini sangat tinggi, maka tidak mungkin phonon cabang akustik, sehingga kemungkinan phonon cabang optik.

Jika bentuk linear dalam *specific heat* secara keseluruhan muncul dari faktor *charge carriers*³⁹, maka rapat keadaan $N(E)$ pada energi Fermi $E = E_F$ diberikan oleh persamaan $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F)$, dimana k_B merupakan tetapan Boltzmann, didapatkan nilai $N(E_F) = 3,52 \times 10^{24}/\text{eV} \cdot \text{mol}$; $1,01 \times 10^{25}/\text{eV} \cdot \text{mol}$ dan $1,24 \times 10^{25}/\text{eV} \cdot \text{mol}$ secara berurutan untuk nilai doping $y = 0,02, 0,09$ dan $0,13$.

Nilai γ tidak dipengaruhi medan magnet luar. Jika nilai γ menggambarkan jumlah/banyaknya *charge carriers*, maka nilai γ tidak sensitif terhadap medan magnet luar. Pada Tabel 4.9, bisa dibandingkan hasil pengukuran nilai γ , β , θ_D dan $N(E_F)$ pada $R_{1-x}A_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ dengan variasi x dan y .

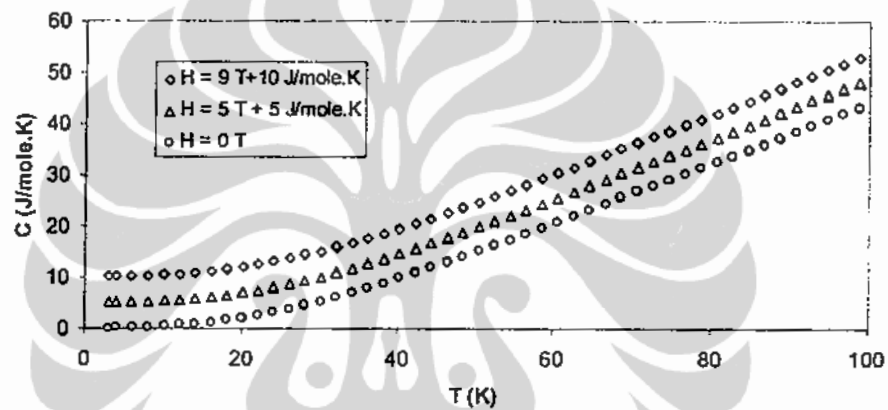
Tabel 4.9. Hasil Pengukuran γ , β , θ_D dan $N(E_F)$ pada $R_{1-x}A_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ dengan variasi x dan y .

Sampel	x	y	γ (mJ/mol. K ²)	β (mJ/mol.K ⁴)	θ_D (K)	$N(E_F)$ (/mol.eV)	Referensi
La _{0,67} Ba _{0,33} MnO ₃	0,33	0	4,4±0.1	0,13±0,005	383 ±2	(1,12±0,02)×10 ²⁴	J. J. Hamilton <i>et al.</i>
			5,6±0.15	0,173±0,005	416 ±2	(1,41±0,04)×10 ²⁴	
La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃	0,2	0	7,8±0.07	0,164±0,0015	390 ±1	(2,0±0,02)×10 ²⁴	
La _{0,9} Ca _{0,1} MnO ₃	0,1	0	4,7	-	368	-	L. Ghiveldar <i>et al.</i>
La _{0,78} Pd _{0,22} MnO ₃	0,22	0	15	0,23	348	3,8×10 ²⁴	
La _{0,9} Ca _{0,1} MnO ₃	0,1	0	-	0,168	387	-	D.
La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃	0,2	0	2,16	0,141	410	-	Varshey <i>et al.</i>
La _{0,67} Ca _{0,33} MnO ₃	0,33	0	1,96	0,139	412	-	
La _{0,47} Ca _{0,53} Mn _{0,9} Cu _{0,02} O ₃	0,5	0,05	14	0,2	365	3,52×10 ²⁴	Pada penelitian ini
La _{0,47} Ca _{0,53} Mn _{0,8} Cu _{0,09} O ₃	0,5	0,15	39	0,2	365	1,01×10 ²⁵	
La _{0,47} Ca _{0,53} Mn _{0,8} Cu _{0,13} O ₃	0,5	0,20	49	0,2	365	1,24×10 ²⁵	
La _{0,47} Ca _{0,53} Mn _{0,8} Cu _{0,09} O ₃	0,5	0,15	34	0,2	365	8,66×10 ²⁴	H = 0 T
La _{0,47} Ca _{0,53} Mn _{0,8} Cu _{0,13} O ₃	0,5	0,20	47	0,2	365	1,20×10 ²⁵	H = 9 T

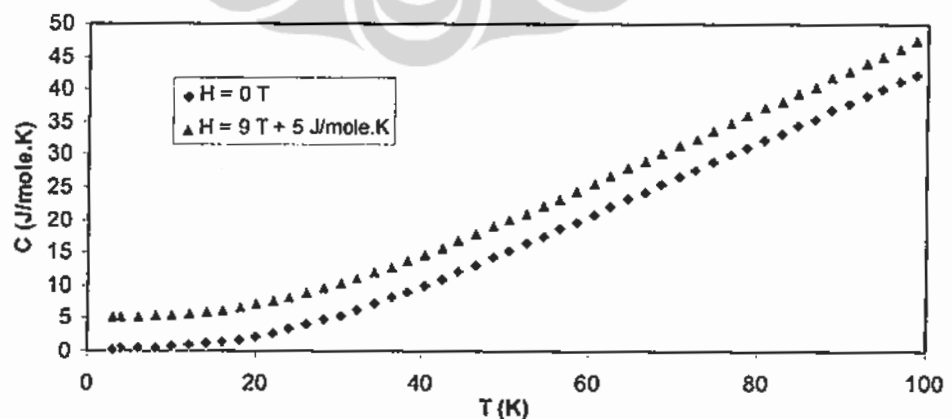
Seperti yang terlihat pada tabel 4.9, diperoleh bahwa nilai γ serta jumlah *charge carriers* $N(E_F)$ meningkat dengan bertambahnya konsentrasi Cu, tetapi menurun dengan adanya medan magnet luar. Keadaan *charge-ordered* ini dapat dihancurkan oleh adanya medan magnet luar^{83,84,85,86}. Tabel 4.9, juga menunjukkan nilai faktor kisi β yang relatif tidak berubah untuk semua sampel dan seolah-olah tidak dipengaruhi oleh adanya Cu ataupun medan magnet luar.

Hal ini mengimplikasikan bahwa *specific heat* tidak dipengaruhi oleh medan magnet untuk semua sampel.

Hasil pengukuran *specific heat* untuk sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O_3$ dengan medan magnet $H = 0$ T, 5 T dan 9 T ditunjukkan pada Gambar 4.29. Sedangkan untuk sampel $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,87}Cu_{0,13}O_3$ dengan medan magnet $H = 0$ T dan 9 T ditunjukkan pada Gambar 4.30. Untuk mendapatkan nilai parameter γ dan β , maka dilakukan fitting C/T vs T^2 . Grafik fitting dapat dilihat pada Gambar 4.31 dan 4.32, sedangkan hasil nilai parameter γ dan β dapat dilihat pada tabel 4.9 di atas.

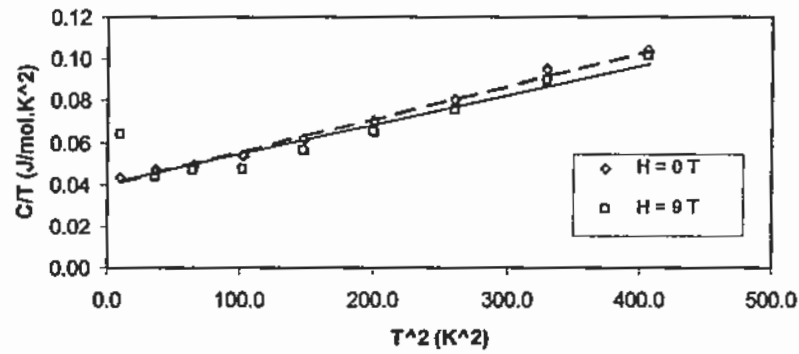


Gambar 4.29. Specific heat vs suhu pada $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,91}Cu_{0,09}O_3$ dengan $H = 0$ T, 5 T dan 9 T.

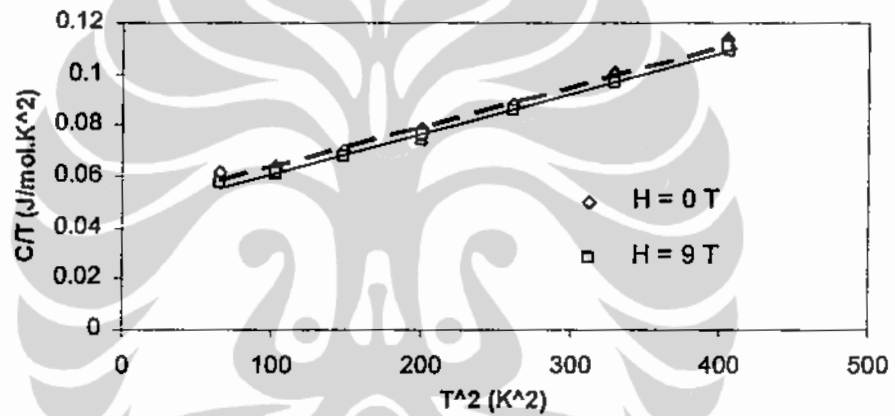


Gambar 4.30. Specific heat vs suhu pada $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,87}Cu_{0,13}O_3$

dengan $H = 0$ T dan 9 T.



Gambar 4.31. Grafik C/T vs T^2 untuk sampel $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{0,91}\text{Cu}_{0,09}\text{O}_3$ pada $H = 0$ T dan 9 T.



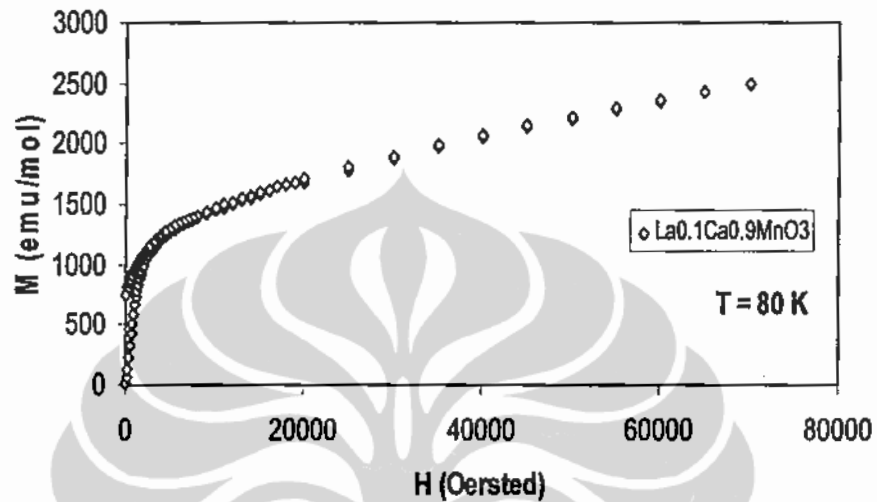
Gambar 4.32. Grafik C/T vs T^2 untuk sampel $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{0,91}\text{Cu}_{0,09}\text{O}_3$ pada $H = 0$ T dan 9 T.

4.3.2. Sifat Kemagnetan

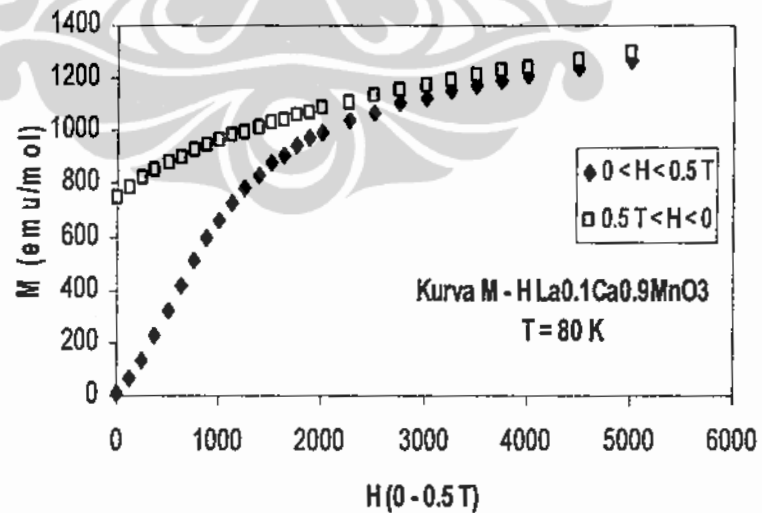
4.3.2.1. Magnetic Property Measurement System (MPMS)

Hasil pengukuran magnetisasi sampel $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ sebagai fungsi medan magnet luar $M - H$ dapat dilihat pada Gambar 4.33 dibawah ini. Pada medan magnet luar yang rendah, terjadi lompatan magnetisasi. Hal ini mengindikasikan ada fase ferromagnetik (FM). Tinjauan lebih detail dapat dilihat pada Gambar 4.34, yaitu pada nilai medan magnet luar $0 \leq H \leq 0,5$ T, didapatkan

nilai medan remanen sekitar 750 emu/mol pada suhu 80 K. Sampai $H = 7$ T, magnetisasi belum mengalami saturasi, ini menggambarkan adanya campuran antara fase FM dan fase charge-ordering (CO) sebagai konsekuensi ketidak homogenan distribusi oksigen⁶⁰.

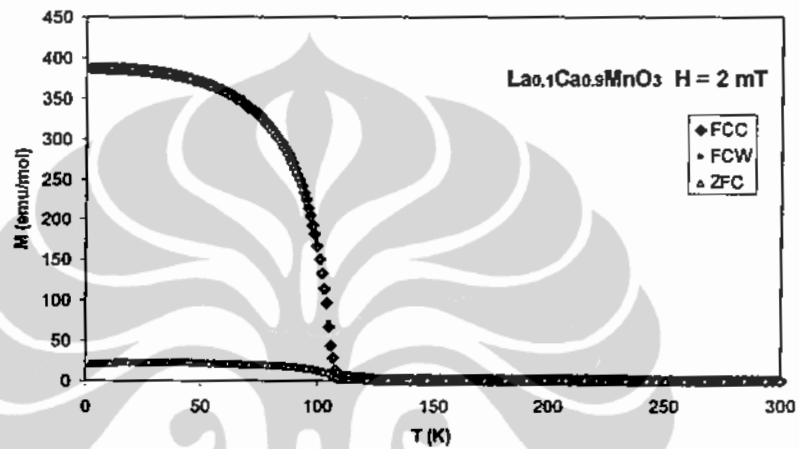


Gambar 4.33. Magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ pada suhu 80 K.

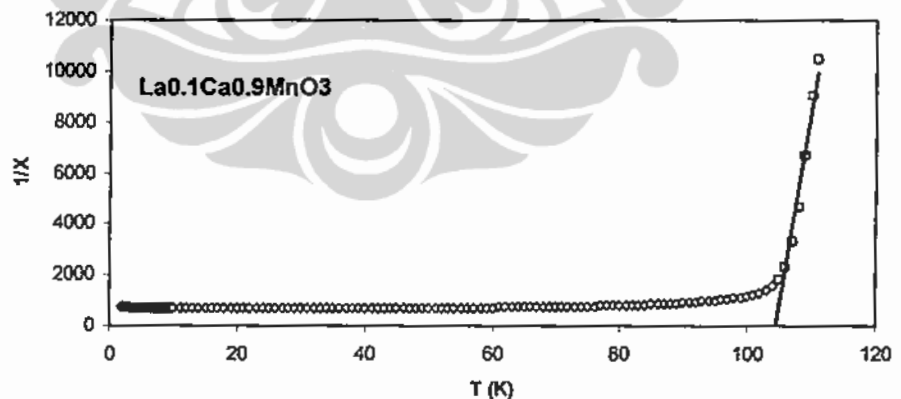


Gambar 4.34. Magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ pada suhu 80 K untuk $0 \leq H \leq 0,5$ T.

Magnetisasi sebagai fungsi suhu pada proses zero field cooling (ZFC), field cooled cooling (FCC) dan field cooled warming (FCW) untuk sampel $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ dapat dilihat pada Gambar 4.35. Suhu transisi dari paramagnetik ke ferromagnetik suhu *currie* T_C sekitar 105 K, sedangkan suhu transisi dari ferromagnetik ke antiferromagnetik, suhu neel T_N sekitar 30 K. Suhu currie T_C didapatkan dengan cara menghitung gradien pada kurva $1/\text{susseptibilitas}$ terhadap suhu ($\frac{1}{\chi}$ vs T) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.36.



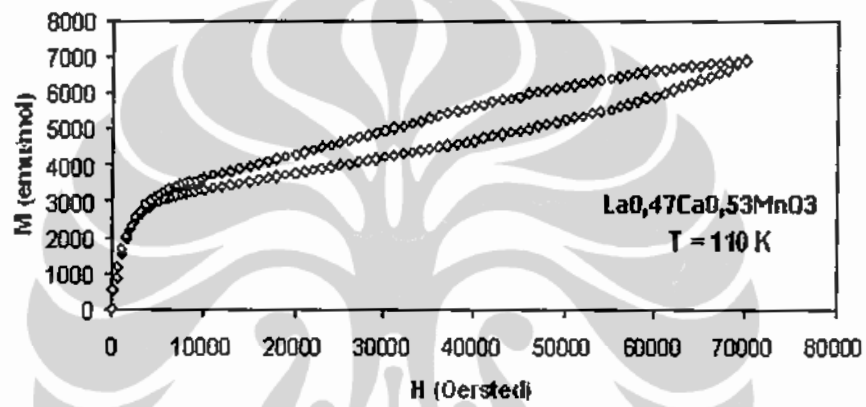
Gambar 4.35. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$ pada $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$.



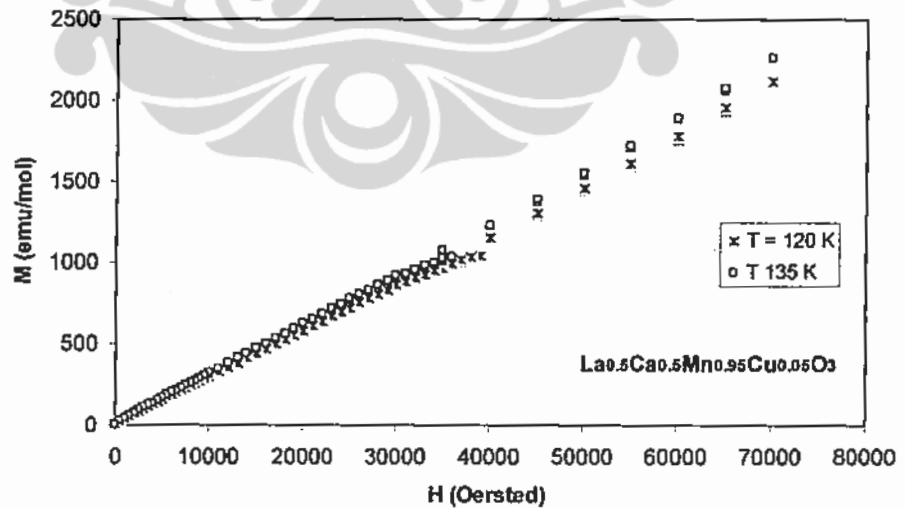
Gambar 4.36. Kurva $1/\chi$ sebagai fungsi suhu pada $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$.

Dari Gambar 4.37 sampai dengan Gambar 4.41, magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 0,02;$

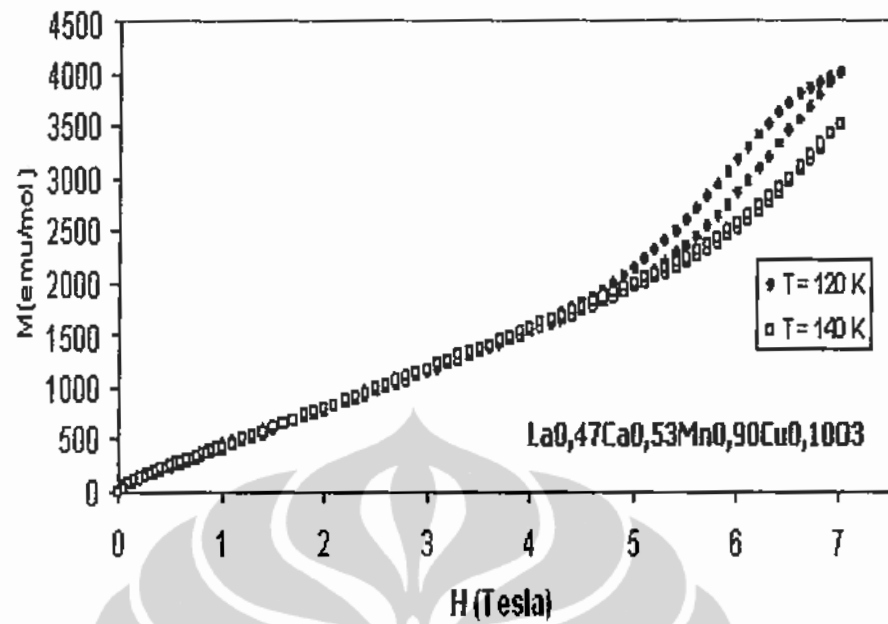
0,05; 0,09 dan 0,13) untuk beberapa nilai suhu, menunjukkan bahwa magnetisasi akan semakin bertambah besar dengan menurunnya suhu. Hal ini terlihat dengan semakin lebar loop yang dibentuk. Untuk medan rendah, sampel menunjukkan perilaku paramagnetik, namun seiring bertambahnya medan magnet luar, sampel menjadi ferromagnetik dan antiferromagnetik. Pada suhu yang sama, pendopongan Cu pada Mn mengakibatkan berkurangnya magnetisasi bahan, sehingga menurunkan fraksi ferromagnetik FM (lihat Gambar 4.39). Sampai $H = 7$ T, semua sampel belum mengalami saturasi. Untuk $x = 0$, medan kritis untuk melelehkan charge ordering diatas 110 kOe (11 Tesla)⁸⁷.



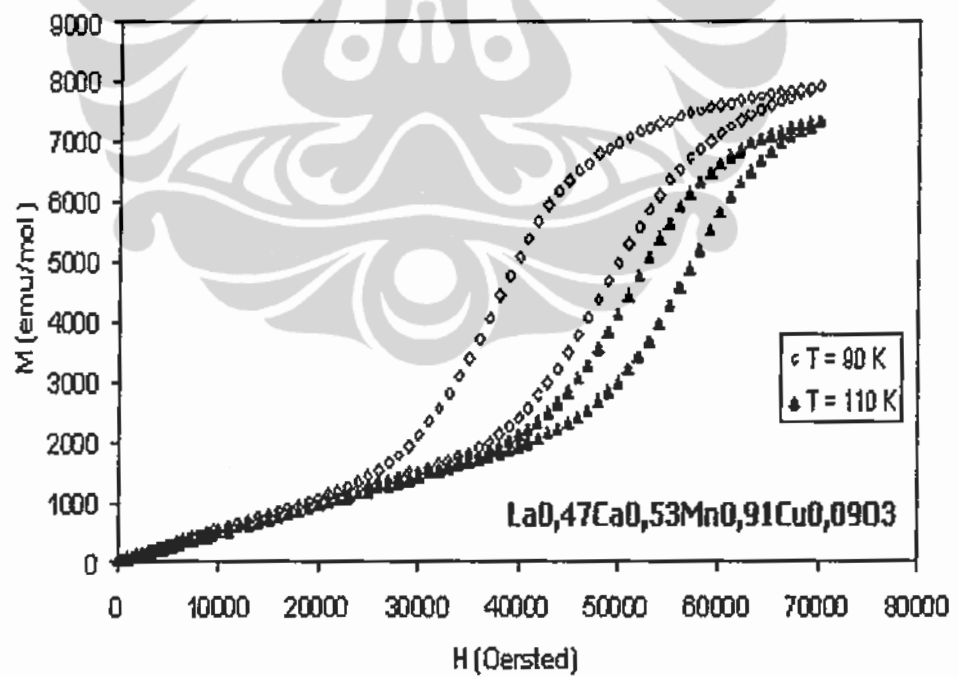
Gambar 4.37. Kurva $M - H$ $La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3$ pada $T = 110$ K.



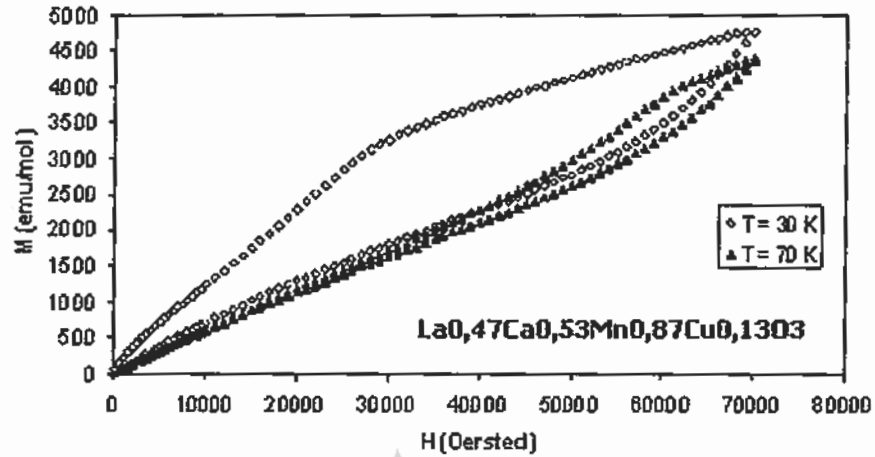
Gambar 4.38. Kurva $M - H$ $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{0,98}Cu_{0,02}O_3$ pada $T = 120$ K dan 135 K.



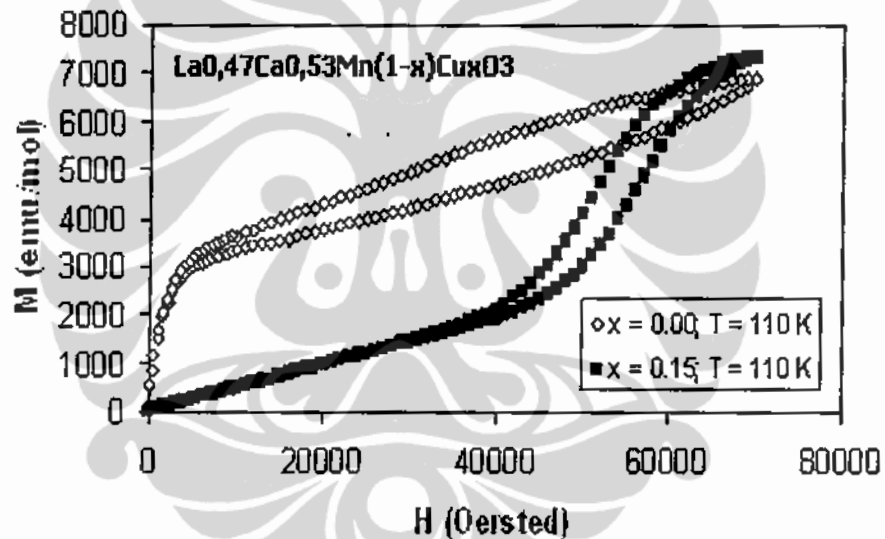
Gambar 4.39. Kurva $M - H$ $\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{0.53}\text{Mn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ pada $T = 120 \text{ K}$ dan 140 K .



Gambar 4.40. Kurva $M - H$ $\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{0.53}\text{Mn}_{0.91}\text{Cu}_{0.09}\text{O}_3$ pada $T = 90 \text{ K}$ dan 110 K .



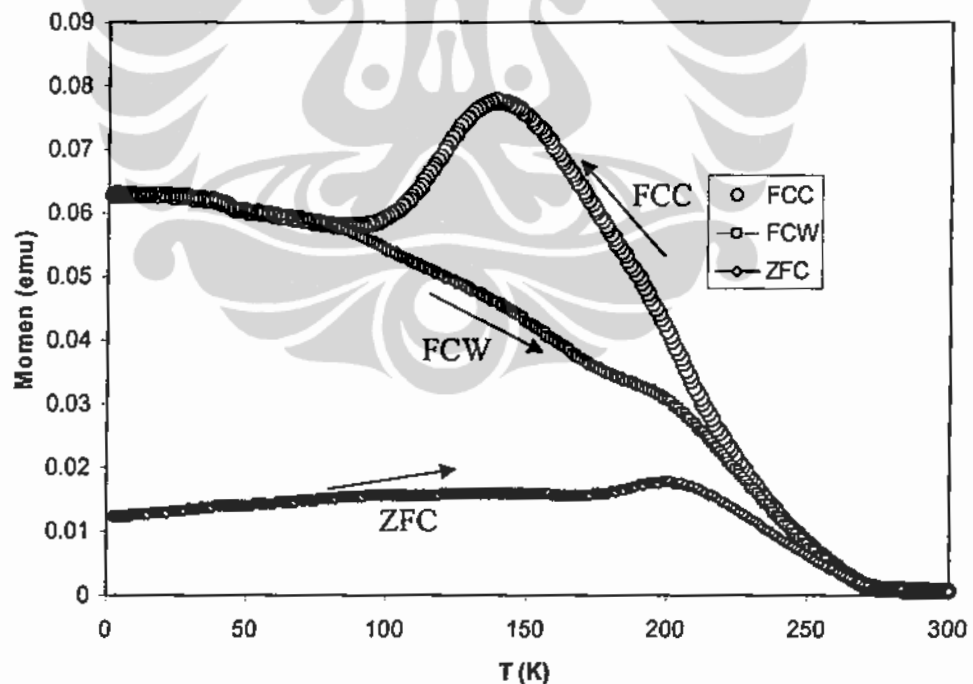
Gambar 4.41. Kurva $M - H$ $\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{0.53}\text{Mn}_{0.87}\text{Cu}_{0.13}\text{O}_3$ pada $T = 30 \text{ K}$ dan 70 K



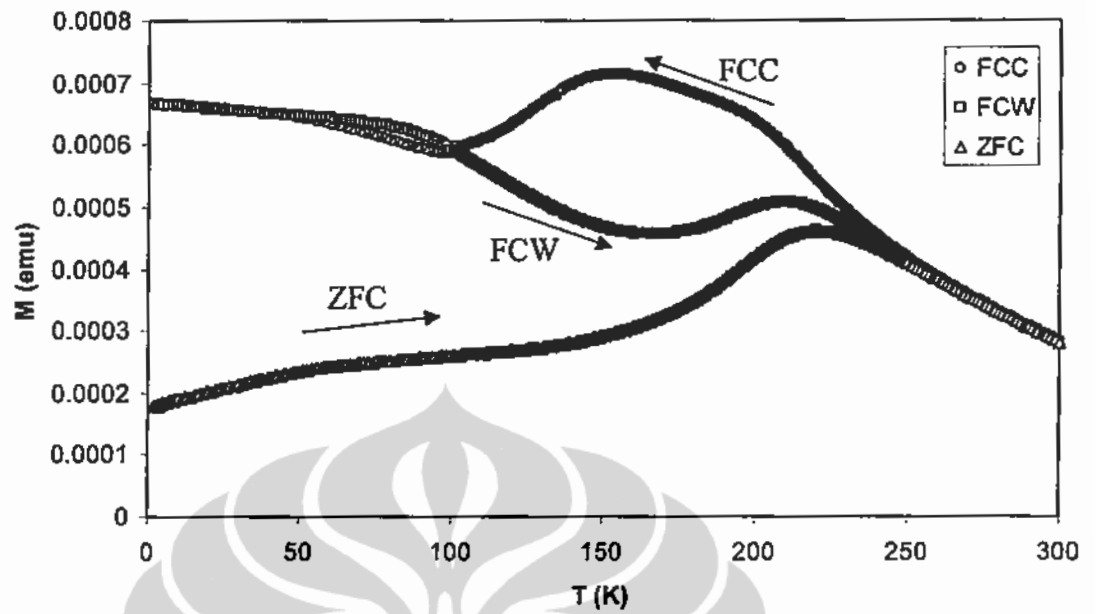
Gambar 4.42. Kurva $M - H$ $\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{0.53}\text{MnO}_3$ dan $\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{0.53}\text{Mn}_{0.91}\text{Cu}_{0.09}\text{O}_3$ pada suhu $T = 110 \text{ K}$.

Sampel $\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $y = 0,00$ kurva $M - T$ untuk ZFC, FCC dan FCW (Gambar 4.43) menunjukkan adanya hysteresis yang cukup lebar $\Delta T = 135 \text{ K}$ yang terpusat disekitar 150 K . Hal ini menggambarkan transisi magnetik orde pertama (dari PM ke FM). Transisi dari paramagnetik ke ferromagnetik terjadi pada suhu $T_C = 260 \text{ K}$ dan transisi orde kedua, dari PM ke AFM terjadi pada suhu T_N sekitar 200 K . Ini merupakan perilaku yang khas dari

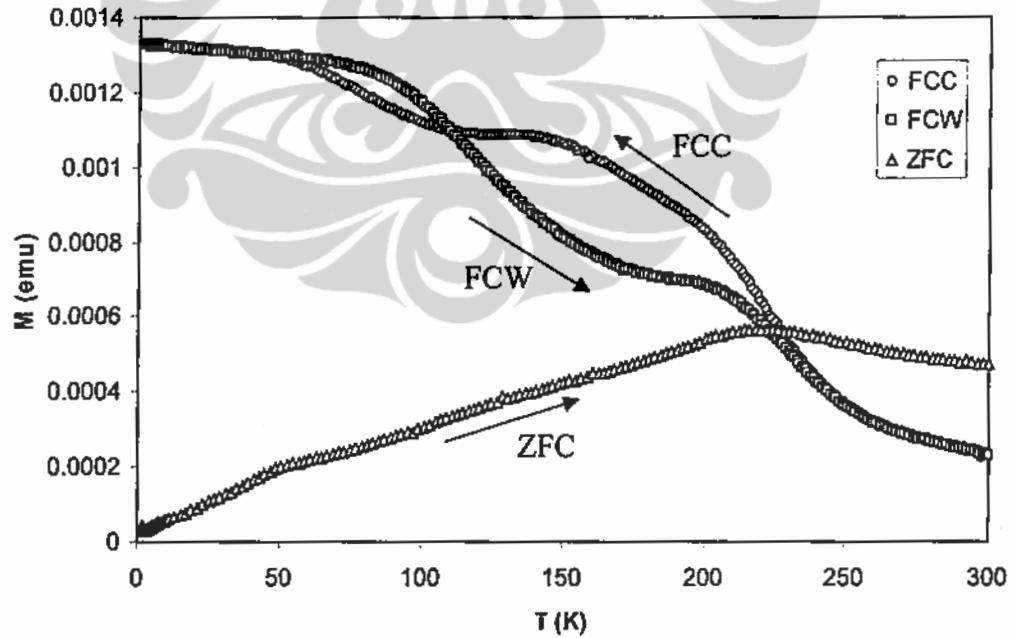
senyawa *charge-ordered* (CO). Lebar/besar hysteresis termal juga dilaporkan oleh yang lain^{88,89,90,91}. Dari Gambar 4.40, teramati adanya sedikit step magnetisasi pada suhu sekitar 155 K, ini menjelaskan adanya phase FM metastabil yang lemah pada suhu rendah. Dari Gambar 4.44, tampak adanya transisi orde pertama dari paramagnetik ke ferromagnetik dan transisi orde kedua, dari ferromagnetik ke antiferromagnetik. Dari Gambar 4.46 dan 4.47, untuk $y = 0,09$ dan $0,13$ tidak tampak adanya perbedaan antara FCC dan FCW, ini menggambarkan bahwa transisi dari dan ke phase AFM merupakan orde ke dua. Untuk sampel yang didoping $y = 0,02$; $0,09$ dan $0,13$ didapatkan suhu transisi curie T_C secara berturut-turut 152 K; 122 K dan 58 K dan suhu currie-weiss masing-masing 33 K, 49 K dan -65 K. Terlihat bahwa dengan bertambahnya doping Cu, suhu curie T_C semakin menurun. Secara umum pendopongan Cu pada sampel mengakibatkan fase FM menurun. Sehingga pada sampel ini, terlihat adanya campuran antara fase ferromagnetik dengan fase antiferromagnetik. Hal yang sama dihasilkan oleh K.Y.Wang et al³³.



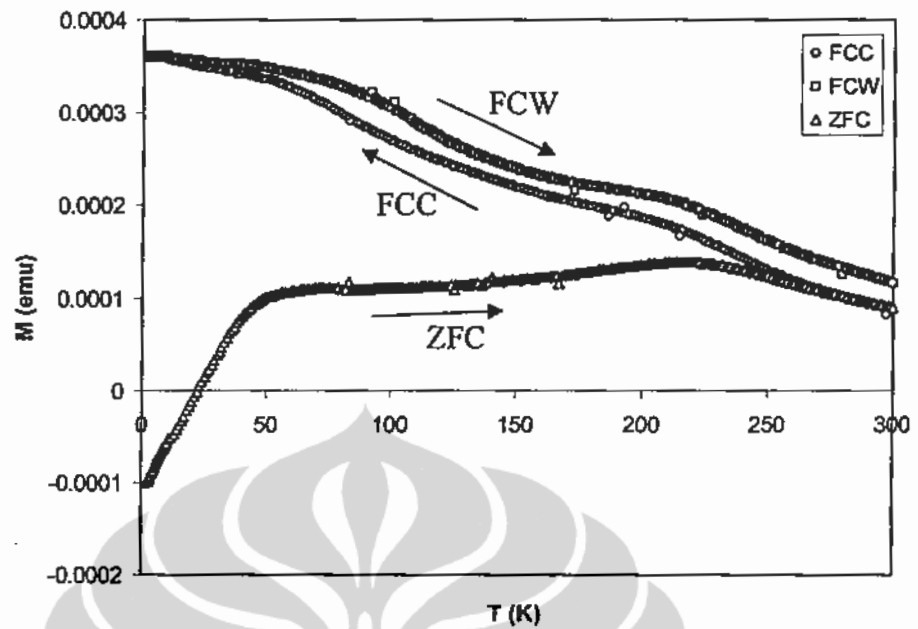
Gambar 4.43. Magnetisasi vs Temperatur $La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3, H = 2$ mT.



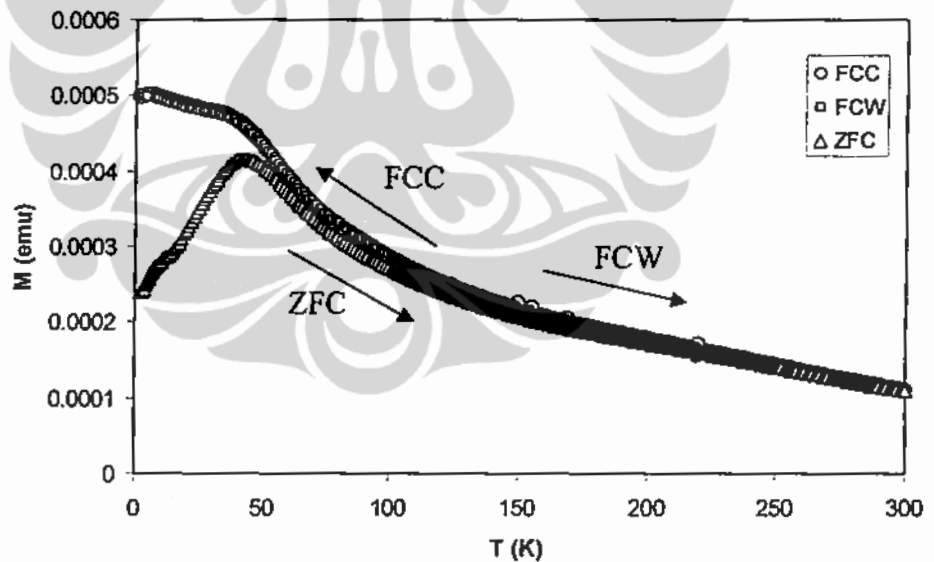
Gambar 4.44. Magnetisasi vs Temperatur $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{O}_3$,
 $H = 20 \text{ mT}$.



Gambar 4.45. Magnetisasi vs Temperatur $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$,
 $H = 20 \text{ mT}$



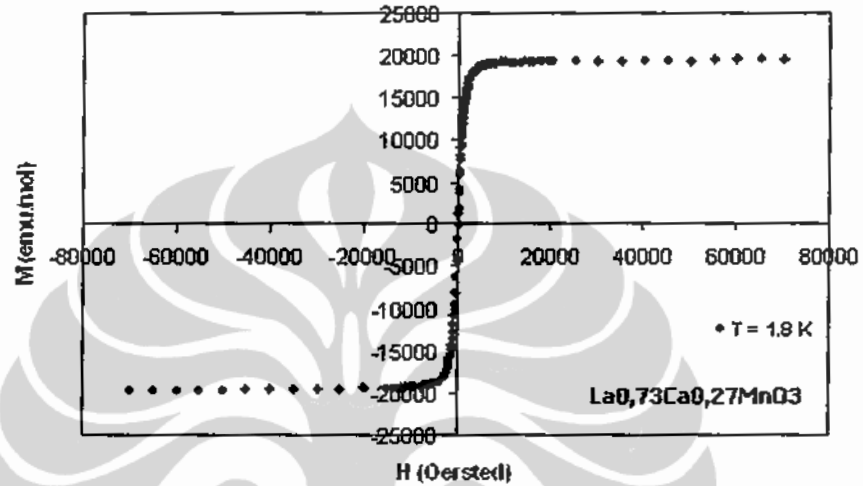
Gambar 4.46. Magnetisasi vs Temperatur $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{0,91}\text{Cu}_{0,09}\text{O}_3$, $H = 20$ mT



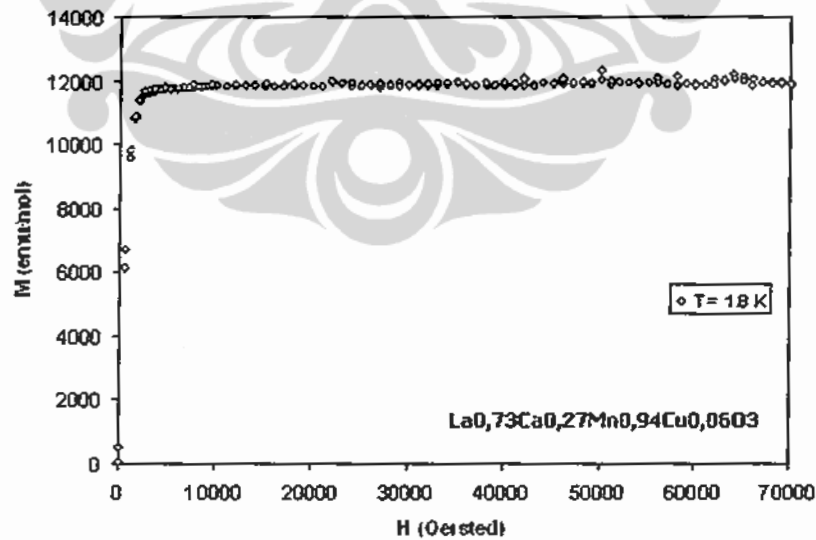
Gambar 4.47. Magnetisasi vs Temperatur $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}$, $H = 20$ mT.

Magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar untuk sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $y = 0; 0,06; 0,10; 0,13$ dan $0,19$ dapat dilihat pada Gambar 4.48 sampai dengan 4.52. Pada suhu yang sama, terlihat bahwa

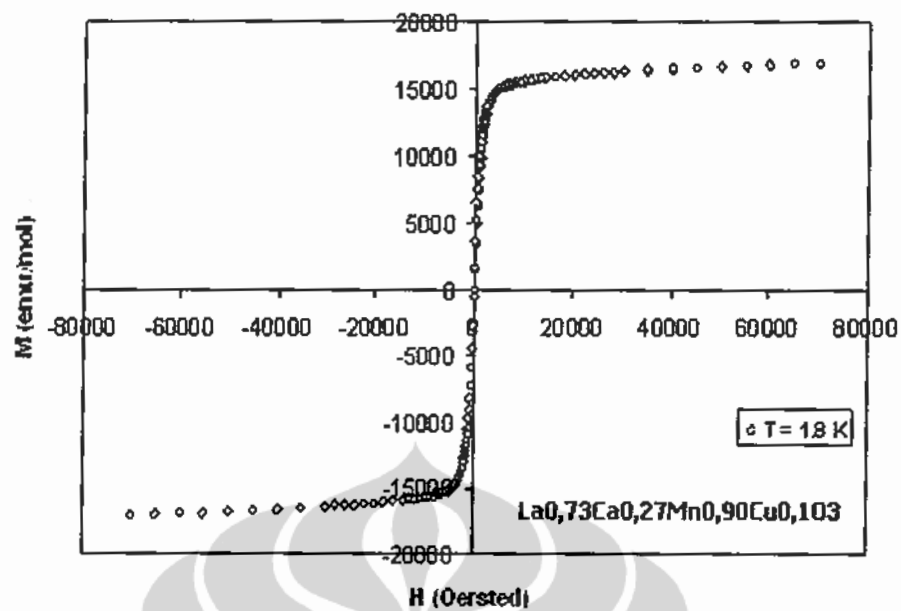
pendopingan Cu meningkatkan remanen magnetik bahan. Semakin besar doping Cu, maka nilai remanen magnetik sampel semakin meningkat. Untuk nilai doping $y \leq 0,10$ sampel sudah saturasi pada medan magnet 7 T, sedang untuk nilai doping $y = 0,13$ dan $0,19$ sampel bersifat ferromagnetik, walau sangat kecil, dengan nilai remanen sekitar 2000 emu/mol. Pada nilai medan 7 T, sampel masih jauh dari saturasi (Gambar 4.51 dan 4.52).



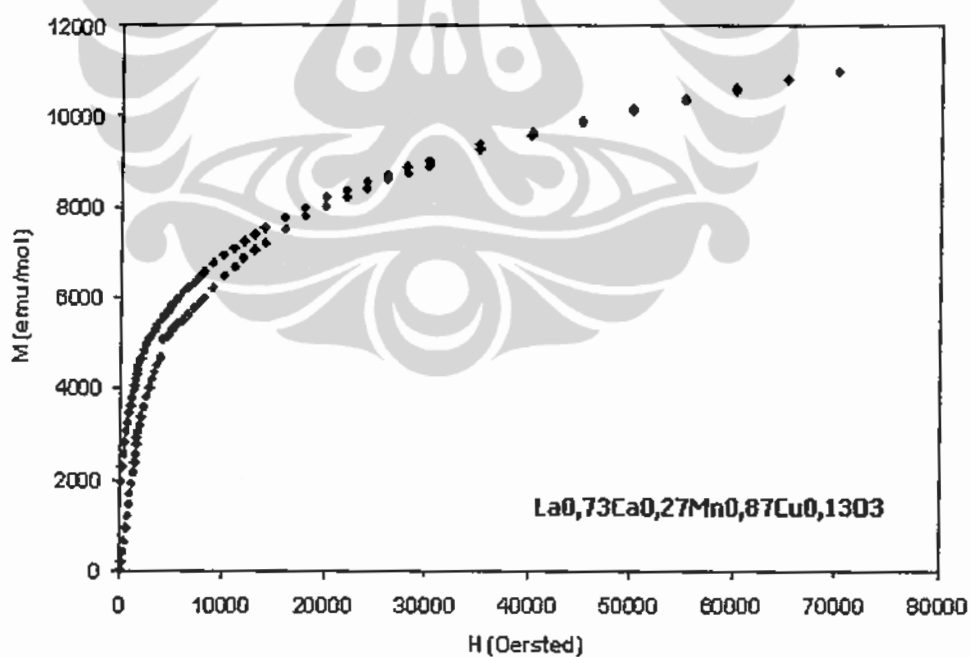
Gambar 4.48. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{MnO}_3$



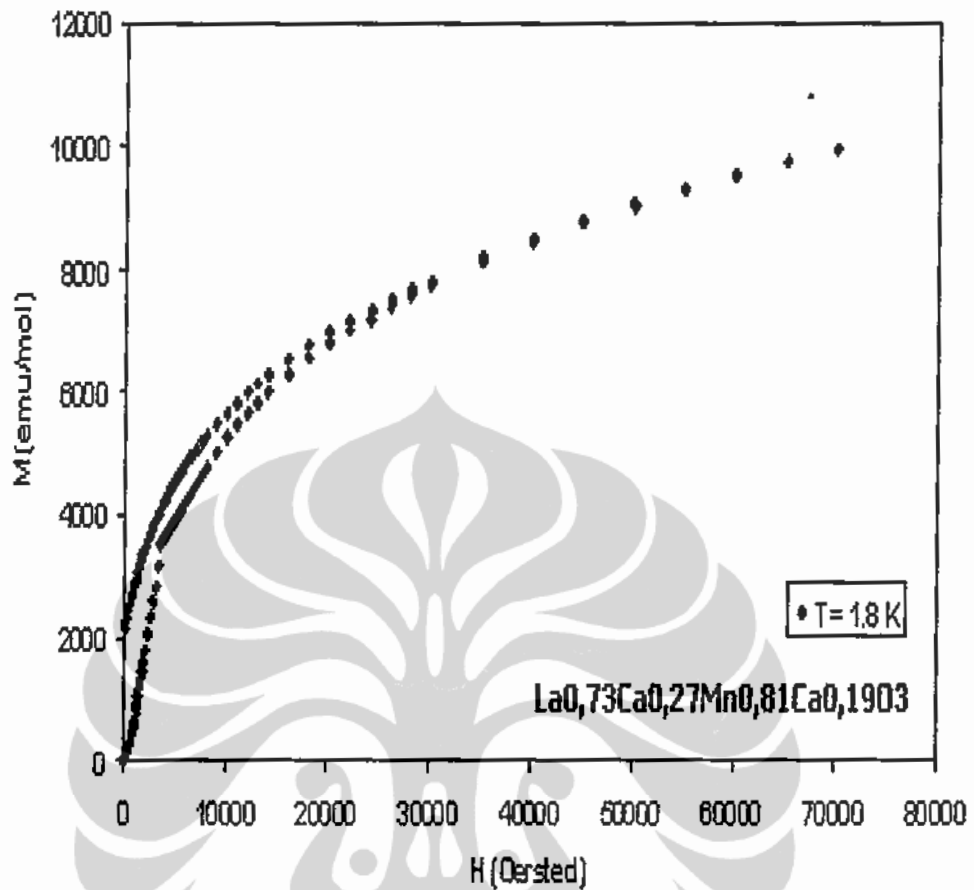
Gambar 4.49. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,94}\text{Cu}_{0,06}\text{O}_3$



Gambar 4.50. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$

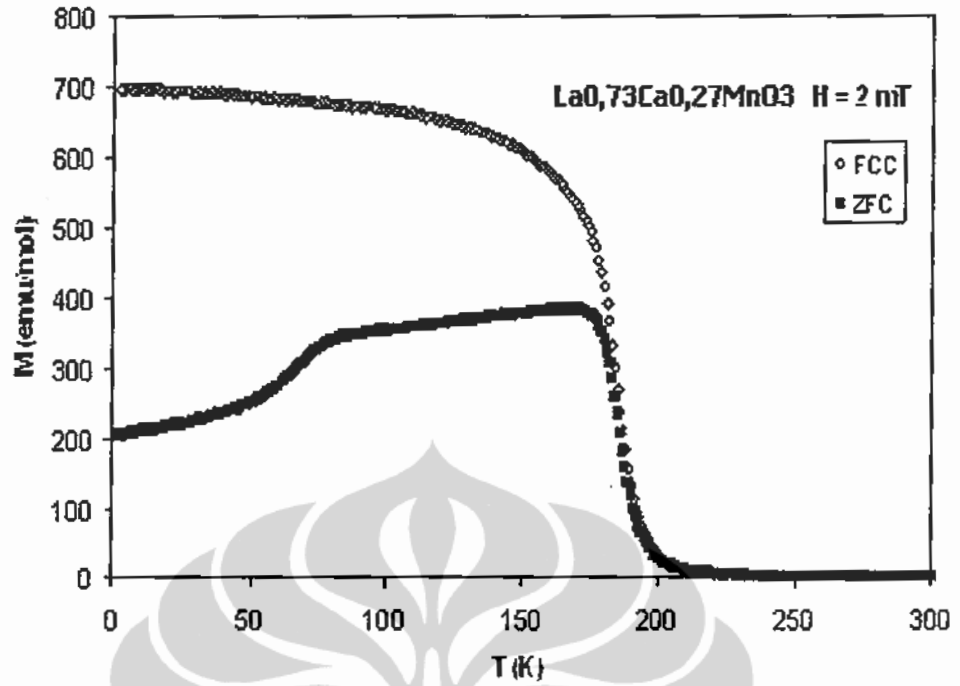


Gambar 4.51. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar $M-H$ sampel $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{0.87}\text{Cu}_{0.13}\text{O}_3$.

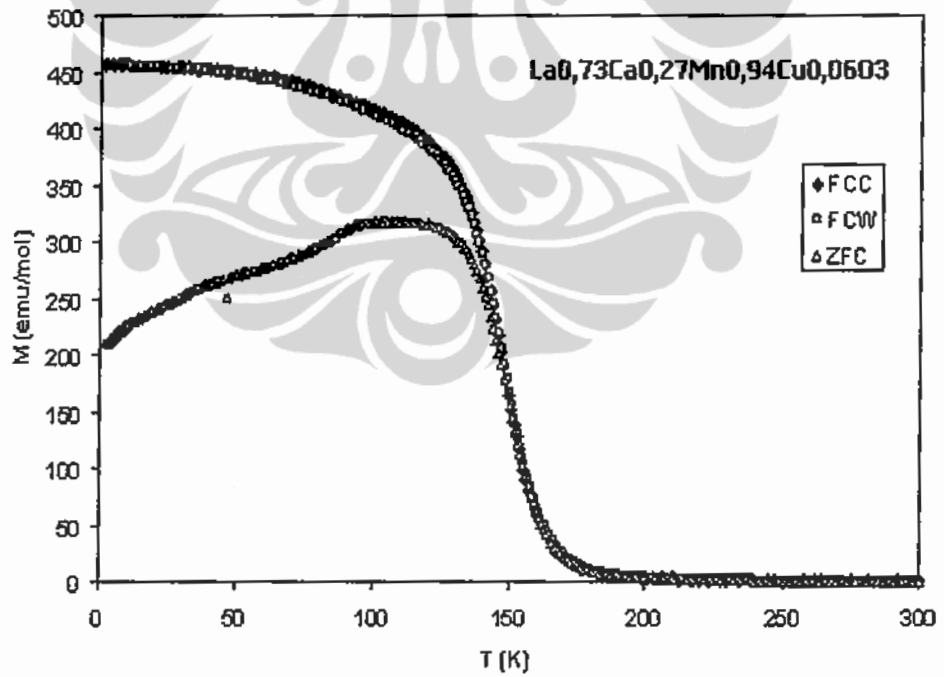


Gambar 4.52. Gambar magnetisasi sebagai fungsi medan magnet luar M - H sampel $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{0.81}\text{Cu}_{0.19}\text{O}_3$.

Dari Gambar 4.53 sampai 4.54, magnetisasi sebagai fungsi suhu untuk sampel $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $y = 0; 0,06; 0,10; 0,13$ dan $0,19$ (M - T ZFC) didapatkan nilai susceptibilitas untuk tiap sampel. Suhu transisi dari paramagnetik ke ferromagnetik T_C berturut-turut sebagai berikut : 197 K, 170 K; 140 K; 137 K dan 113 K untuk $y = 0; 0,06; 0,10; 0,13$ dan $0,19$. Pendopongan Cu menurunkan suhu transisi dari ferromagnetik ke paramagnetik. Pendopongan Cu meningkatkan nilai remanen magnetiknya. Semakin besar nilai doping Cu, maka nilai remanen magnetik semakin besar.

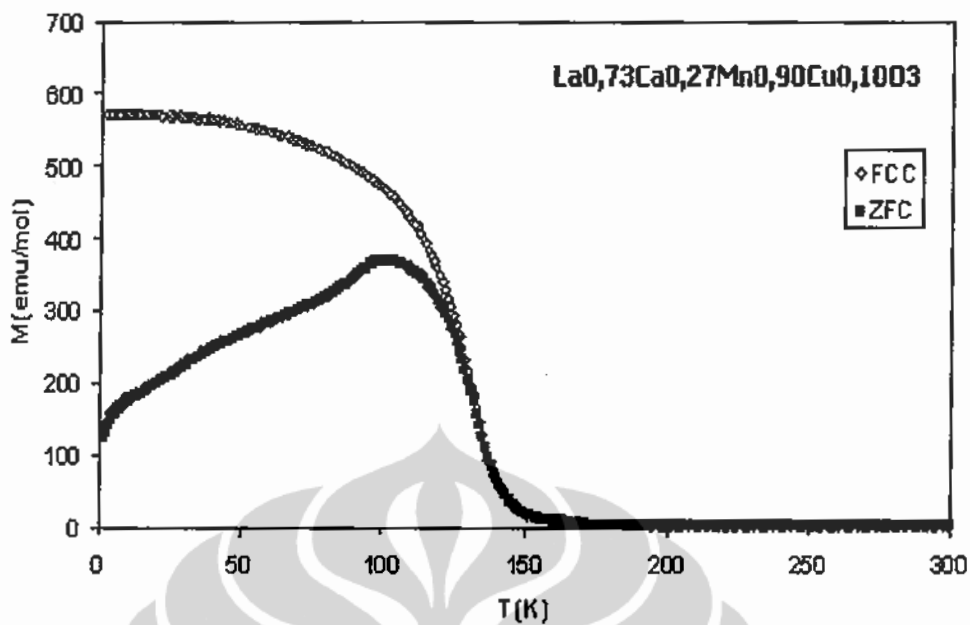


Gambar 4.53. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$ La_{0,73}Ca_{0,27}MnO₃.

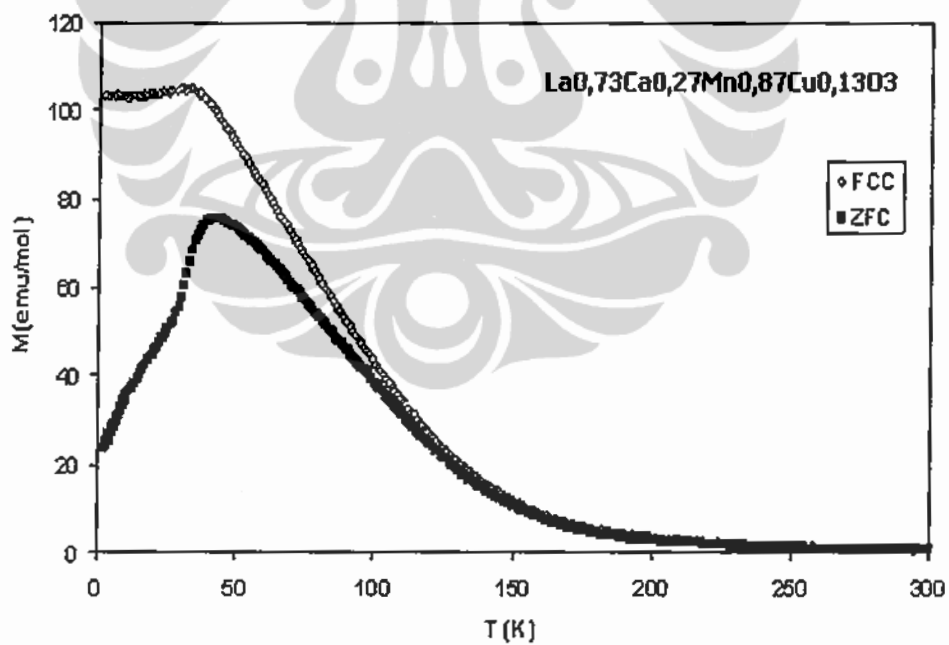


Gambar 4.54. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$,

La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{0,94}Cu_{0,06}O₃.

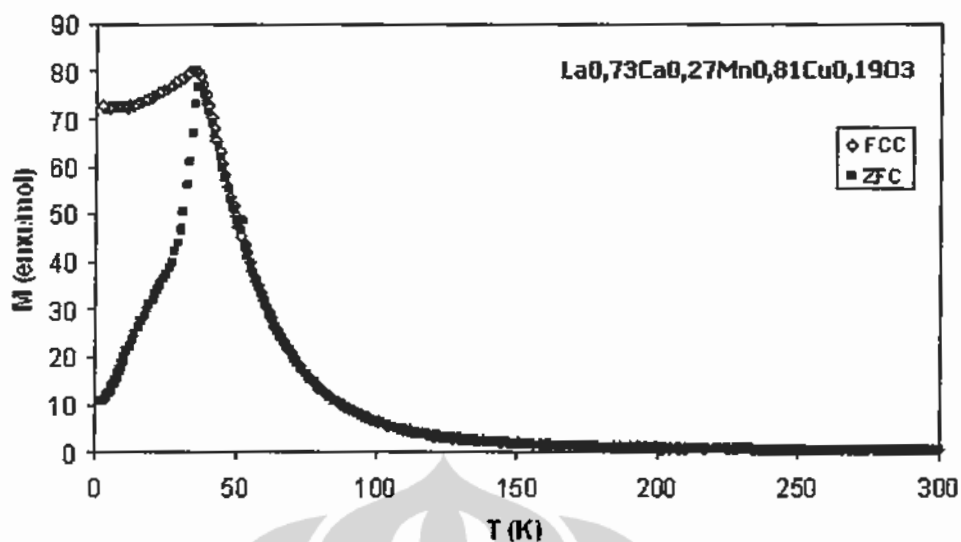


Gambar 4.55. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$,



Gambar 4.56. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$,





Gambar 4.57. Magnetisasi sebagai fungsi suhu $M-T$,



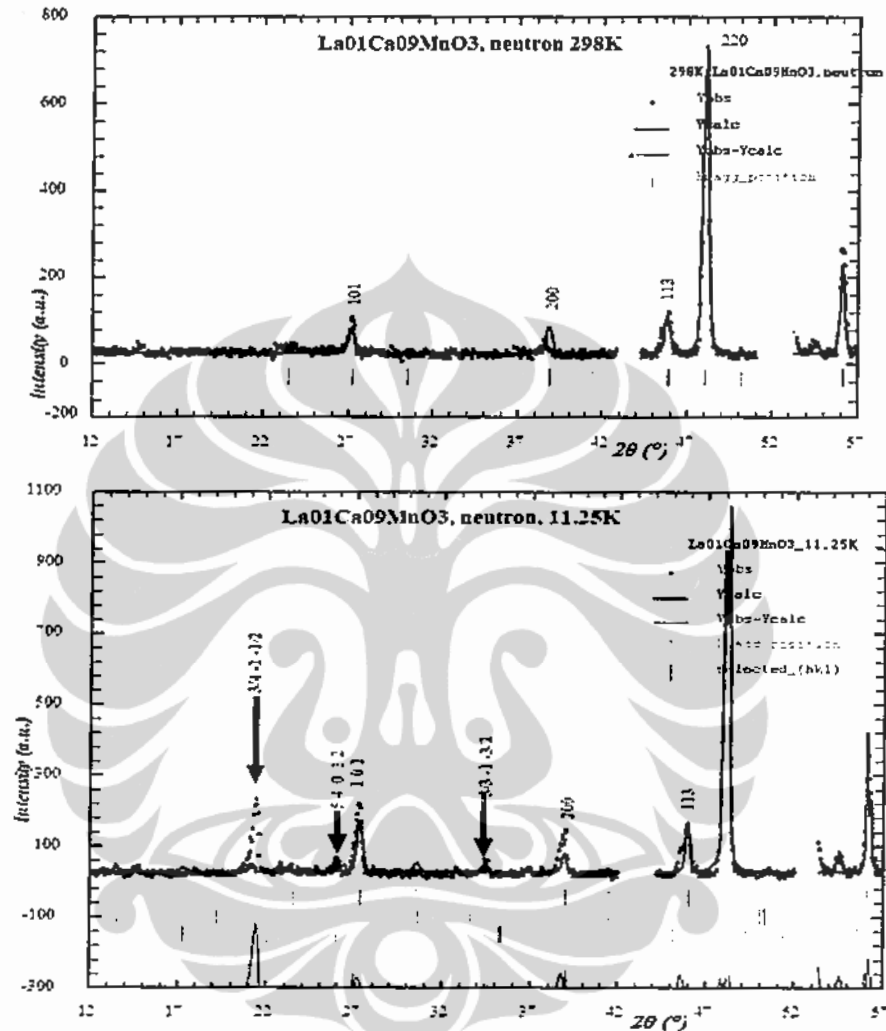
4.3.2.2. High Resolution Powder Diffraction (HRPD)

Karakterisasi atau pencacahan dengan HRPD pada suhu 298 K dimulai dari sudut $2\theta = 10,229^\circ$ sampai $157,498^\circ$ dengan step interval $0,050^\circ$ (diperoleh sebanyak 2940 data). Dari karakterisasi pada suhu 298 K diperoleh bahwa untuk sample $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$, analisis baik pada sistem kristal orthorombik, space group $Pnma$.

Karakterisasi atau pencacahan $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ dengan HRPD pada suhu rendah (11,25 K) dimulai dari sudut $2\theta = 10,479^\circ$ sampai $157,498^\circ$ dengan step interval $0,05^\circ$ (diperoleh sebanyak 2941 data). Dari karakterisasi pada suhu 11,25 K diperoleh bahwa untuk sample $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$, analisis baik pada sistem kristal orthorombik, space group $Pnma$.

Jika kedua grafik WinPLOTR sebagai output program Fullprof dari data-data HRPD terhadap sample $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ pada suhu 298K dan 11,25 K di dekatkan, maka akan teramati puncak-puncak Bragg yang menunjukkan kontribusi sel nuklir dan sel magnetik. Puncak Bragg yang merupakan kontribusi

sel nuklir akan muncul pada kedua grafik, baik pada suhu 298 K maupun suhu 11,25 K. Sedang puncak Bragg yang merupakan kontribusi sel magnetik hanya akan muncul pada grafik WinPLOTR yang merupakan output pengolahan data hasil karakterisasi sample $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ pada suhu 11,25 K.

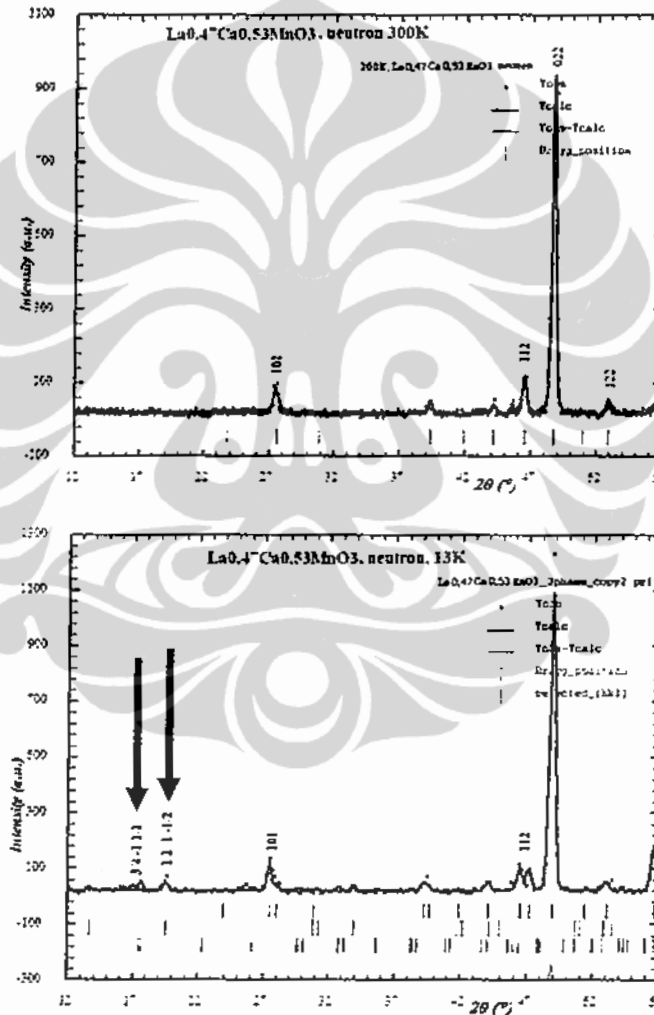


Gambar 4.58. Hasil refine HRPD $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$ pada (a) $T = 298 \text{ K}$ (atas) dan (b) $T = 11,25 \text{ K}$ (bawah)
Kontribusi sel nuklir (tanpa tanda panah) dan sel magnetik (ditunjukkan dengan tanda panah) $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$.

Untuk menggambarkan struktur magnetik sampel $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$, diambil data-data tentang posisi atom magnetik dan orientasi moment magnetik pada masing-masing sumbu. Data-data diperoleh dari BSR file (hasil program BasIRrep) . Hasil selengkapnya adalah sebagai berikut :

Hasil program *Basis Function of Irreducible Representations*, digunakan untuk menentukan posisi atom magnetik dan arah moment magnetic $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$, $T = 11,25\text{ K}$ (suhu rendah), $k = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ dan hasilnya dapat dilihat pada lampiran. Indeks 1 di depan Irep menunjukkan bahwa Irep tersebut berkontribusi terhadap moment magnetik. Sedang indeks 0 menunjukkan Irep tidak berkontribusi terhadap moment magnetik.

Hasil karakterisasi sampel $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $y = 0$ pada suhu ruang 300 K dan suhu rendah 13 K dapat dilihat pada Gambar 4.68 dan 4.69 di bawah ini.



Gambar 4.59. Hasil refine HRPD $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$ pada (a) $T = 300\text{ K}$ (atas) dan (b) $T = 13\text{ K}$ (bawah). Kontribusi sel nuklir (tanpa tanda panah) dan sel magnetik (ditunjukkan dengan tanda panah) $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$.

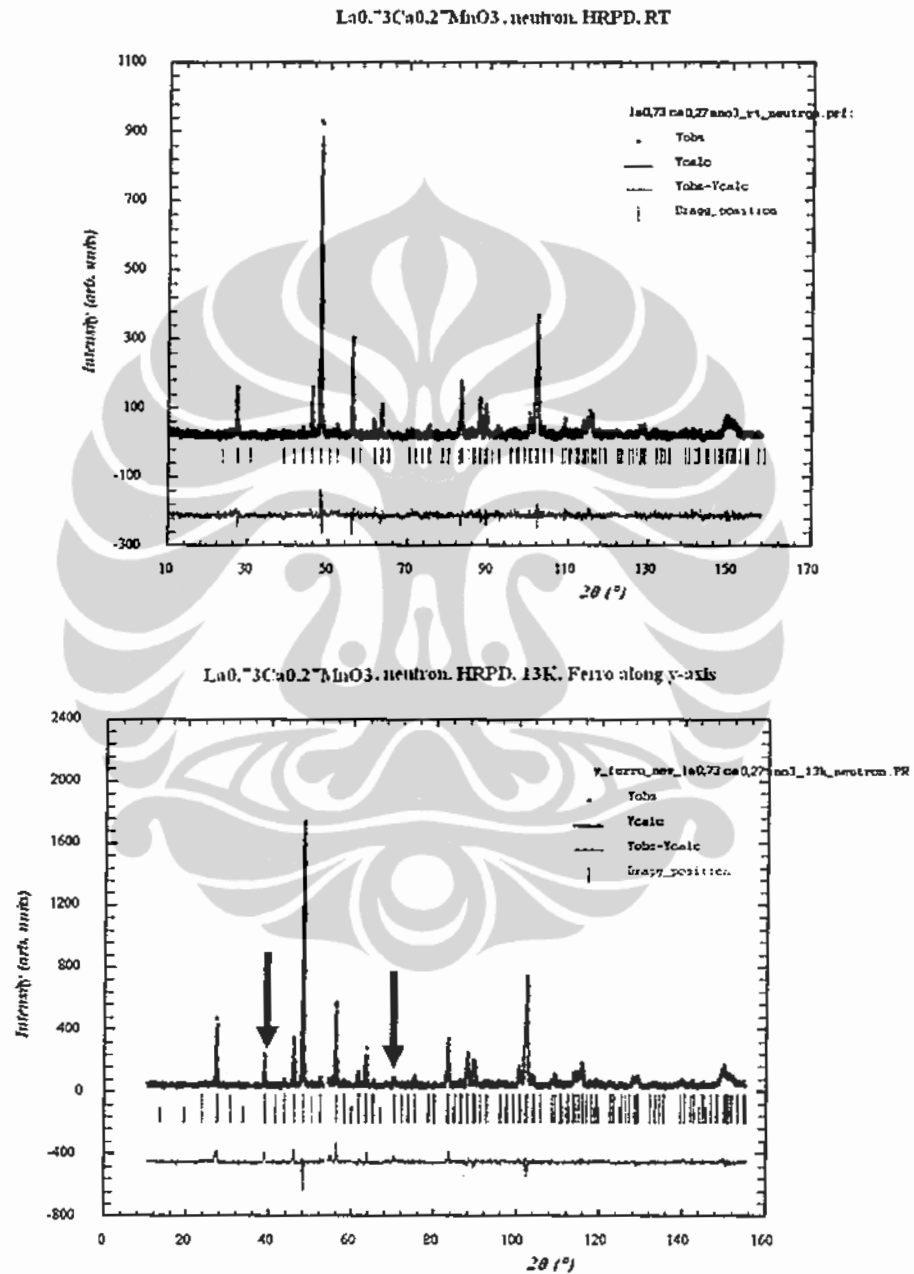
Untuk seri $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0,19$), pada suhu rendah, pendopongan Cu akan mengurangi sifat kemagnetan. Hal ini dapat terlihat pada hasil dimana nilai momen magnet semakin kecil. Momen magnet pada suhu rendah lebih bersifat ferromagnetic pada arah sumbu-Y, namun tidak semua merupakan ferromagnet melainkan bercampur dengan antiferro. Mn yang terbentuk campuran dari Mn^{4+} dan Mn^{3+} , namun lebih dominan Mn^{4+} . Perbandingan Mn^{4+} dan Mn^{3+} belum dapat diketahui secara pasti. Sedangkan untuk seri $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0,19$), pada suhu rendah, kristal bersifat ferromagnet arah sumbu-X dengan kandungan yang dominant ion Mn^{3+} . Pada suhu ruang (RT) tidak tampak puncak-puncak magnetiknya, namun puncak-puncak magnetik baru muncul pada suhu rendah. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu ruang (RT), senyawa-senyawa tersebut menunjukkan sifat paramagnetik, sedang pada suhu rendah bersifat ferromagnetik bercampur dengan antiferromagnetik.

Adapun data-data parameter magnetik, khususnya besarnya moment magnetik atom Mn dalam $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_{(y)}\text{O}_3$ yang diperoleh dari *Sum File Fullprof*, pada masing-masing fase untuk tiap-tiap sumbu dapat ditabelkan dibawah ini.

Tabel 4.10. Momen magnetik $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_{(y)}\text{O}_3$ ($0 \leq y < 0.13$)

Sample	Valensi	Model	R_p	R_{wp}	χ^2	Magnetic R-Factor	Moment (in μ_B)
La0.47_Cu0.00	47% Mn^{3+} + 53% Mn^{4+}	1	34,3	37,6	2,42	53,3	1,30(5)
		2	35.0	38.6	2.54	86.3	1,09(7)
La0.47_Cu0.02	47% Mn^{3+} + 53% Mn^{4+}	1	33.4	36.2	1.86	42.3	1,26(5)
		2	33.9	36.9	1.94	68.9	1,14(7)
La0.47_Cu0.05	47% Mn^{3+} + 53% Mn^{4+}	1	38.4	40.2	1.96	47.7	1,25(6)
		2	39.0	40.8	2.02	69.4	1,12(8)
La0.47_Cu0.09	47% Mn^{3+} + 53% Mn^{4+}	1	44.5	46.6	2.70	50.3	0,91(9)
		2	44.5	46.6	2.71	55.4	0,91(10)

Pada seri $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_{(y)}\text{O}_3$ tampak bahwa dengan semakin besarnya doping Cu, maka besar momen magnet semakin kecil. Hal ini menunjukkan pendopingan Cu akan menurunkan fase ferromagnetik. Hal yang sama juga diperoleh pada sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_{(y)}\text{O}_3$. Pengukuran pada suhu ruang dan suhu rendah 13 K dapat dilihat pada Gambar 4.61 di bawah ini.



Gambar 4.60. Hasil refine HRPD $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,271}\text{MnO}_3$ pada $T = 300\text{ K}$ dan 13 K . Kontribusi sel nuklir (tanpa tanda panah) dan sel magnetik (ditunjukkan dengan tanda panah) $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,271}\text{MnO}_3$.

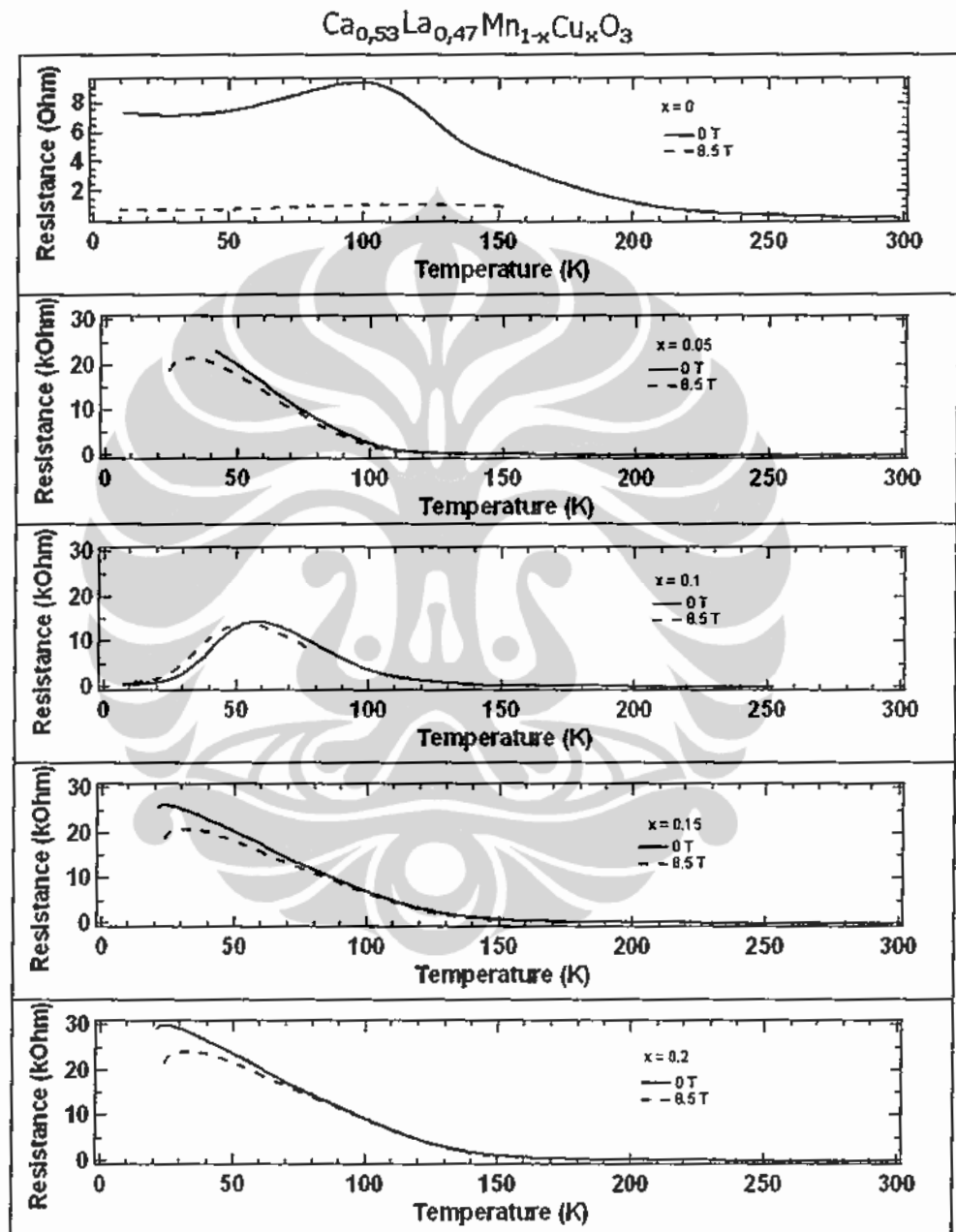
besarnya moment magnetik atom Mn dalam $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_{(y)}\text{O}_3$ yang diperoleh dari *Sum File Fullprof*, pada masing-masing fase untuk tiap-tiap sumbu dapat ditabelkan dibawah ini.

Tabel 4.11. Momen magnetik $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Cu}_{(y)}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.19$)

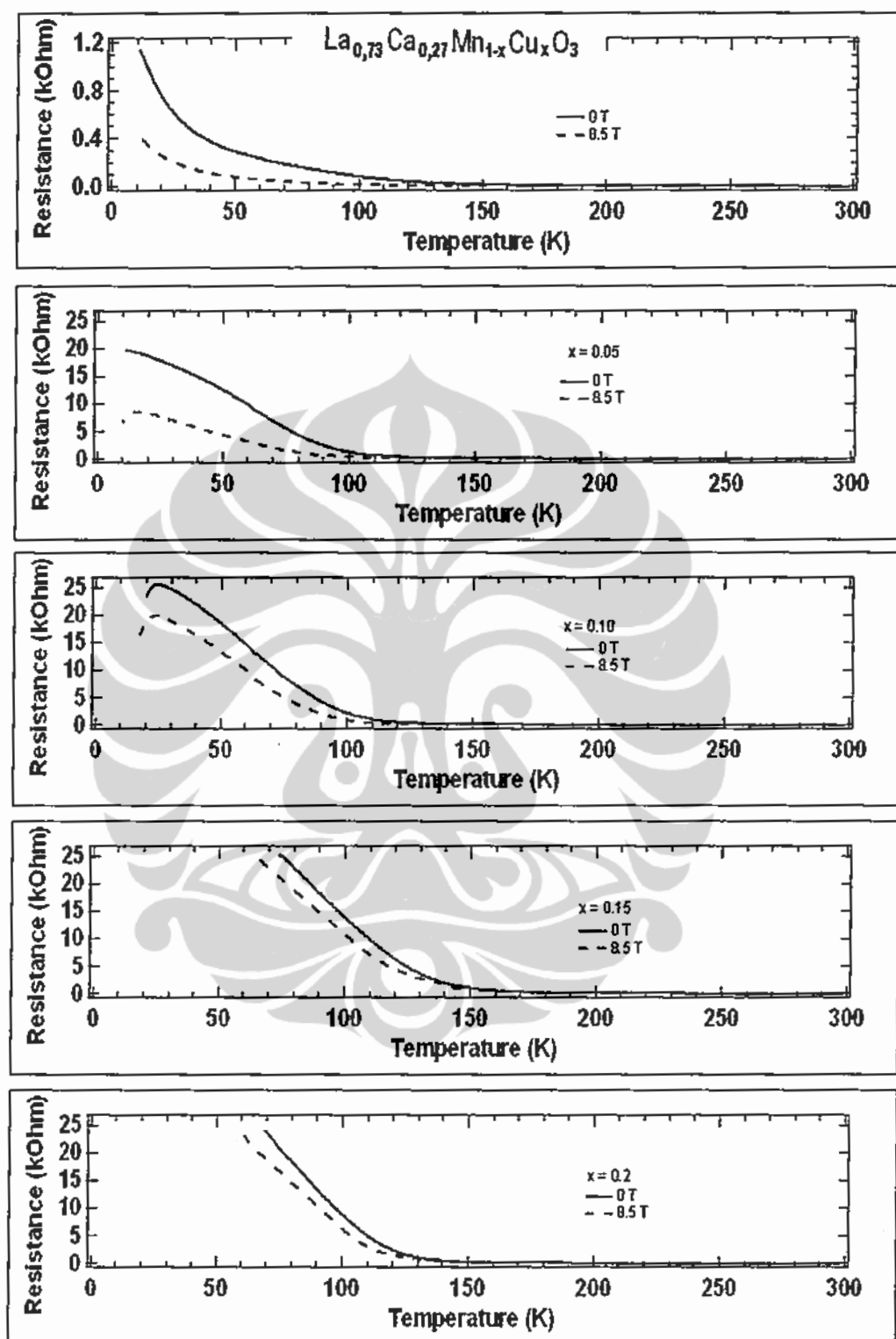
Sample	Valence	Model	R_p	R_{wp}	χ^2	Magnetic R-Factor	Moment (in μ_B)
La0.73_Cu0.00	73% Mn^{3+} + 27% Mn^{4+}	1	26,5	28,2	1,44	10,7	2,98(6)
		2	30,8	33,1	1,95	192	0,91
La0.73_Cu0.06	73% Mn^{3+} + 27% Mn^{4+}	1	22,2	25,6	1,41	9,26	2,96(5)
		2	25,3	29,8	1,90	75,5	0,55(13)
La0.73_Cu0.10	73% Mn^{3+} + 27% Mn^{4+}	1	24,2	26,3	1,46	12,4	2,68(6)
		2	26,5	29,3	1,82	75,8	0,69(13)
La0.73_Cu0.13	73% Mn^{3+} + 27% Mn^{4+}	1	27,1	29,3	1,53	18,5	1,25(9)
		2	27,2	29,7	1,57	47,9	0,91(39)
La0.73_Cu0.19	73% Mn^{3+} + 27% Mn^{4+}	1	23,7	25,8	1,36	15,1	0,73(13)
		2	23,6	25,8	1,37	44,7	0,71(57)

Dengan program *FullProf Suite Toolbar FPStudio* struktur magnetik masing-masing sampel dapat digambarkan. Hasil penggambarannya dapat dilihat pada daftar lampiran.

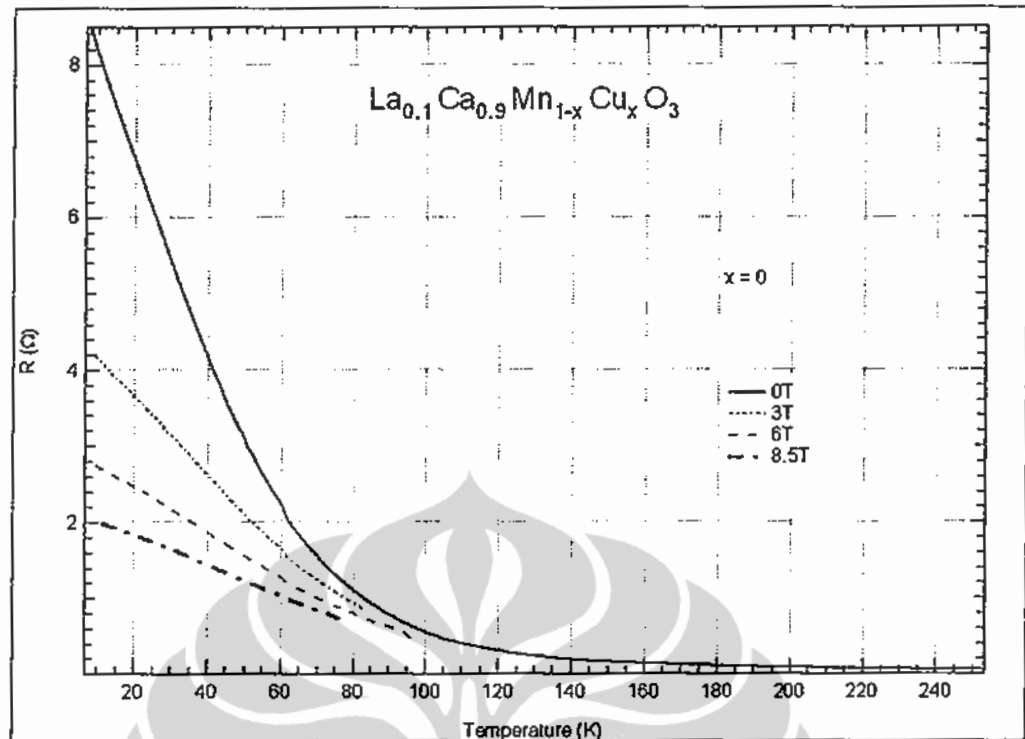
4.3.3. Resistivitas



Gambar 4.61. Resistivitas Vs Suhu $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$
 $(0,00 \leq y \leq 0,13)$



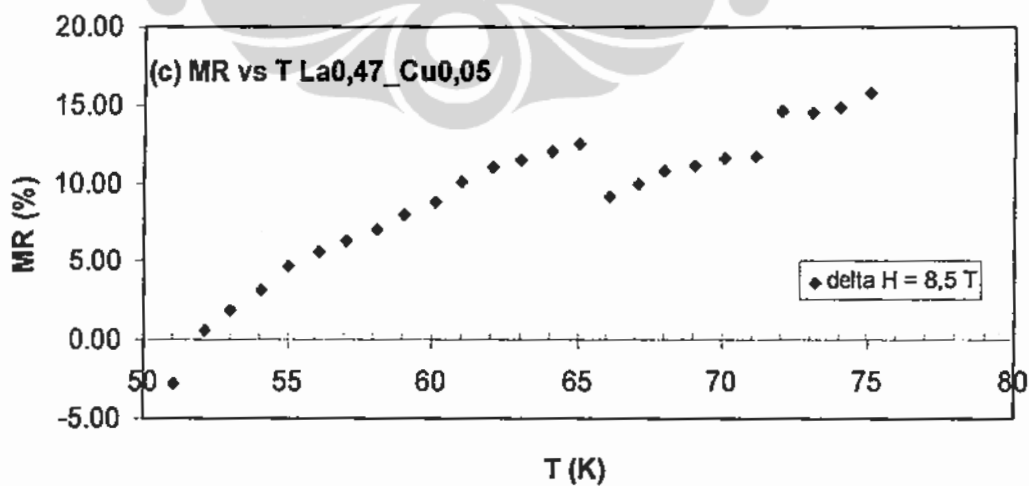
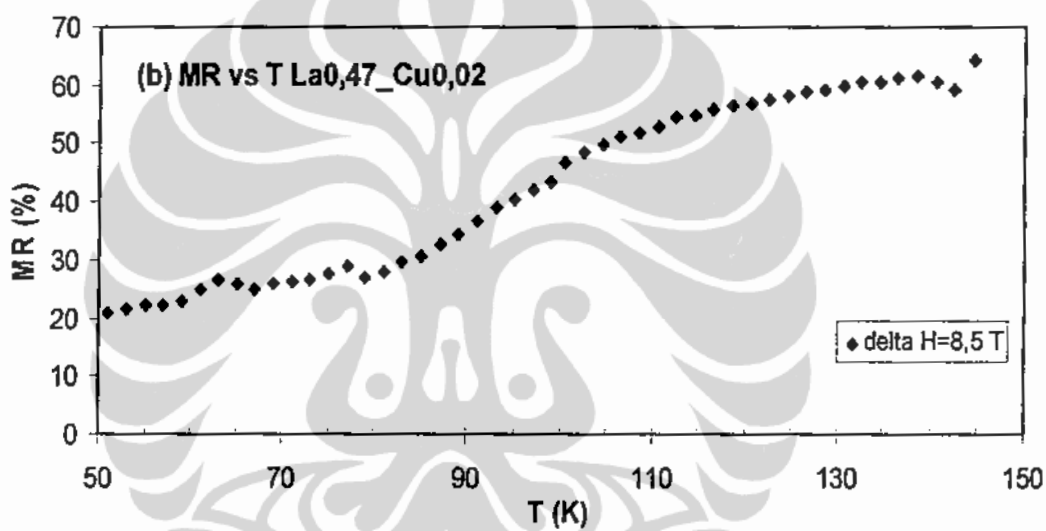
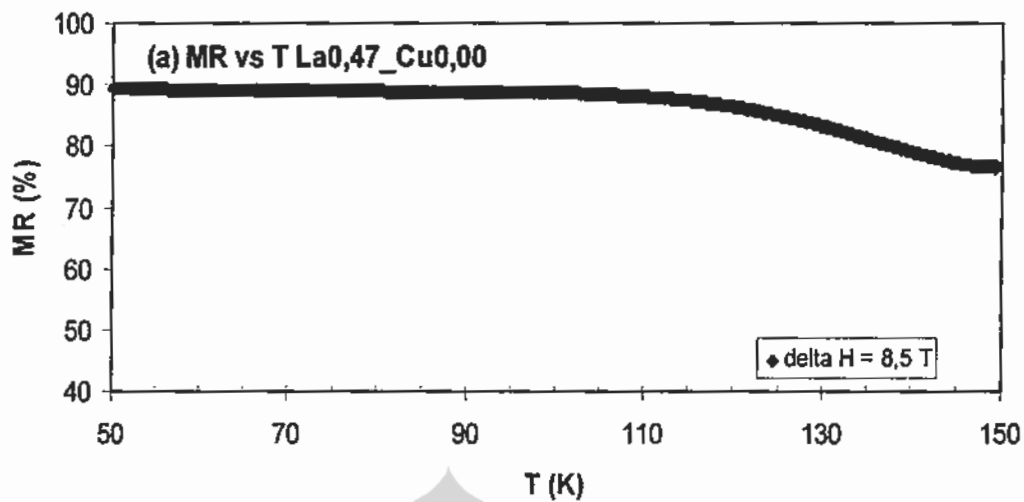
Gambar 4.62. Resistivitas Vs Suhu $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$
 $(0,00 \leq y \leq 0,19)$

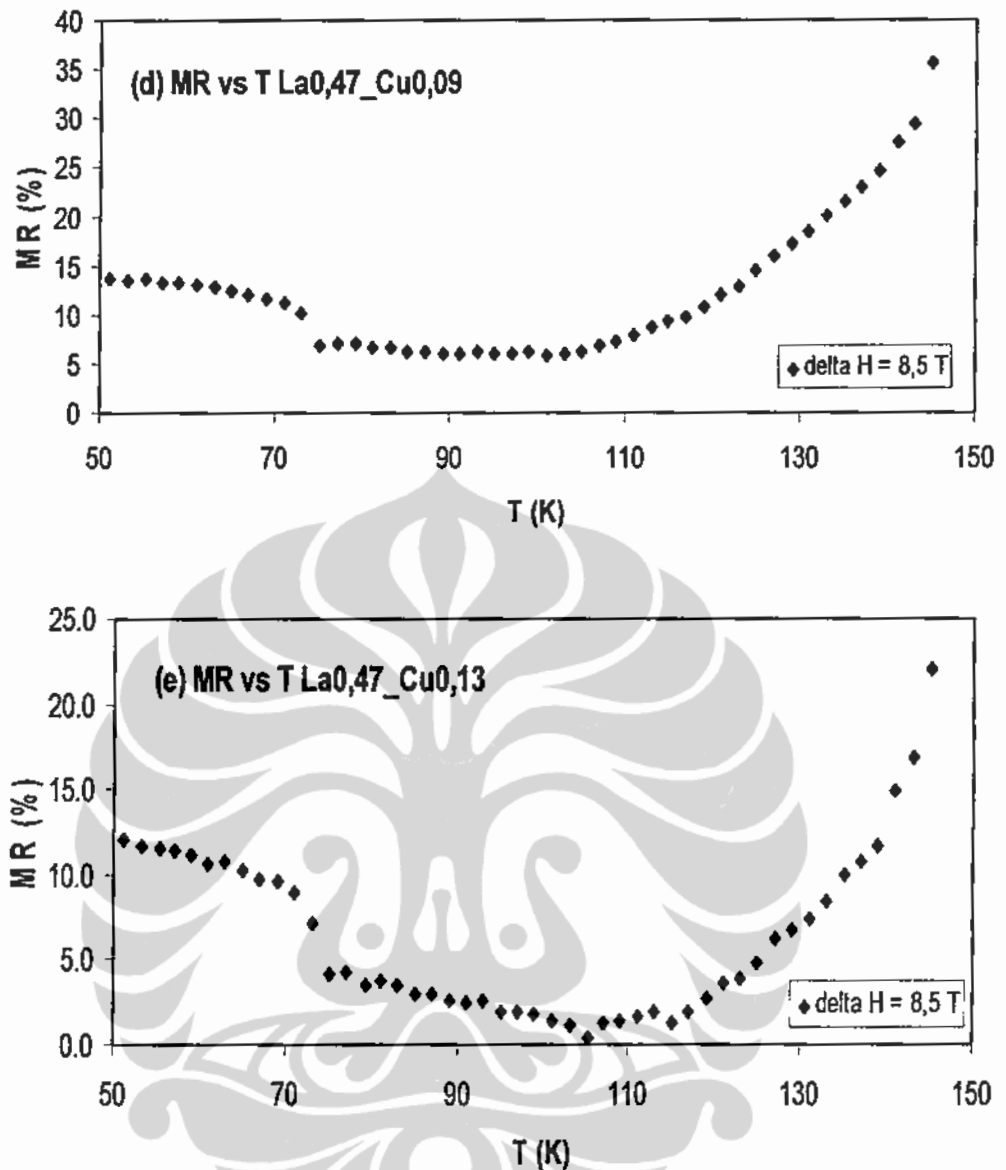


Gambar 4.63. Resistivitas Vs Suhu $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$

Dari gambar 4.61 – 4.63, dapat ditentukan besarnya magnetoresistansi ($MR = \frac{R(0) - R(H)}{R(0)} \times 100\%$) dan suhu *charge ordering* (T_{CO}). Suhu *charge ordering* (T_{CO}) ditentukan saat nilai resistivitasnya mengalami kenaikan yang signifikan.

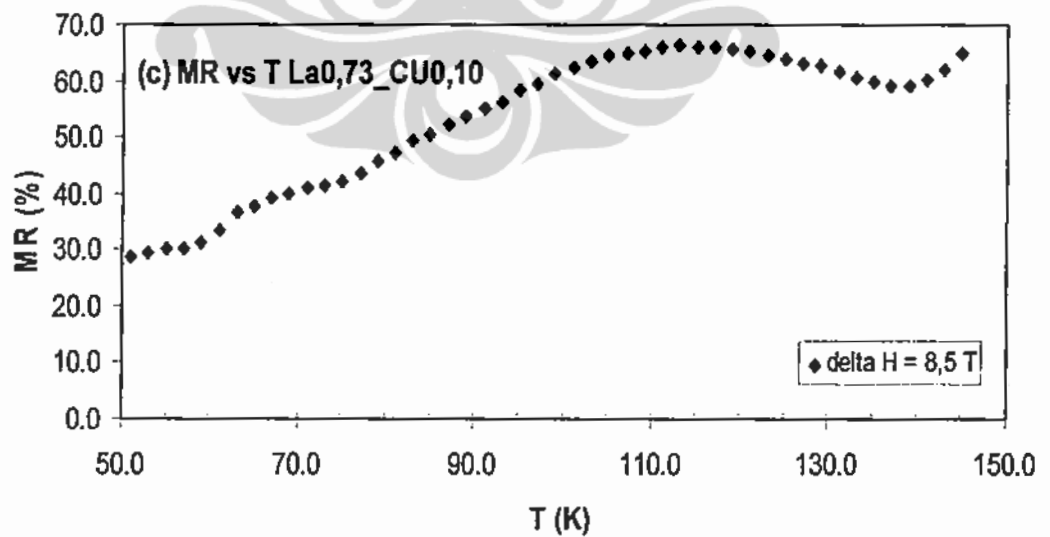
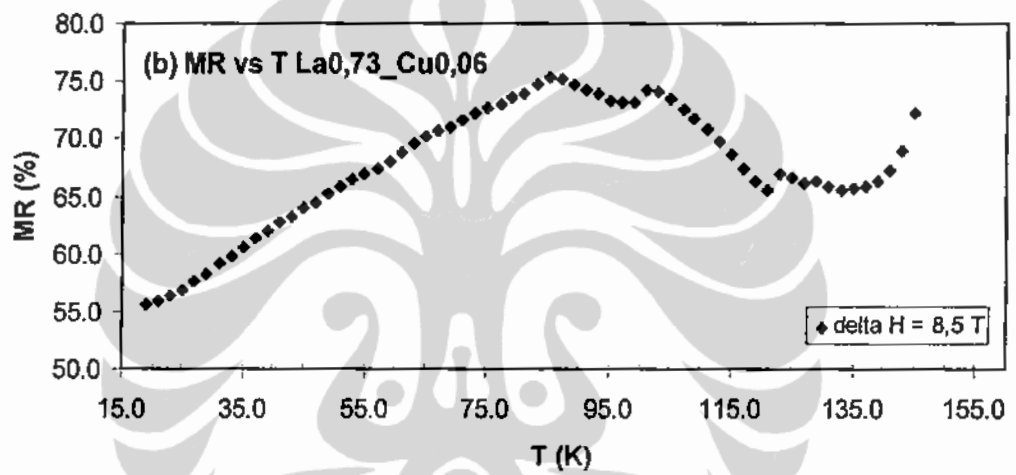
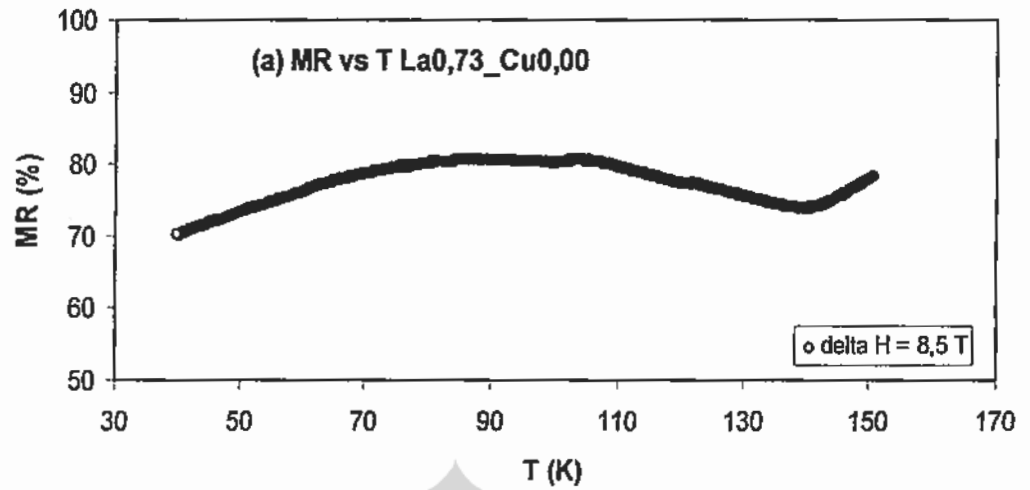
Nilai magnetoresistansi dapat digambarkan pada grafik di bawah ini. Pengukuran yang dilakukan masih dalam rentang dibawah suhu transisi (suhu currie). Secara umum, semua sampel menunjukkan nilai yang semakin naik, jika suhunya semakin naik menuju suhu transisinya.

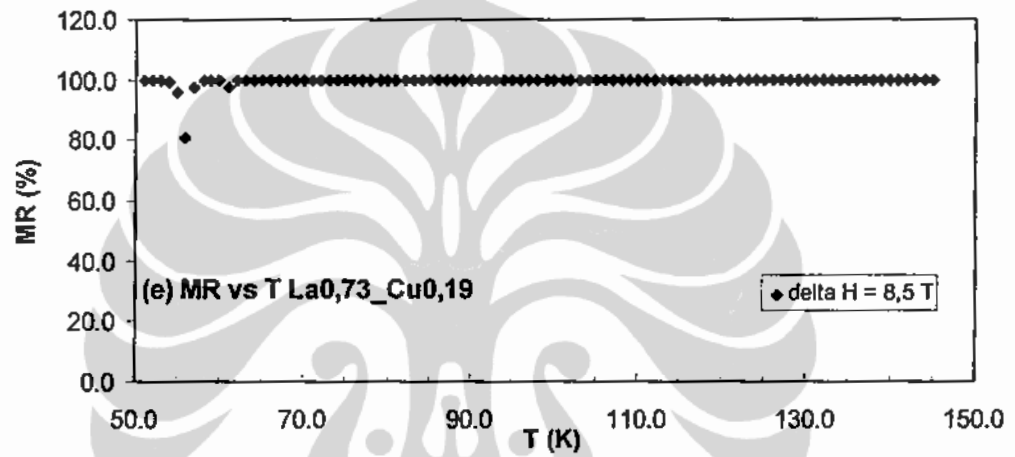
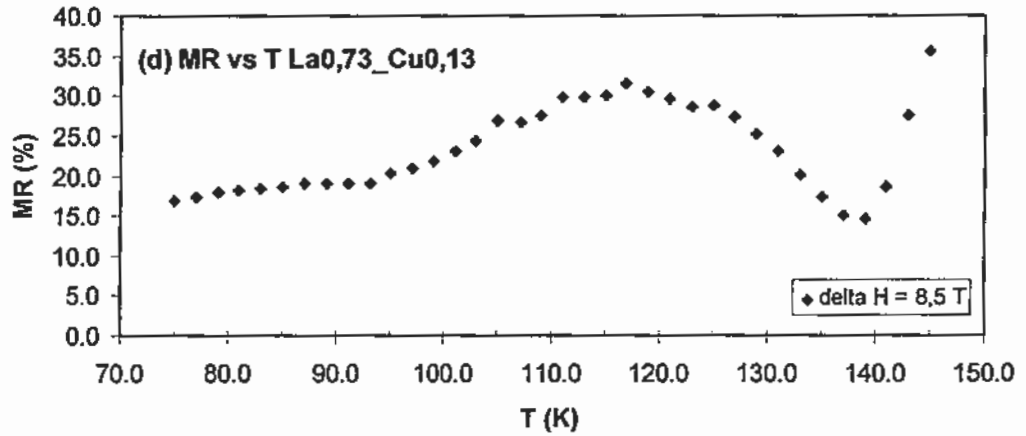




Gambar 4.64. Kurva magnetoresistansi vs suhu $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ untuk $0 \leq y \leq 0,13$

Untuk sampel $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $0 \leq y \leq 0,19$, grafik magnetoresistansi (MR) terhadap suhu (T) dapat dilihat pada Gambar di bawah ini.





Gambar 4.65. Kurva magnetoresistansi vs suhu La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{1-y}Cu_yO₃ untuk $0 \leq y \leq 0,19$

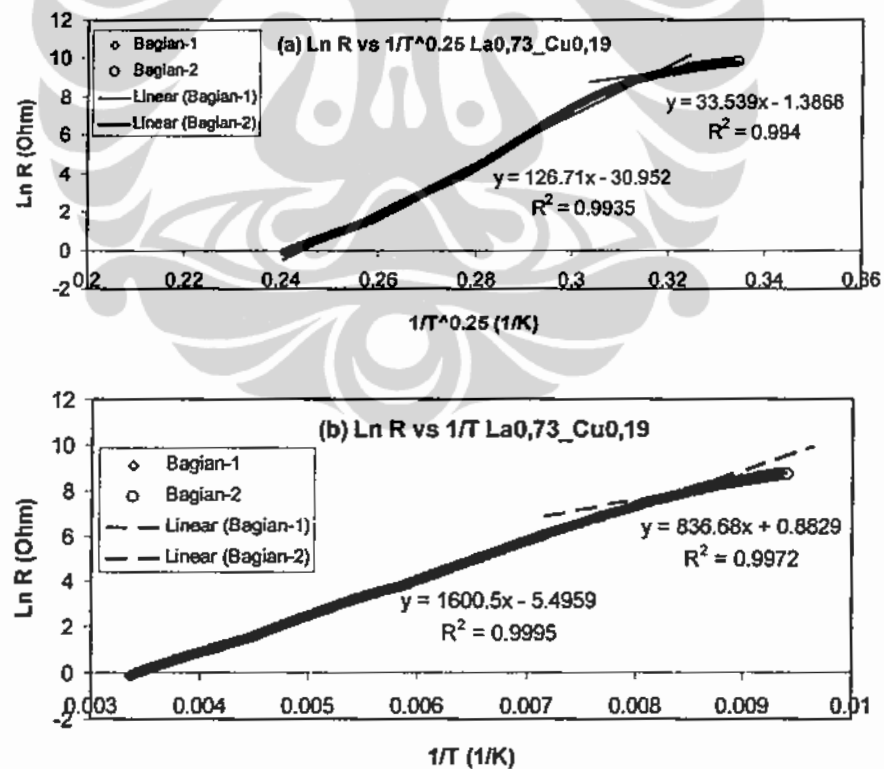
Sampel dengan doping Cu = 0,19 mencapai nilai magnetoresistansi yang maksimum, yaitu 100 %. Jika dibandingkan dengan hasil pengukuran magnetoresistansi pada suhu ruang, maka nilai magnetoresistansi pada suhu rendah lebih tinggi. Sampel ini sudah menunjukkan sifat magnetoresistansi pada suhu ruang, sehingga dengan bahan magnetik yang bersifat paramagnetik sudah dapat dihasilkan sampel yang bersifat magnetoresistansi.

Pada sampel La_{0,1}Ca_{0,9}MnO₃, menunjukkan bahwa kenaikan medan magnet H selain akan meningkatkan suhu *charge ordering* T_{CO} juga meningkatkan magnetoresistansi MR. Hasil selengkapnya untuk sampel La_{0,1}Ca_{0,9}MnO₃ dapat dilihat pada tabel 4.15 di bawah ini.

Tabel 4.12. Nilai Magnetoresistensi dan T_{CO} untuk sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$

H (Tesla)	T (K)	MR (%)	T_{CO} (K)
0	5		72
3	5	47,6	90
6	5	66,7	102
8,5	5	73,8	115

Menurut K.Y.Wang dkk³³, sampel mempunyai sifat semikonduktor amorf mengikuti model *mott*, yaitu kurva $\ln R$ sebanding dengan $1/T^{0,25}$. Namun setelah dievaluasi dengan kurva semikonduktor model *mott* ($\ln R$ terhadap $1/T^{1/4}$) dan dibandingkan dengan kurva model semikonduktor kristalin ($\ln R$ terhadap $1/T$), dihasilkan trendline yang hampir sama dengan $R^2 > 0,99$, hasil model semikonduktor kristalin masih lebih baik dari model *mott*. Jadi dapat dikatakan sampel ini cenderung mengikuti model semikonduktor kristalin seperti yang terlihat pada gambar 4.66 dibawah ini.



Gambar 4.66. Plot grafik (a) mott model $\ln R$ vs $1/T^{0,25}$ dan (b). Model semikonduktor kristalin $\ln R$ vs $1/T$

BAB V

MILIK PERPUSTAKAAN
FMIPA - UI

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang sudah dilakukan dan didiskusikan di atas, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Proses pembuatan sampel dilakukan dengan metode reaksi zat padat dan substitusi Cu pada Mn belum terjadi pada suhu 1200°C , tetapi pada suhu 1350°C . Dengan demikian terbentuk fase tunggal sampel $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $x = 0,9; 0,53$ dan $0,27$ dan $0 \leq y \leq 0,19$.
2. Pendopongan Cu pada Mn tidak mengubah struktur kisi, tetapi hanya mengubah parameter kisi. Semua sampel memiliki struktur *orthorombik* dengan *space group Pnma*.
3. Efek pendopongan Cu pada Mn mengakibatkan berkurangnya sifat ferromagnetik pada sampel $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ dengan $x = 0,1; 0,53$ dan $0,27$ dan $0 \leq y \leq 0,19$) Semakin bertambah nilai doping Cu, semakin berkurang sifat ferromagnetiknya pada suhu rendah.
4. Pada suhu rendah, pendopongan Cu pada Mn mengakibatkan bertambahnya *charge carriers γ* pada *specific heat*. Namun nilai parameter besaran kisi β mempunyai nilai yang sama.
5. Secara umum pengaruh medan magnet luar mengakibatkan menurunnya nilai resistivitas sampel. Sehingga bahan ini dapat diaplikasikan sebagai sensor.
6. Pada suhu rendah, dibawah suhu transisi currie, dengan naiknya suhu maka pendopongan Cu pada Mn cenderung menaikkan nilai magnetoresistansi.

Universitas Indonesia

5.2. Saran-saran

1. Meski sudah terbentuk sampel yang single phase, disarankan proses pembuatan sampel sebaiknya melalui proses pembuatan *fine ceramic*, sehingga diharapkan sampel yang diperoleh akan lebih baik kualitasnya.
2. Dilakukan pengukuran nilai magnetoresistansi (MR) dilakukan pada suhu $T \sim$ suhu currie T_C .
3. Sampel sangat mudah teroksidasi, sehingga disarankan proses pembuatan dilakukan pada sistem yang terisolasi.



LAMPIRAN

=> List of atoms within a primitive unit cell:

	X	Y	Z	Jones Symbol
-> Mn_1	0.0000	0.0000	0.5000	(x,y,z)
-> Mn_2	0.5000	0.0000	0.0000	(-x+1/2,-y,z-1/2)
-> Mn_3	0.0000	0.5000	0.5000	(-x,y+1/2,-z+1)
-> Mn_4	0.5000	0.5000	0.0000	(x+1/2,-y+1/2,-z+1/2)

Moment magnetik atom Mn dalam sampel ditentukan oleh beberapa Irep

=> Decomposition of the Permutational Representation:

-> PermP: + 0 Irep_k(1)+ 1 Irep_k(2)+ 0 Irep_k(3)+ 1 Irep_k(4)
+ 0 Irep_k(5)+ 1 Irep_k(6)+ 0 Irep_k(7)+ 1 Irep_k(8)

Artinya moment magnetiknya ditentukan oleh Irep 2, Irep 4, Irep 6 dan Irep 8. Indeks 1 di depan Irep menunjukkan bahwa Irep tersebut berkontribusi terhadap moment magnetik. Sedang indeks 0 menunjukkan Irep tidak berkontribusi terhadap moment magnetik.

Orientasi moment magnetik pada koordinat Cartesian yang diperoleh dari out file program, adalah sebagai berikut :

+++++

=> Basis functions of Representation IRrep(2)

+++++

SYMM x, y, z

Atom: Mn_1 0.0000 0.0000 0.5000

Sk(1): (u, v, w)

SYMM -x+1/2, -y, z-1/2

Atom: Mn_2 0.5000 0.0000 0.0000

Sk(2): (-u, -v, w)

SYMM -x, y+1/2, -z+1

Atom: Mn_3 0.0000 0.5000 0.5000

Sk(3): (u, -v, w)

Universitas Indonesia

SYMM $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$

Atom: Mn_4 0.5000 0.5000 0.0000

Sk(4): (-u, v, w)

+++++

=> Basis functions of Representation IRrep(4)

+++++

SYMM x, y, z

Atom: Mn_1 0.0000 0.0000 0.5000

Sk(1): (u, v, w)

SYMM $-x+1/2, -y, z-1/2$

Atom: Mn_2 0.5000 0.0000 0.0000

Sk(2): (-u, -v, w)

SYMM $-x, y+1/2, -z+1$

Atom: Mn_3 0.0000 0.5000 0.5000

Sk(3): (-u, v, -w)

SYMM $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$

Atom: Mn_4 0.5000 0.5000 0.0000

Sk(4): (u, -v, -w)

+++++

=> Basis functions of Representation IRrep(6)

+++++

SYMM x, y, z

Atom: Mn_1 0.0000 0.0000 0.5000

Sk(1): (u, v, w)

SYMM $-x+1/2, -y, z-1/2$

Atom: Mn_2 0.5000 0.0000 0.0000

Sk(2): i. (u, v, -w)

SYMM $-x, y+1/2, -z+1$

Atom: Mn_3 0.0000 0.5000 0.5000

Sk(3): (u, -v, w)

```

SYMM x+1/2,-y+1/2,-z+1/2
Atom: Mn_4      0.5000  0.5000  0.0000
Sk(4): i. (u,-v,-w)
+++++
=> Basis functions of Representation IRrep( 8)
+++++
SYMM x,y,z
Atom: Mn_1      0.0000  0.0000  0.5000
Sk(1): (u,v,w)

SYMM -x+1/2,-y,z-1/2
Atom: Mn_2      0.5000  0.0000  0.0000
Sk(2): i. (u,v,-w)

SYMM -x,y+1/2,-z+1
Atom: Mn_3      0.0000  0.5000  0.5000
Sk(3): (-u,v,-w)

SYMM x+1/2,-y+1/2,-z+1/2
Atom: Mn_4      0.5000  0.5000  0.0000
Sk(4): i. (-u,v,w)

```

Posisi atom magnetik dan orientasi momen magnet sampel $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ di atas dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

Tabel Posisi atom magnetik dan orientasi moment magnetik pada $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ untuk $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

Irrep (2) $\rightarrow \Gamma_2$

Atom	Posisi atom	Orientasi moment magnetik pada sumbu		
		X	Y	Z
Mn_1	0 0 $\frac{1}{2}$	+	+	+
Mn_2	$\frac{1}{2}$ 0 0	-	-	+
Mn_3	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	+	-	+
Mn_4	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0	-	+	+

Irrep (4) $\rightarrow \Gamma_4$

Atom	Posisi atom	Orientasi moment magnetik pada sumbu		
		X	Y	Z
Mn_1	0 0 $\frac{1}{2}$	+	+	+
Mn_2	$\frac{1}{2}$ 0 0	-	-	+
Mn_3	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	-	+	-
Mn_4	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0	+	-	-

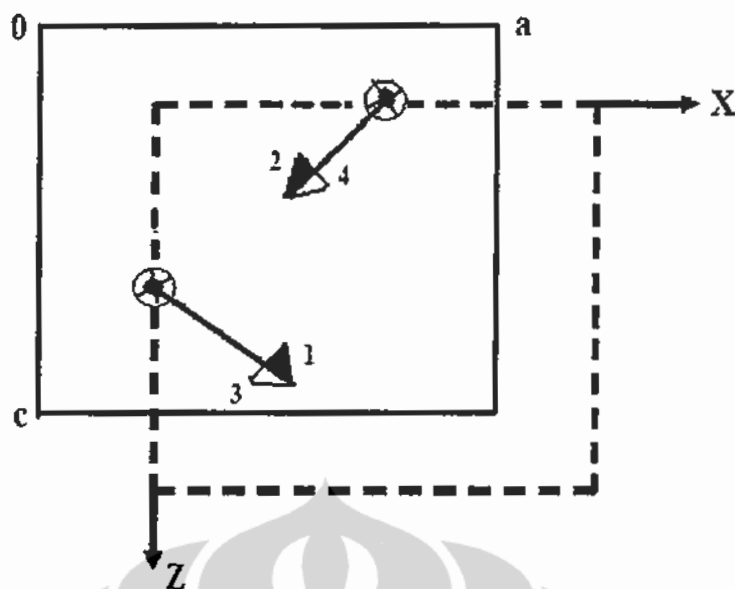
Irrep (6) $\rightarrow \Gamma_6$

Atom	Posisi atom	Orientasi moment magnetik pada sumbu		
		X	Y	Z
Mn_1	0 0 $\frac{1}{2}$	+	+	+
Mn_2	$\frac{1}{2}$ 0 0	+	+	-
Mn_3	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	+	-	+
Mn_4	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0	+	-	-

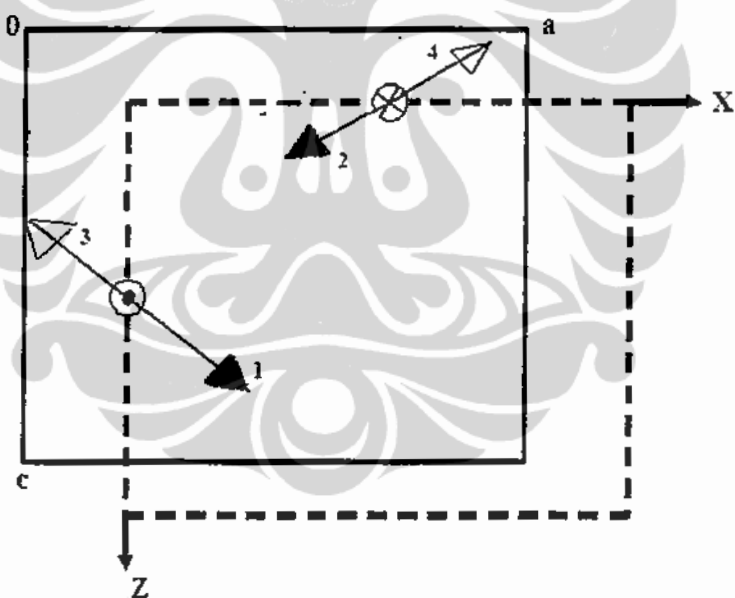
Irrep (8) $\rightarrow \Gamma_8$

Atom	Posisi atom	Orientasi moment magnetik pada sumbu		
		X	Y	Z
Mn_1	0 0 $\frac{1}{2}$	+	+	+
Mn_2	$\frac{1}{2}$ 0 0	+	+	-
Mn_3	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	-	+	-
Mn_4	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0	-	+	+

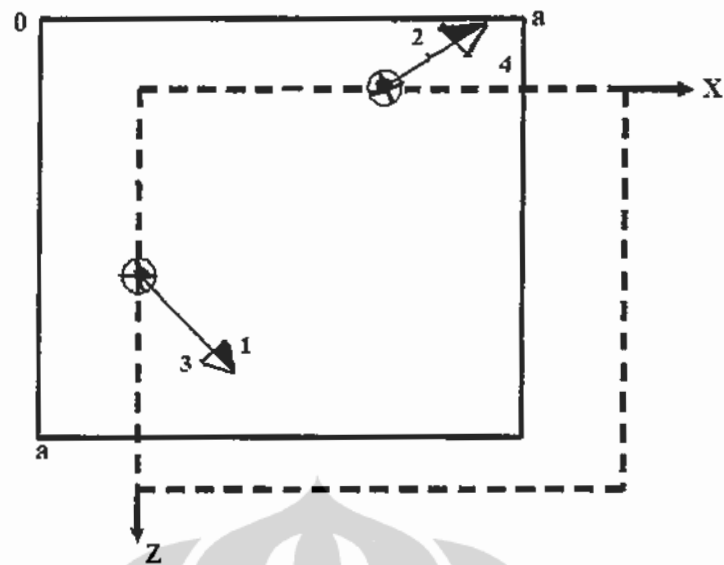
Berdasarkan data-data tersebut, jika digambarkan struktur magnetik untuk masing-masing Irrep, akan didapatkan hasil sebagai berikut :



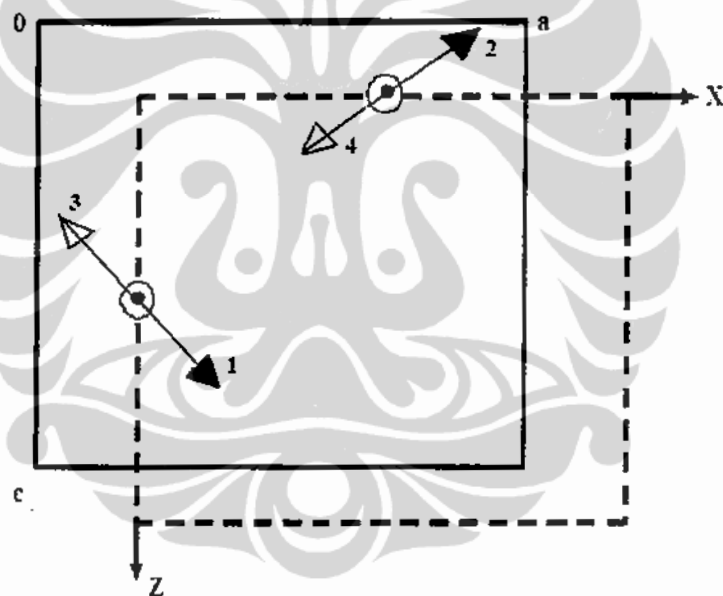
Γ_2 : Ferromagnetik sepanjang sumbu Z dan antiferromagnetik pada sumbu X.



Γ_4 : Antiferromagnetik sepanjang sumbu Y



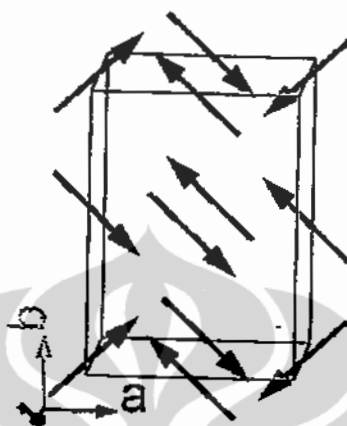
Γ_6 : Ferromagnetik pada sumbu X dan antiferromagnetik pada sumbu Z



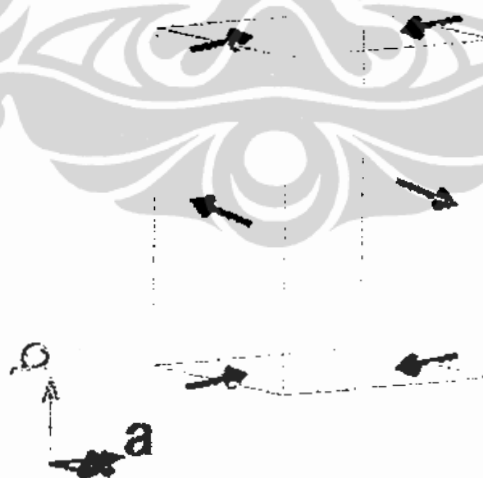
Γ_8 : Ferromagnetik sepanjang sumbu Y

Gambar Struktur magnetik atom Mn pada $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ dan $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ untuk $k = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$.

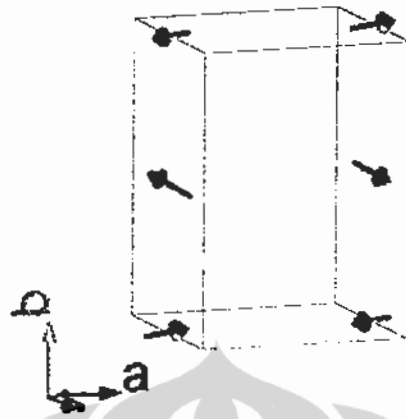
Dengan program *FullProf Suite ToolBar FPStudio* struktur magnetik masing-masing sampel dapat digambarkan sebagai berikut :



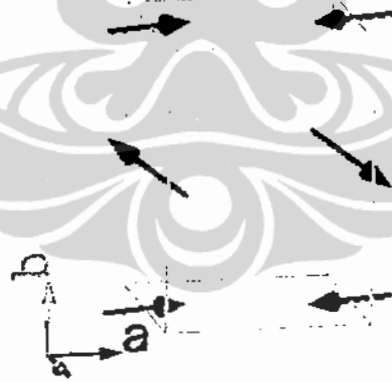
Gambar Struktur magnetic $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ pada suhu $T = 20 \text{ K}$, AF



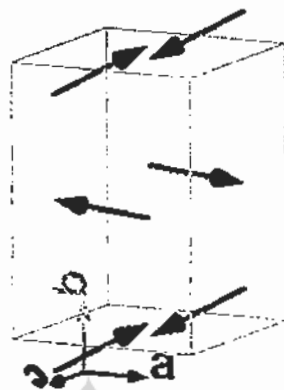
Gambar Struktur magnetic $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.1}$ _Gamma-1_11K_FM sb.b



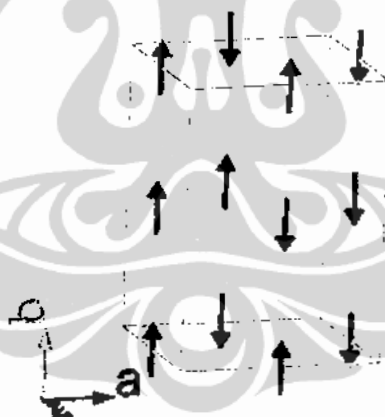
Gambar Struktur magnetic $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.1}$ _Gamma-2_11K_FM sb.c



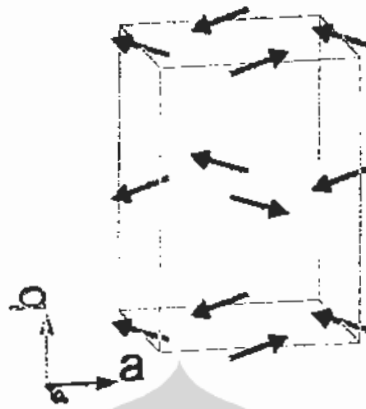
Gambar Struktur magnetic $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.1}$ _Gamma-3_11K_AFM



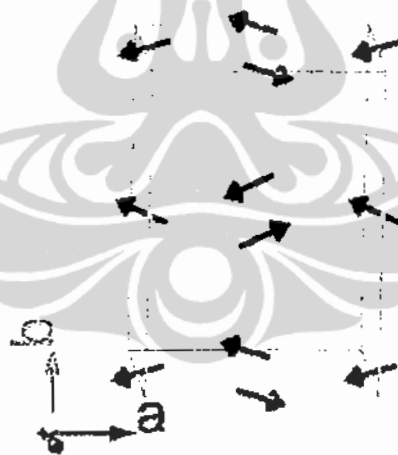
Gambar. Struktur magnetic $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.1}$ _Gamma-4_11K_FM sb.b



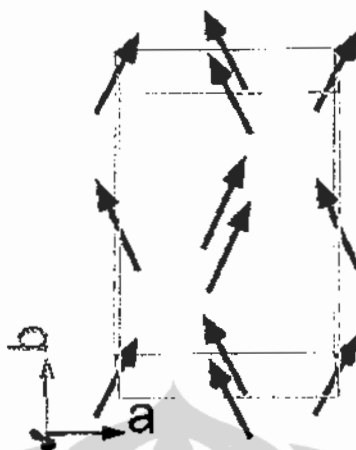
Gambar. Struktur magnetic $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$ _18K_FM sb.b



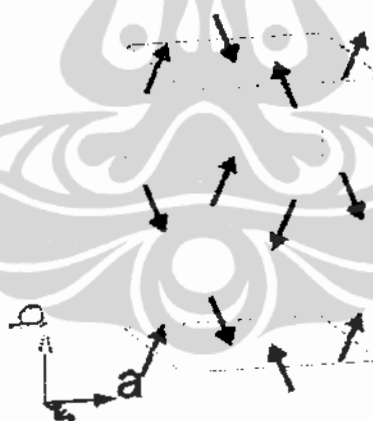
Gambar Struktur magnetic $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}$ _13K_FM sb.a



Gambar Struktur magnetic $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ _19K_FM sb.a



Gambar Struktur magnetic $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.85}\text{Cu}_{0.05}$ _21K_FM sb.b



Gambar Struktur magnetic $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}$ _14K_FM sb.a

DAFTAR REFERENSI

MILIK PERPUSTAKAAN
FMIPA - UI

1. R.Lawrence Comstock, Introduction to Magnetism and Magnetic Recording, John Willey and Sons, (1997).
2. Carl H.Smith and Robert W.Schneider, Expanding the Horizons of Magnetic Sensing : GMR, Proc Sensor Expo Boston, 139-144, (1997).
3. J.Daughton and Y.Chen, GMR Materials for Low Field Applications, IEEE Trans Magn, Vol.29, 2705-2710, (1993).
4. J.Daughton, Magnetic Field Sensors Using GMR Multilayer, IEEE Trans Magn, Vol.30, 4608-4610, (1994).
5. C.Tsang, R.E.Fontana, T.Lin, D.E.Heim, V.S.Speriosa, B.A.Gurney, and M.L.Williams, Design, Fabrication, and Testing of Spin-Valve Read Heads for High Density Recording, IEEE Trans Magn, Vol.30, 3801-3806, (1994).
6. R.Mahesh, K.R.Kannan, and C.N.Rao, Journal of solid state Chemistry 114,294-296 (1995).
7. J.Z.Sun, L.Krusin-Elbaum, A.Gupta, Gang Xiao, and P.R.Ducombe, IBM Journal of Research & development, vol.42 No.1 (1998).
8. J.J.Neumeier and J.L.Chon, Phys.Rev.B 61,14319 (2000).
9. Kaplan,T.A, and Mahanti, S.D, Physics of manganites, Michigan State University, Michigan (2000).
10. M. Roy, J. F. Mitchell, P. Schiffer, J.Appl.Phys.87, 5831 (2000).
11. Gerhard jakob, Frank Martin, Stefan Friedrich, Wilhelm westburg, Markus Maier, Physica B : Condensed Matter Vol.284-288, part 2.p.1440-1441 (2000).
12. J.W.Liu, Z.Zeng, Q.Q.Zheng, and H.Q.Lin, Phys.Rev.B 60 (18), 12968 (1999).
13. Z.Zeng and M.Greenbaltt, and M.Croft, Phys.Rev.B 59, 8784 (1999).
14. J.A.M. Van Roosmalen and E.H.P, J. solid state chem.110,119 (1994).
15. L.M.Wang, Jyh-luan Wu, and Y.K.Kuo, J.Appl.Phys.102, 023915 (2007).
16. A.G.Belous O.I.V'yunov, O.Z.Yanchevskii, A.I.Tovstolytkin, and V.O.Golub, Journal Inorganic Materials, Vol.42, No.3, pp.332 - 339 (2006).

17. M. S. Kim, J. B. Yang, Q. Cai, X. D. Zhou, W. J. James, W. B. Yelon, P. E. Parris, D. Buddhikot, S. K. Malik, *Phys.Rev.B* 71, 014433 (2005).
18. J.Yang, W.H.Song, Y.Q.Ma, R.L.Zhang, B.C.Zhao, Z.G.Sheng, G.H.Zheng, J.M.Dai, and Y.P.Sun, *Phys.Rev.B* 70, 092504 (2004).
19. S.Roessler, U.K.Roessler, K.Nenkov, D.Eckert, S.M.Yusuf, K.Dorr, and K.H.Muller, *Phys.Rev.B* 70, 104417 (2004).
20. Manh-Huong Phan, The-Long Pahn, Seong-Cho Yu, Nguyen Duc Tho, and Nguyen Chau, *Journal Physica Status Solidi (b)*, Vol.241, Issue 7, p.1744 – 1747 (2004).
21. J.Przewoznik, J.Chimst, L.Kolwicz-Chodak, Z.Tarnawski, K.Krop, K.Kellner, and G.Gritzner, *Acta Physica Polonica A*, Vol.106 No.5 (2004).
22. T.Sudyoadsuk, R.Suryanarayanan, and P.Winotai, *J. Phys. : Condensed Matter* 16, 3691-3702 (2004).
23. Changjin Zhang, J.S.Kim, B.H.Kim, and Y.W.Park, *Phys.Rev.B* 70, 024505 (2005).
24. S.L.Yuan, Y.Jiang, G.Li, J.Q.Li, Y.P.Yang, X.Y.Zeng, P.Tang, and Z.Huang, *Journal Solid State Communications*, Vol.123, Issues 1-2, p.55-58 (2002).
25. Lei Zheng, Xiaojun Xu, Li Pi, and Yuheng Zhang, *Phys.Rev.B* 62, 1193-1196 (2000).
26. Li Pi, Xiaojun Xu, and Yuheng Zhang, *Phys.Rev.B* 62, 5667-5673 (2000).
27. H.L.Cai, X.S.Wu, F.Z.Wang, A Hu, J.F.Feng, *International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction*, Vol.19, issues 4, pp.329-332 (2004).
28. L.Seetha Lakshmi, K.Dorr, K.Nenkov, V.Sridharan, V.Sankara Sastry, and K.H.Muller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.290-291, p.924-927 (2005).
29. K.Y.Wang, W.H.Song, J.M.Dai, S.L.Ye, S.G.Wang, J.Fang, J.L.Chen, B.J.Gao, J.J.Du, and Y.P.Sun, *Journal of Applied Physics*, Vol.90, Issues 12, pp.6263 – 6267 (2001).
30. S.L.Yuan, X.Y.Zeng, Y.Jiang, J.Q.Li, Y.P.Yang, G.Li, and S.Z.Jin, *J.Phys.: Condens.Matter* 12, No.13, L241 – L246 (2000).

31. S.Sergeenkov, H.Bougrine, M.Ausloos, and R.Cloots, <http://xxx.lanl.gov> : arXiv:cond-mat/9901263 (1999).
32. K.Ghosh, S.B.Ogale, R.Ramesh, R.L.Greene, T.Venkatesan, K.M.Gapchup, Ravi Bathe, and S.I.Patil, *Phys.Rev.B* 59, 533-537 (1999).
33. K.Y.Wang, W.H.Song, J.M.Dai, S.L.Ye, S.G.Wang, Y.P.Sun, and J.J.Du, *Journal Physica Statuta Solidi (a)*, Vol.184, Issues 2, p.515-522 (2001).
34. M.M.Xavier,Jr., F.A.O.Cobral, J.H.de Araujo, C.Chesman, and T.Dumelow, *Phys.Rev.B* 63, 012408 (2004)
35. Li Pi, L.Zheng, and Y.Zhang , *Phys.Rev.B* 61, 8917 (2000).
35. C. Zener, *Phys. Rev.* 82, 403 (1951).
36. P.W.Anderson and H.Hasegawa, *Phys.Rev.*100, 675 (1955).
37. A.J.Millis, P.B.Littlewood, and B.I.Shraiman, *Phys.Rev.Lett.* 74, 5144 (1995).
38. A.J.Millis, P.B.Littlewood, B.I.Shraiman, and R.Mueller, *Phys.Rev.Lett.* 77, 175 (1996).
39. J.J.Hamilton, E.L.Keatly, H.L.Ju, A.K.Raychaudhuri, V.N.Smolyaninova, and R.L.Green, *Phys.Rev.B* 54, 14926 (1996).
40. A. Mored, S. Yunoki, and E. Dagotto, *science* 283,2034 (1999).
41. F.Rivadulla, M.A.Lopez-Quintela, L.E.Hueso, P.Sonde, J.Rivas, and R.D.Sanchez, *Phys.Rev.B* 62, 5678 (2000)
42. J.Lopez, O.F.de Lima, P.N.Lisboa-Filho, and F.M.Araujo-Moreira, *Phys.Rev.B* 66, 214402 (2002)
43. S. Q. Shen and Z.D. Wang, *Physc. Rev. B* 58, R 8877 (1998).
44. W. Bao, J. D. Axe, C. H. Chen, S.W. Cheong, P. Schiffeer, and M. Roy, *Physica B* 41, 418 (1998).
45. M. Hennion, F. mousa, G. Bitteau, J. Rodriguez-carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Let.* 81, 1957 (1998).
46. D. Emin and M. S. Hillery, *Phys. Rev. B* 37,4060 (1988).
47. R.Pauthenet and V.C., *J.Phys.*31 (1970).
48. S.Jin, T.Tiefel, M.McCormack, R.Fastnact, R.Ramesh, and L.Chen, *Science* 264, 413 (1994).

49. R.Mahendiran, S.K.Tiwary, A.K.Raychaudhuri, and T.V.Ramakrishnan, *Phys.Rev.B* 53, 3348 (1995).
50. L.M.Wang, Jyh-luan Wu, and Y.K.Kuo, *J.Appl.Phys.*102, 023915 (2007).
51. H.L.Cai, X.S.Wu, F.Z.Wang, A Hu, J.F.Feng, International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction, Vol.19, issues 4, pp.329-332 (2004).
52. L.Seetha Lakshmi, K.Dorr, K.Nenkov, V.Sridharan, V.Sankara Sastry, and K.H.Muller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.290-291, p.924-927 (2005).
53. K.Y.Wang, W.H.Song, J.M.Dai, S.L.Ye, S.G.Wang, J.Fang, J.L.Chen, B.J.Gao, J.J.Du, and Y.P.Sun, *Journal of Applied Physics*, Vol.90, Issues 12, pp.6263 – 6267 (2001).
54. E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* 100, 545 (1955).
55. C. W. Searle and S. T. Wang, *can. j. Phys.* 48, 2023 (1970).
56. L. Sudheendra, A.R. Raju, and C.N.R.Rao, *J.Phys.Condens.Matter* 15,895 (2003).
57. Hwang H.W, Cheong S-W, Radaelli P.G, Marezio M, and Bartlagg B, *Phys.rev.Lett.* 75, 914 (1995).
58. Rodriguez-Martinez L.M and Attfield J.P, *Phys.rev.B* 54, R15622 (1996).
59. Damay F, Martin C, and Raveau B, *J.Appl.Phys.* 82 6181 (1997).
60. Run-Wei Li, Ji-Rong Sun, Zhi-Hong Wang, Shao-Ying Zhang, and Bao-Gen Shen, *J.Phys.D: Appl. Phys.* 33 161982 (2000).
61. P.Schiffer, A.P.Ramirez, W.Bao, and S.-W.Cheong, *Phys.Rev.Lett.* 75, 3336 (1995).
62. Q.Huang, J.W.Lynn, R.W.Erwin, A.Santoro, D.C.dender, V.N.Smolyaninova, K.Ghost, and R.L.Greene, *Phys.Rev.B*, 61, 8895 (2000).
63. P.Levy, F.Parisi, G.Polla, D.vega, G.Leyva, H.Lanza, R.S.Freitas, and L.Ghiveldar, *Phys.Rev.B* 62, 6437 (2000).
64. R.S.Freitas, L.Ghivelder, L.Levy, and F.Parisi, *Phys.Rev.B*, 65, 104403 (2002).

65. A.P. Ramirez, P. Schiffer, S.-W. Cheong, C.H. Chen, W. Bao, T.T.M. Palstra, P.L. Gammel, D.J. Bisho, B. Zegarski, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3188 (1996).
66. V.N. Smolyaninova, A. Biswas, X. Zhang, K.H. Kim, Bog-Gi Kim, S.-W. Cheong, R.L. Greene, *Phys. Rev. B* **62**, R6093 (2000).
67. C. Kittel, *Quantum Theory of Solids* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987).
68. K. P. Rajeev and A. K. Raychaudhuri, *Solid State Commum.* **79**, 591 (1991).
69. L. Ghiveldar, I. Abrego Castillo, N. M. Alford, G. H. Tomka, P. C. Riedi, J. MacManus-Driscoll, A. K. M. Akhter Hossain, and L. F. Cohen, *J. Magn. Mater* **189**, 274 (1998).
70. L. Ghiveldar, R. S. Freitas, R. E. Rapp, F. A. B. Chaves, M. Gospodinov, and M. A. Gosmao, *J. Magn. and Magn. Mater* **226**, 845-846 (2001).
71. D. Varshey and N. Kaurav, *Eur. Phys. J. B* **37**, 301-309 (2004).
72. A.Urushibara, Y.Moritomo, T.Arima, A.Asamitsu, G.Kido, and Y.Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
73. K.P.Neupane, J.L.Cohn, H.Terashita, and J.J.Neumeier, *Phys.Rev.B* **74**, 144428 (2006).
74. Nobuo Furukawa and Yukitoshi Motome, *J.Phys.Soc.Jpn*, Vol.74, pp.203-207 (2005).
75. Xin Chen, Zhihong Wang, Runwei Li, Baogen Shen, Wenshan Zhan, Jirong Sun, Jinsong Chen, and Chunhua Yan, *J.appl.Phys.*, Vol.87, No.9 (2000).
76. A. Maignan, C. Martin, F. Dammy, B. Raveu and j. Hejtmanek, *Phys. Rev. B* **58**, 2758 (1998).
77. J. Hejtmanek, Z.jirak, M. marysko, C. Martin, A. maignan, M. Hervieau, and B. raveau, *Phys. Rev. B* **60**, 14057 (1999).
78. C.Martin, A.Maignan, M.Hervieu, and B.Raveau, *Phys.Rev.B* **62**, 6442 (2000).
79. R.D.Shannon, *Acta Crystallogr.Sect.A* : *Cryst.Phys.Diffr., Theor.Gen.Crystallogr.* **32**, 751 (1996)