



UNIVERSITAS INDONESIA

PENGARUH DOPAN TI TERHADAP RASIO MAGNETORESISTENSI PADA BAHAN

$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12$ )

TESIS

DHEWA EDIKRESNHA

0806420606

PROGRAM PASCASARJANA

PROGRAM STUDI ILMU MATERIAL

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

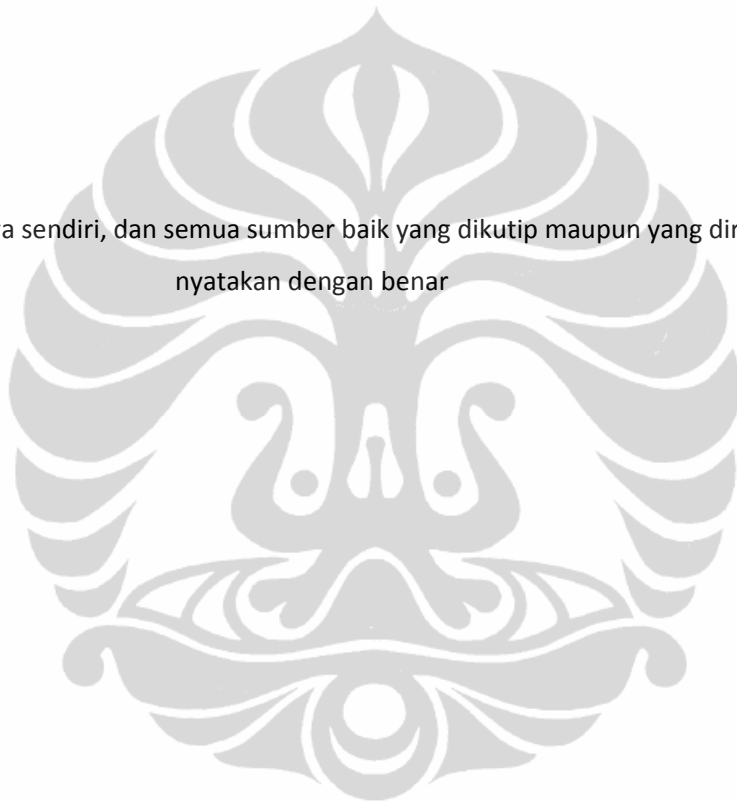
UNIVERSITAS INDONESIA

JAKARTA

JULI 2010

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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



Dhewa Edikresnha

0806420606

6 Juli 2010

## HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :  
Nama : Dhewa Edikresnha  
NPM : 0806420606  
Program Studi : Ilmu Material  
Judul Tesis : Studi Pengaruh doping Ti terhadap rasio magnetoresistensi pada bahan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12$ )

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

### DEWAN PENGUJI

Ketua Jurusan : Dr. Bambang Soegijono ( )  
Pembimbing : Dr. Budhy Kurniawan ( )  
Penguji I : Dr. Bambang Soegijono ( )  
Penguji II : Dr. Azwar Manaf, M.Met ( )  
Penguji III : Dr. Muhammad Hikam ( )

Ditetapkan di : Jakarta

Tanggal : 12 Juli 2010

## KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kehadirat Allah subhanahu wa ta'ala, karena atas ijin-Nyalah tesis ini dapat saya buat. Shalawat serta salam kita haturkan kejunjungan umat Nabi Muhammad shalallahu 'alaihi wa sallam. Penulisan tesis ini dimaksudkan sebagai bagian dari persyaratan tugas akhir dalam masa kuliah program magister Ilmu Material di MIPA UI. Terlebih itu, penelitian ini juga menyadarkan penulis atas begitu banyak dan besarnya ciptaan Allah subhanahu wa ta'ala di dunia ini yang belum terungkap. Semoga dengan penulisan tesis ini penulis akan semakin giat menggali segala ilmu pengetahuan sehingga manfaatnya bisa dirasakan oleh umat di dunia. Sebelumnya penulis juga mengucapkan terimakasih yang amat besar kepada berbagai pihak yang telah mendorong penulis untuk dapat menyelesaikan tesis ini. Oleh karena itu saya mengucapkan terima kasih kepada :

- 1) Dr. Bambang Soegijono selaku Ketua Program Studi Ilmu Material dan sebagai penguji I.
- 2) Dr. Budhy Kurniawan selaku dosen pembimbing tesis ini.
- 3) Dr. Azwar Manaf, M.Met selaku penguji II.
- 4) Dr. Muhammad Hikam selaku penguji III.
- 5) Seluruh staf pengajar di lingkungan program studi Ilmu Material UI.
- 6) Seluruh rekan-rekan kuliah yang telah banyak membantu dan berbagi informasi.
- 7) Kedua orang tua yang telah menjadi motivator dan memberikan dorongan moral.

Akhir kata penulis berharap Allah subhanahu wa ta'ala berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu sains.

Jakarta, 6 Juli 2010

Penulis



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

---

---

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

Nama : Dhewa Edikresnha

NPM : 0806420606

Program Studi : Ilmu Material

Departemen : Fisika

Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Jenis Karya : Tesis

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

“Studi Pengaruh doping Ti terhadap rasio magnetoresistensi pada bahan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12$ )”

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan 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 : Depok

Pada Tanggal : 12 Juli 2010

Yang menyatakan

(Dhewa Edikresnha)

## ABSTRAK

Nama : Dhewa Edikresnha  
Program Studi : Ilmu Material  
Judul : STUDI PENGARUH DOPAN Ti TERHADAP RASIO MAGNETORESISTENSI  
PADA BAHAN  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12$ )

Penelitian ini membahas tentang pengaruh dopan Ti ke dalam Mn pada system LCMO, persisnya adalah  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x=0,04; 0,06; 0,08; 0,10; \text{ dan } 0,12$ ). Sintesis bahan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  menggunakan metode pencampuran mekanik dari oksida-oksida penyusun  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , dan  $\text{TiO}_2$ . Campuran ini digerus dengan *High energy Milling* selama 25 jam lalu dikalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 5 jam kemudian dilakukan proses pemanasan  $1200^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Telah dilakukan karakterisasi XRD setelah proses *milling*, kalsinasi, dan pemanasan akhir. Dari grafik XRD, fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  berhasil dibentuk setelah proses *sintering*. Selain karakterisasi XRD, dilakukan juga karakterisasi SEM untuk melihat struktur permukaan dari sampel dan ditemukan, dengan perbesaran 2500x, bahwa ukuran partikel terkecil didapatkan pada komposisi  $x = 0,10$ . Karakterisasi EDAX telah dilakukan untuk mengkonfirmasi komposisi sampel. Pada penambahan konsentrasi Ti secara umum memperlihatkan kenaikan pada parameter kisi (a,b,c), dan volumenya. Rasio magnetoresistensi sampel meningkat hingga komposisi  $x = 0,10$  lalu kemudian menurun. Hasil ini mendekati penelitian sebelumnya yang menyimpulkan bahwa rasio Magnetoresistensi terbesar didapat pada  $x = 0,07$ .

Kata kunci : perovskite, komposisi, magnetoresistance, sintering, struktur kristal

## ABSTRACT

Name : Dhewa Edikresnha  
Study Program : Material Science  
Title : Study of Ti doping on the magnetoresistance ratio of  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12$ )

This research is aiming at studying the influence of Ti doping into Mn on  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x=0,04; 0,06 ; 0,08 ; 0,10; \text{ and } 0,12$ ). The synthesis of the sample was based on  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$  elements. The elements were mixed with High energy milling for 25 hours and then calcined at  $400^\circ\text{C}$  for 5 hours. These materials were sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 12 hours. The identification phase conducted by X-ray diffraction was done after every phase of the sample preparation. From the graph, it can be concluded that  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  phase can be formed after the sintering process although there still consists double phases on almost all samples except  $x = 0,10$ . Grain morphology identification with SEM characterization of  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  has shown that  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_3$  has the smallest grain particle. EDAX characterization was done on one sample to check whether the composition really meet the criteria. The added concentration of Ti generally increased the lattice parameter as well as the volume. The magneto resistance ratio increased as the composition increased up to  $x = 0,10$  and then above that the magneto resistance ratio started to decrease. This result comes near to the previous experiment that the largest magneto resistance ratio was achieved at  $x = 0,07$ .

Keywords: perovskite, composition, magnetoresistance, sintering, crystal structure

## DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS .....	i
LEMBAR PENGESAHAN .....	ii
KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH .....	.iii
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	iv
ABSTRAK .....	v
ABSTRACT .....	vi
DAFTAR ISI .....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	x
DAFTAR TABEL.....	xiii
<b>BAB 1 PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan.....	3
1.4 Sistematika Penulisan .....	3
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>5</b>
2.1 Magnetoresistensi .....	5
2.2 Paduan $A_{1-x}B_xMnO_3$ .....	7
2.3 Efek Doping Unsur Lain pada Mn-site Terhadap Nilai Magnetoresistensi $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ .....	9
2.4 Resistivitas.....	14
2.5 Teori <i>Double Exchange Interaction</i> .....	16
<b>BAB. 3 METODE PENELITIAN .....</b>	<b>19</b>
3.1 Metode Penelitian .....	19
3.2 Persiapan sampel .....	19

3.3 Proses Penggerusan ( <i>milling</i> ) $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{33}$ .....	21
3.4 Kalsinasi .....	22
3.5 Proses <i>Sintering</i> .....	23
3.6 Karakterisasi XRD .....	24
3.6.1 Spesifikasi Alat .....	24
3.6.2 Persiapan Pengukuran .....	28
3.6.3 Spesifikasi Pengukuran .....	26
3.6.4 Prosedur Pelaksanaan .....	29
3.7 Karakterisasi Giant Magnetoresistensi Dengan Four Point Probe .....	31
3.8 Karakterisasi SEM-EDS .....	35
3.8.2 Spesifikasi Pengukuran .....	36
3.8.3 Prosedur Pelaksanaan .....	34
<b>BAB.4 HASIL DAN PEMBAHASAN</b> .....	<b>38</b>
4.1 Karakterisasi XRD bahan dasar .....	38
4.1.1 $\text{La}_2\text{O}_3$ .....	38
4.1.2 $\text{CaCO}_3$ .....	39
4.1.3 $\text{MnO}_2$ .....	40
4.1.4 $\text{TiO}_2$ .....	42
4.2 Karakterisasi XRD dan Analisa GSAS .....	43
4.2.1 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,04$ ) .....	44
4.2.2 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,06$ ) .....	46
4.2.3 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,08$ ) .....	47
4.2.4 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,10$ ) .....	49
4.2.5 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,12$ ) .....	51
4.2.6 Perbandingan Pola XRD Pada Tiap Komposisi .....	53
4.3 Hasil Pengamatan Morfologi Permukaan Sampel dengan SEM ...	54
4.4 Hasil Analisis Unsur dengan EDS .....	56
4.4.1 Bahan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,04$ ) .....	56
4.4.2 Bahan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,06$ ) .....	57
4.4.3 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,08$ ) .....	58
4.4.4 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,10$ ) .....	60

4.4.5 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,12$ ).....	61
4.5 Hasil Pengujian Rasio Magnetoresistansi Menggunakan .....	62
4.6 Analisa dan Diskusi.....	71
<b>BAB.5 KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>77</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>79</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>82</b>



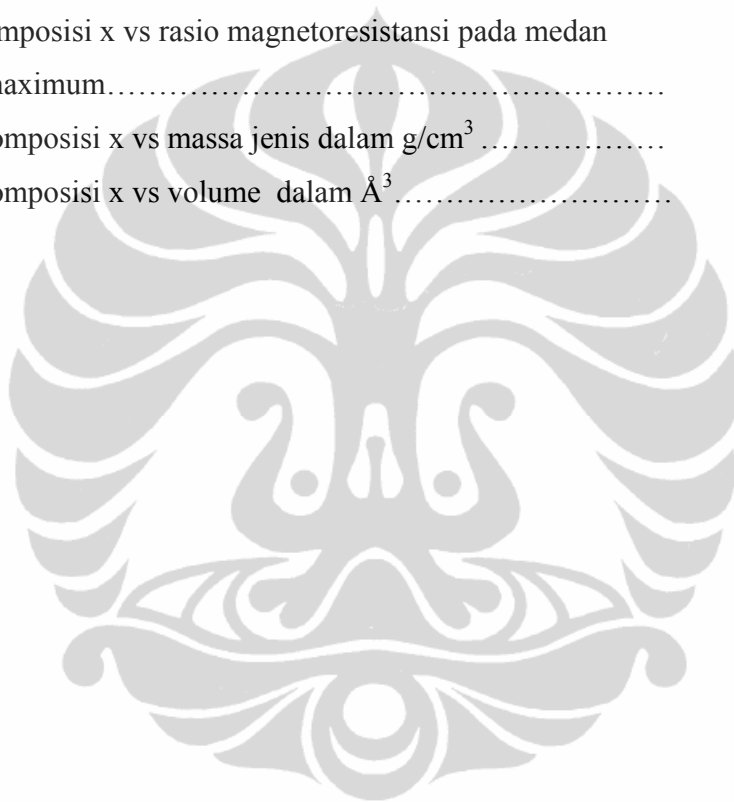
## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 (a) Kurva magnetoresistensi (Fe/Cr/Fe) trilayers pada suhu kamar (b) Kurva magnetoresistensi (Fe/Cr) multiyers pada 4,2 K.....	6
Gambar 2.2 Model struktur elektronik dan dua lapisan <i>ferromagnetic</i> yang diapit oleh lapisan antiferromagnet.....	6
Gambar 2.3 Kedua gambar menunjukkan resolusi atomic dari superlattice yang digunakan. Untuk menumbuhkan lapisan multilayer yang baik tidak boleh ada <i>mismatch</i> antara kedua lapisan logam.....	7
Gambar 2.4 Struktur Kristal Perovskite.....	.8
Gambar 2.5 Pola XRD untuk sampel Yi Hua Dkk.....	11
Gambar 2.6 Resistivitas $r$ untuk $x = 0,055$ vs medan magnet $H$ pada suhu 120 K.....	.12
Gambar 2.7 Pola XRD kristal $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ .....	14
Gambar 2.8 Hubungan suhu dan resistivitas pada (a)Sampel dengan pemanasan $700^\circ\text{C}$ dan (b) Sampel dengan pemanasan $1400^\circ\text{C}$ .....	14
Gambar 2.9 Contoh skema perjalanan arus pada sampel GMR.....	16
Gambar 3.1 Vial dari VBM dan bahan dasar siap dimilling.....	22
Gambar 3.2 Furnace untuk kalsinasi.....	22
Gambar 3.3 Alat pencetak pellet.....	23
Gambar 3.4 Alat furnace Carbolite.....	24
Gambar 3.5 Peralatan XRD.....	28
Gambar 3.6 Skema GMR.....	31
Gambar 3.7 Kotak dialog pengukuran GMR.....	32
Gambar 3.8 Eksperimen set up untuk Giant Magnetoresistance.....	.34
Gambar 3.9 Tempat meletakkan sampel untuk FPP.....	35
Gambar 3.10 Peralatan SEM-EDS.....	.36
Gambar 3.11 Alur Penelitian.....	.37
Gambar 4.1 Pola difraksi sinar-x bahan dasar $\text{La}_2\text{O}_3$ .....	.38
Gambar 4.2 Pola difraksi sinar-x bahan dasar $\text{CaCO}_3$ .....	39

Gambar 4.3 Pola difraksi sinar-x bahan dasar MnO <sub>2</sub> .....	41
Gambar 4.4 Pola difraksi sinar-x bahan dasar TiO <sub>2</sub> .....	42
Gambar 4.5 Pola umum XRD setelah tiap proses.....	43
Gambar 4.6: Pola XRD pada sampel x =0,04 .....	44
Gambar 4.7: Hasil refinement pada sampel x =0.04 dengan menggunakan GSAS .....	.45
Gambar 4.8: Pola XRD pada sampel x =0.06 .....	.46
Gambar 4.9: Hasil refinement pada sampel x =0.06 dengan menggunakan GSAS .....	47
Gambar 4.10: Pola XRD pada sampel x =0.08 .....	48
Gambar 4.11: Hasil refinement pada sampel x =0.08 dengan menggunakan GSAS .....	49
Gambar 4.12: Pola XRD pada sampel x =0.10 .....	50
Gambar 4.13: Hasil refinement pada sampel x =0.10 dengan menggunakan GSAS .....	50
Gambar 4.14: Pola XRD pada sampel x =0.12 .....	51
Gambar 4.15: Hasil refinement pada sampel x =0.12 dengan menggunakan GSAS .....	52
Gambar 4.16: Pola difraksi sinar-x gabungan berdasarkan komposisi x.....	53
Gambar 4.17: Sampel (a)x = 0.04 (b)x = 0.06 (c)x=0.08 (d)x=0.10 (e)x=0.12 untuk perbesaran 2500x.....	54
Gambar 4.18: Hasil analisis pada x = 0.04 dengan menggunakan EDS .....	.56
Gambar 4.19: Hasil analisis pada x = 0.06 dengan menggunakan EDS.....	57
Gambar 4.20: Hasil analisis pada x = 0.08 dengan menggunakan EDS.....	59
Gambar 4.21: Hasil analisis pada x = 0.10 dengan menggunakan EDS .....	60
Gambar 4.22: Hasil analisis pada x = 0.12 dengan menggunakan EDS .....	61
Gambar 4.23: Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk x =0,04.....	63
Gambar 4.24: Medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho-\rho_0$ ) untuk x = 0,04...	63
Gambar 4.25: Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada x = 0.04.....	64
Gambar 4.26 Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk x =0,06.....	64
Gambar 4.27 Grafik medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho- \rho_0$ ) untuk x =0,06	65
Gambar 4.28 Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada x = 0.06.....	65
Gambar 4.29 Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk x =0,08.....	66
Gambar 4.30 Grafik medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho- \rho_0$ ) untuk x =0,08	66
Gambar 4.31 Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada x = 0.08.....	67
Gambar 4.32 Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk x =0,10.....	67
Gambar 4.33 Grafik medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho- \rho_0$ ) untuk x =0,10	68



Gambar 4.34 Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada $x = 0.10$ .....	68
Gambar 4.35 Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk $x = 0,12$ .....	69
Gambar 4.36 Grafik medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho - \rho_0$ ) untuk $x = 0,12$	69
Gambar 4.37 Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada $x = 0.12$ .....	70
Gambar 4.38 Gabungan hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada dengan berbagai variasi nilai x.....	70
Gambar 4.39: Nilai resistivitas $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ pada medan magnet $H = 0$	71
Gambar 4.40 Grafik komposisi x vs rasio magnetoresistansi pada medan magnet maximum.....	73
Gambar 4.41: Grafik komposisi x vs massa jenis dalam $\text{g/cm}^3$ .....	75
Gambar 4.42: Grafik komposisi x vs volume dalam $\text{\AA}^3$ .....	75



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Properti bahan dasar.....	9
Tabel 3.1 Bahan dasar penelitian.....	19
Tabel 3.2 Total massa bahan dasar penelitian.....	21
Tabel 3.3 Spesifikasi XRD BATAN.....	24
Tabel 4.1: Sifat-sifat fisika dari $\text{La}_2\text{O}_3$ .....	39
Tabel 4.2: Sifat-sifat fisika dari $\text{CaCO}_3$ .....	40
Tabel 4.3: Sifat-sifat fisika dari $\text{MnO}_2$ .....	41
Tabel 4.4: Sifat-sifat fisika dari $\text{TiO}_2$ .....	42
Tabel 4.5 Data input untuk refinement GSAS.....	45
Tabel 4.6 Daftar parameter kisi dari tiap komposisi x.....	52
Tabel 4.7: Hasil pengukuran diameter partikel pada Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ .....	55
Tabel 4.8: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$ .....	56
Tabel 4.9: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$ tanpa pengotor.....	57
Tabel 4.10: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ .....	58
Tabel 4.11: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ tanpa pengotor.....	58
Tabel 4.12: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ .....	59
Tabel 4.13: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ tanpa pengotor.....	60
Tabel 4.14: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ .....	60
Tabel 4.15: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ tanpa Pengotor.....	61
Tabel 4.16: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$ .....	62
Tabel 4.17: Hasil Persentase Unsur Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$ tanpa Pengotor.....	62



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

**Magneto resistansi** (*Magneto resistance*) adalah salah satu sifat material yang nilai hambatan listriknya berubah ketika diberikan medan magnet eksternal. Magneto resistansi telah menjadi salah satu perhatian di ilmu material sejak ditemukan pertama kali pada tahun 1856 oleh William Thomson. Pada saat itu Thomson berhasil menurunkan hambatan (*resistance*) hingga mencapai 5%. Penemuan ini disebut dengan *Ordinary Magneto resistance* (OMR) yang dijelaskan dengan menggunakan teori fisika klasik yakni hubungan medan magnet, arus listrik, dan gaya Lorentz menggunakan kaidah tangan kiri Fleming (*Fleming's left hand rule*). [1]

Pada tahun 1988, by Peter Grünberg dari Jülich Research Centre, Jerman, berhasil menemukan *Giant Magneto resistance* (GMR), yakni penurunan nilai hambatan hingga 80% menggunakan lapisan Fe/Cr/Fe. Albert Fert dari University of Paris-Sud, Prancis, di masa yang sama berhasil menemukan GMR pada multiyer Fe/Cr serta menjelaskan mekanisme GMR yang sangat berbeda dengan *Ordinary Magneto resistance*. Penemuan GMR telah melahirkan cabang ilmu fisika material *spintronics* (atau terkadang disebut *magneto electronics*), yakni eksplorasi serta hubungan spin elektron dan momen magnet yang dihasilkan. Peter Grünberg dan Albert Fert mendapatkan nobel tahun 2007 atas kontribusi mereka terhadap cabang ilmu *spintronics*. [3]

Berbagai penelitian terhadap material yang dapat menghasilkan efek GMR ini terus berkembang pesat dengan tren penelitian tertuju pada material mineral tanah jarang. Hal ini didasari dari berbagai jurnal yang mengindikasikan bahwa rekayasa material dari mineral tanah jarang yang mampu mencapai efek GMR hingga 85%. Pada dewasa ini, terdapat banyak penelitian mengenai mineral dengan komposisi  $A_{1-x}B_xMnO_3$  dengan A merupakan material *Triple Ionized Atom* (*rare earth element* atau elemen tanah jarang La, Nd, atau Pr) dan B merupakan material *Double Ionized Atom* (*rare earth alkaline* atau alkalin tanah jarang Ca atau Sr). Mineral  $A_{1-x}B_xMnO_3$  dikatakan memiliki sifat *Colossal Magneto resistance* (CMR), yakni perubahan drastis hambatan listrik ketika ada medan magnet eksternal. Komposisi ini juga

disebut sebagai material perovskite manganat tanah jarang (perovskite manganite compounds). Sifat CMR dari mineral ini mempunyai beberapa aplikasi seperti untuk *magnetic sensor*, penggunaan memori (*memory application*) dan juga penyimpanan data (*data storage*). [4]

Sebelum marak digunakan material *double ionized atom*, Damay (2000) melaporkan bahwa rasio MR yang diperoleh dari  $\text{LaMnO}_3$  hanya sebesar 0,8-1% [30]. Penelitian Gross dkk. menggunakan sampel  $\text{RMnO}_3$  (R = La, Ca, dan Sr) telah menghasilkan efek *Giant Magnetoresistance* sebesar 16-18%.

Gross dkk kemudian melanjutkan penelitian dengan mendoping Ca ke dalam matriks  $\text{LaMnO}_3$  yang kemudian fasa baru  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LCMO). Dari penelitian ini didapatkan bahwa penambahan dopan Ca ke dalam matriks ini dapat meningkatkan rasio magnetoresistansi hingga 3-4 kali lebih besar dengan komposisi terbesar pada  $x = 0.33$  yaitu sebesar 18-20% [12]. Penelitian lain dilakukan oleh Sahana dkk dengan menambahkan dopan Ti kedalam  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  juga dapat meningkatkan rasio magnetoresistansi hingga 2 kali lebih besar yaitu 38% ( $x=0$ ) menjadi 75% ( $x = 0.07$ ). [26]

Penelitian ini menindaklanjuti penelitian sebelumnya oleh Jazuli (2007) yang menganalisa pengaruh waktu *milling* terhadap magnetoresistansi pada  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.93}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_3$  yang berdasarkan pada hasil penelitian Gross dkk dan Sahana dkk. Jazuli menyatakan bahwa resistivitas  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.93}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_3$  akan semakin menurun dengan bertambahnya waktu *milling*. Setelah dilakukan *milling* selama 25 jam, maka diperoleh rasio magnetoresistansi mencapai 44.6% [4]. Dengan langkah eksperimen yang hampir sama, tesis ini akan menyelidiki pengaruh dopan Ti terhadap resistivitas sampel pada  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  untuk beberapa nilai x (rasio molaritas).

Pengaruh dopan Ti pada  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  telah diselidiki oleh Yi Lua Hiu dkk (2003) dengan solid gel method. Pada penelitian ini dikemukakan bahwa pada  $x = 5.5\%$ , Magnetoresistivitas dapat mencapai 500% pada medan magnet 10kOe dan pada suhu 120 K yang merupakan 25 kali lipat LCMO yang tidak disisipi atom Ti ( $x = 0$ ). [20]

Pada penelitian ini diharapkan dapat dicapai nilai dopan Ti yang optimal untuk memberikan rasio magnetoresistivitas yang besar pada suhu kamar sehingga bisa diaplikasikan lebih lanjut.

## 1.2 Perumusan Masalah

Pada kesempatan ini akan dilakukan penelitian bahan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dengan nilai rasio molaritas  $x$  yang berbeda-beda yakni  $x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$  dan  $0,12$ . Secara umum perumusan masalahnya dapat diuraikan sebagai berikut:

- Proses pembuatan sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dari bahan dasar  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , dan  $\text{TiO}_2$ .
- Bagaimana struktur kristal dari bahan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dengan menggunakan difraksi sinar  $x$ , struktur mikro dengan menggunakan SEM, komposisi unsur bahan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dengan menggunakan EDS
- Bagaimana pengaruh variasi dopan Ti terhadap rasio magnetoresistansi pada bahan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  pada suhu ruang.

## 1.3 Tujuan

Berdasarkan uraian permasalahan diatas maka tujuan penelitian ini adalah:

- Untuk memahami proses pembuatan sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dari bahan dasar  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , dan  $\text{TiO}_2$ .
- Untuk mempelajari struktur kristal dari bahan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dengan menggunakan difraksi sinar  $x$ , struktur mikro dengan menggunakan SEM, komposisi unsur bahan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dengan menggunakan EDS
- Untuk mempelajari pengaruh variasi dopan Ti terhadap rasio magnetoresistansi pada bahan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  pada suhu ruang.

## 1.4 Sistematika Penulisan

Tesis ini terdiri atas:

Bab I Pendahuluan

Bab ini menjelaskan tentang latar belakang, pembatasan masalah, tujuan, metodologi penelitian dan sistematika penulisan.

## Bab II Tinjauan Pustaka

Bab ini menjelaskan tentang struktur kristal secara umum, XRD, teori bahan manganat perovskite serta penelitian-penelitian yang berkaitan dengan magnetoresistance.

## Bab III Metode Penelitian

Bab ini menjelaskan tentang metode yang digunakan dalam penelitian untuk membuat bahan perovskite manganat  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  serta langkah-langkah karakterisasi bahan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dengan XRD dan pengukuran magnetoresistansi (FPP)

## Bab IV Hasil dan Pembahasan

Bab ini menjelaskan hasil pengujian dengan XRD terhadap setiap proses pada eksperimen yaitu karakterisasi bahan dasar, *milling*, kalsinasi, *sintering* sampai didapat fasa tunggal, beserta analisis dari setiap data. Selain karakterisasi XRD, disini juga akan dibahas mengenai karakterisasi *Four Point Probe* (alat untuk mengukur *Giant magnetoresistance*) pada sampel.

## Bab V Kesimpulan dan Saran

Bab ini merupakan intisari dari seluruh kegiatan penelitian yang berdasarkan pada tujuan yang akan dicapai.

## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Magnetoresistensi

Magnetoresistensi adalah sifat yang berhubungan dengan hambatan listrik ketika sebuah material diberikan medan magnet eksternal. Hal ini ditemukan pertama kali oleh William Thomson pada tahun 1856 tetapi besar perubahan hambatan yang diperolehnya kurang dari 5%. Ini disebut Ordinary magnetoresistance dan penjelasannya menggunakan teori fisika klasik yakni, gaya Lorentz.[1]

GMR adalah efek magnetoresistensi yang muncul akibat medan magnet eksternal diantara lapisan tipis ferromagnetik dengan nonmagnetik yang disusun secara berselang – selang dan ini dapat dijelaskan dengan mekanika kuantum.. Efek magnetoresistensi pada suatu material memberikan penurunan hambatan listrik sebesar 10-80% dalam medan magnet eksternal. Sifat magnetoresistensi sendiri terdiri dari dua jenis, yakni positif dan negatif magnetoresistensi. Karakter magnetoresistensi positif adalah resistivitas bahan semakin meningkat ketika diberi medan magnet luar sedangkan pada magnetoresistensi negative adalah resistivitas bahan menurun ketika diberikan medan magnet luar.[1]

Secara umum, besar rasio magnetoresistensi dinyatakan sebagai: [1]

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \% [1]$$

**Equation 1: Rasio Magnetoresistensi[1]**

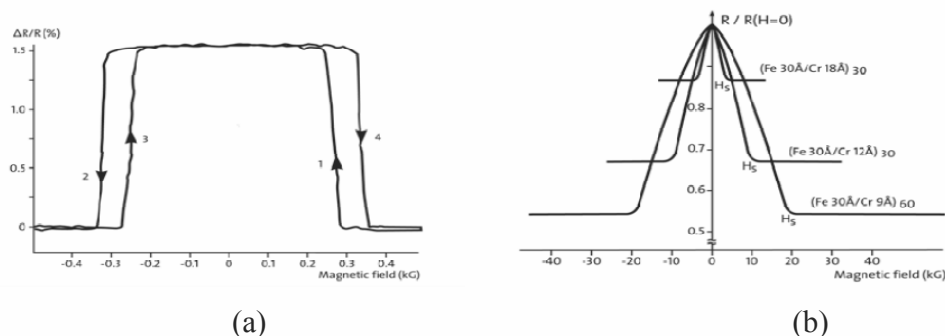
Dengan:

$\rho(H)$  adalah resistivitas pada saat diberikan medan magnet sebesar  $H$  dan

$\rho(0)$  adalah resistivitas tanpa adanya medan magnet eksternal.

Sifat magnetoresistensi yang diteliti oleh Grunberg dan Fert [3] merupakan contoh magnetoresistensi negative melalui penelitian menggunakan tiga lapis Fe-Cr-Fe trilayers. Grunberg dan Fert meraih nobel fisika pada 2007 atas kontribusinya dalam penemuan dan pengembangan *spintronics* Grafik hasil penelitian mereka ditunjukkan oleh gambar di 2.1.

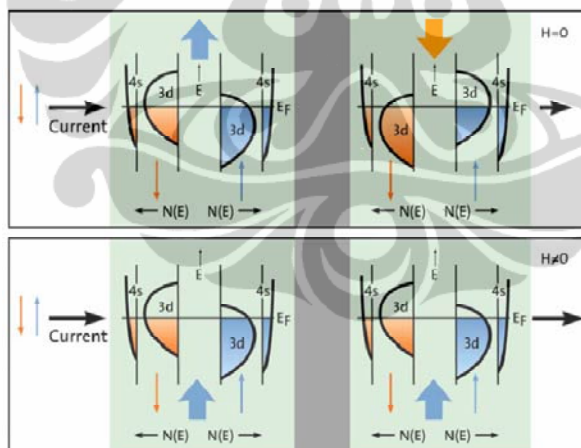




**Gambar 2.1 : (a) Kurva magnetoresistensi (Fe/Cr/Fe) trilayers pada suhu kamar dan (b) Kurva magnetoresistensi (Fe/Cr) multiyers pada 4,2 K.[3]**

Grafik (a) merupakan hasil penelitian dari Grunberg sedangkan grafik (b) merupakan hasil penelitian Fert. Grafik (b) menunjukkan perubahan magnetoresistansi yang lebih drastis karena menggunakan *multilayers* pada suhu kamar dan dilakukan pada suhu 4.2 K sedangkan grafik (a) hanya menggunakan *trilayers*. [3]

Nilai hambatan Giant Magnetoresistance (GMR) dapat dijelaskan melalui gambar 2.2 dibawah

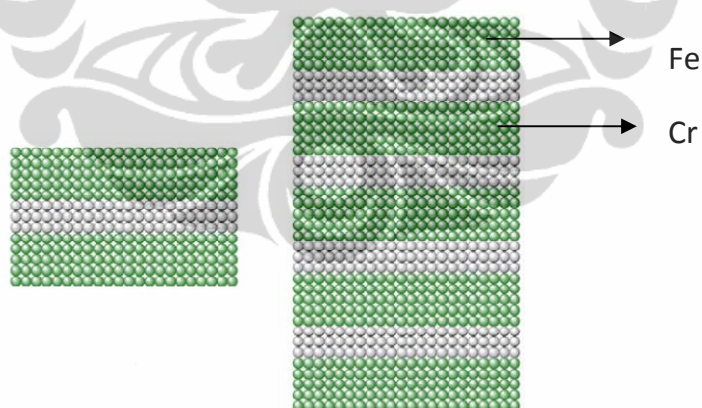


**Gambar 2.2 : model struktur elektronik dan dua lapisan ferromagnetic yang diapit oleh lapisan anti ferromagnet Gambar yang paling atas menunjukkan kasus saat tidak ada medan magnet, sedangkan gambar dibawahnya pada saat ada medan magnet.[3]**

Pada gambar yang paling atas, tanpa adanya medan magnet, arah magnetisasi lapisan ferromagnetic yang berdekatan saling bertolak belakang dengan lapisan antiferromagnet diantaranya. Ketika diberikan medan magnet maka arah magnetisasi akan menjadi parallel. Nilai hambatan listrik akan lebih kecil pada saat diberikan medan magnet pada gambar 2.2 yang bawah karena berkurangnya hamburan electron.

Sifat magnetoresistansi dapat dipahami dari gambar 2.2 diatas. Tanpa adanya medan magnet eksternal, arah magnetisasi kedua lapisan FM akan berlawanan sedangkan dengan adanya medan magnet eksternal, kedua lapisan FM mengalami arah magnetisasi yang searah sehingga mengurangi hamburan elektron yang kemudian mengurangi hambatan listrik pada bahan *superlattice* tersebut.

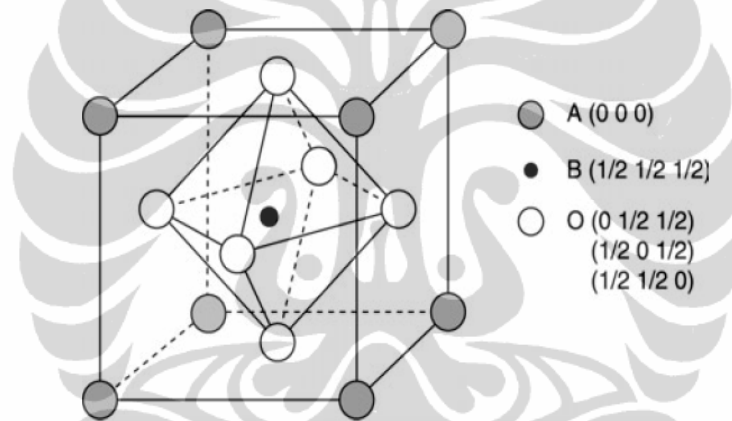
*Superlattice* adalah lapisan multilayer yang tersusun atas dua logam dan harus memiliki struktur Kristal yang hampir sama. Pada eksperimen yang dilakukan oleh Grunberg dan Fert digunakan logam besi (Fe) dan Chrom (Cr) karena memiliki struktur Kristal yang sama (Body centre cubic) dan parameter kisi yang sama. Gambar 2.3 menunjukkan ilustrasi *superlattice* yang menunjukkan lapisan yang memisahkan kedua logam harus kecil agar multilayer yang tumbuh memiliki sifat interface yang baik.[3]



**Gambar 2.3 : Gambar resolusi atomic dari superlattice yang digunakan. Untuk menumbuhkan lapisan multilayer yang baik tidak boleh ada *mismatch* antara kedua lapisan logam.[3]**

## 2.2 Paduan $A_{1-x}B_xMnO_3$

Paduan  $A_{1-x}B_xMnO_3$  yang dimaksud disini terdiri dari paduan dengan A adalah *triple ionized atom* (La, Nd, atau Pr) dan B merupakan *double ionized atom* (Ca atau Sr). Paduan ini banyak diteliti karena memiliki sifat magnetoresistensi dan dimanfaatkan di berbagai aplikasi elektronik seperti *data storage*, *magnetic head*, atau *magnetic sensor*. Mangan terpilih sebagai ion magnetic karena pada  $LaMnO_3$  mangan menunjukkan gejala ferromagnetik pada suhu rendah. Sifat magnetik pada  $LaMnO_3$  terletak pada atom Mn karena pada atom Mn ini terjadi *double exchange interaction* atau perubahan valensi ion antara  $Mn^{3+}$  dan  $Mn^{4+}$  sehingga mempengaruhi struktur magnetic atom Mn pada  $LaMnO_3$ . Paduan ini juga disebut sebagai *perovskite-like* karena memiliki struktur mirip dengan *perovskite* ( $CaTiO_3$ ).



**Gambar 2.4 : Struktur Kristal Perovskite[2]**

Menurut Goldschmidt[4], kestabilan struktur perovskite ini ditentukan oleh faktor toleransi sebagai berikut:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{(r_{Mn} + r_O)\sqrt{2}}$$

Equation 2: Persamaan faktor toleransi[4]

dimana  $r_A$  adalah jari-jari ion A,  $r_O$  adalah jari-jari ion  $O^{2-}$  dan  $r_{Mn}$  adalah jari-jari rata-rata ion  $Mn^{3+}$  dan  $Mn^{4+}$ . Jonker dan Van Santen [7] menghitung harga t dengan jari-jari Goldschmidt adalah  $0,85 < t < 0,96$ .

Untuk bahan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ini diharapkan atom Ca dan La menempati posisi yang sama. Radius atom La hampir sama dengan radius atom Ca, yakni 187 pm (La) [30] dan 197 pm (Ca) [31]. Hal yang sama berlaku untuk atom Mangan dan Titanium dimana radius Mangan 127 pm [32] sedangkan radius Titanium 147 pm [33].

R.M Kusters et al menemukan gejala *Giant Magnetoresistance* pada  $\text{Nd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$  di sekitar suhu transisi ferromagnetik bahan ini pada tahun 1989. K.Chahara et al [6] dan R. Von Helmolt [5] mendapatkan harga magnetoresistansi lebih dari 50% pada lapisan tipis  $\text{La}_{0,72}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_z$  pada 1993.

Penambahan spacer berupa Ca terbukti mampu meningkatkan rasio magnetoresistansi menurut beberapa penelitian, diantaranya oleh Beletsev et al (2005) [8]. Spacer lainnya dapat berupa Barium (Laiho et al, 2005) [9] atau Sr (Grundy et al., 2004) [10]. Hal ini dimungkinkan terjadi karena ukuran atom Ca, Ba, dan Sr hampir sama dengan ukuran atom La sehingga memungkinkan proses doping dan mengubah sifat listrik, sifat magnetic dan struktur pada  $\text{LaMnO}_3$ . [11]

Menurut Gross dkk (2000), penambahan dopan Ca ke dalam matriks  $\text{LaMnO}_3$  dapat meningkatkan rasio magnetoresistansi hingga 3-4 x  $\text{LaMnO}_3$  murni. Komposisi paling besar dicapai pada posisi  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  yakni sebesar 18-20%. Komposisi ini sangat menarik untuk diteliti lebih lanjut dan karena itu dijadikan sebagai bahan utama dasar pada penelitian ini dengan ditambahkan sedikit variasi dopan Ti untuk menempati Mn. [12]

Karakter bahan dasar yang dipakai untuk penelitian ini adalah:

**Tabel 2.1: Properti bahan dasar**

Properti	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{MnO}_2$	$\text{TiO}_2$
Titik leleh	2315°C (2590 K)	825 °C (calcite) 1339°C (aragonite)	535°C decomposed	1843 °C
Titik didih	4200°C (4500 K)	decomposed	-	2972 °C

### 2.3 Efek Doping Unsur Lain pada Mn-site Terhadap Nilai Magnetoresistansi $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Beberapa penelitian terdahulu seperti yang dilakukan oleh, Blasco et al (2004), Kutty (2000), Philip et al (2002), Young sun et al (1999), Ahn et al (1997) Yi Hua et al (2003) telah memberikan sebagian jawaban mengenai efek doping unsur lain pada  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  atau disingkat LCMO.

Blasco et al memasukkan unsur Mg kedalam LCMO sehingga menghasilkan paduan  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  dengan variasi nilai  $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  dan menemukan bahwa untuk sampel  $x \leq 0,3$  memiliki fase tunggal sedangkan untuk  $x = 0,4$  dan  $x = 0,5$  terdapat dua fase (orthorombik dan rhombohedral). Dia membuktikan bahwa Mg tidak mensubstitusi La melainkan Mn.[13]

Kutty et al meneliti sifat transport listrik dan magnetoresistensi pada  $\text{LaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3+\delta}$  dan menyimpulkan bahwa substitusi ion diamagnetic M (Li, Mg, Ti) pada Mn mengurangi nilai resistivitasnya dari  $368 \Omega\text{cm}$  menjadi sekitar  $10 \Omega\text{cm}$  pada suhu ruang. Kutty juga menemukan bahwa sample dengan tambahan Mg  $x = 0,2$  menunjukkan koefisien magnetoresistensi negative yang besar pada medan magnet 1 T. Rasio magnetoresistensi meningkat seiring dengan meningkatnya rasio molaritas x (antara  $x = 0,05$  hingga  $0,2$ ). Menurut kutty, hal ini terjadi karena adanya reduksi interaksi antar tetangga dari ion Mn dan menurunnya momen efektif magnet. [14]

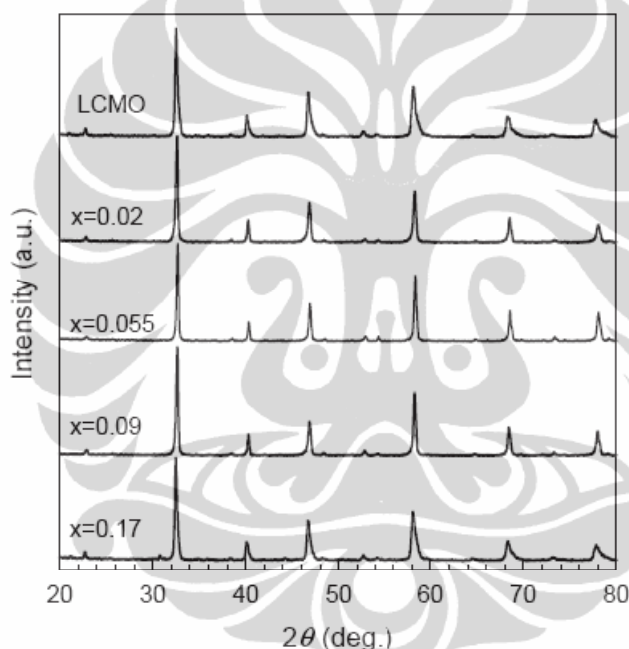
Philip et al (2002) mensintesis  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+\delta}$  dengan metode *wet chemical* dan menemukan bahwa dengan meningkatnya nilai x didapatkan resistivitas yang lebih rendah (ketika dibandingkan antara  $x = 0,2$  dan  $x = 0,05$ ). Resistivitas menurun dengan meningkatnya temperature untuk kedua komposisi x.[15]

Young Sun et al (1999) melakukan riset mengenai efek *doping* atom Galium terhadap *colossal magnetoresistance* dari  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  sehingga membentuk fase tunggal  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  untuk nilai  $x = 0,0; 0,02; 0,05; 0,1$ . Young Sun menemukan bahwa *Curie temperature* dan temperatur untuk transisi metal-insulator menurun seiring dengan meningkatnya rasio molaritas x. Dalam penelitian ini Young Sun menemukan fakta bahwa antara  $x = 0,00$  sampai  $x = 0,10$  menyebabkan peningkatan nilai resistivitas.[16]

Dalam berbagai penelitian sebelumnya muncul ada pendapat bahwa efek *Colossal Magnetoresistance* (CMR) disebabkan oleh *double exchange interaction* antara  $\text{Mn}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{4+}$ . Lalu Millis et al(1995) [17] berpendapat bahwa ada interaksi yang kuat antara elektron-fonon dari pemisahan Jahn-Teller pada ion  $\text{Mn}^{3+}$ . Nagaev (1998) mengemukakan bahwa CMR disebabkan oleh lokal magnetisasi yang terpengaruh oleh ketidakmurnian LCMO [18]. Wagner et

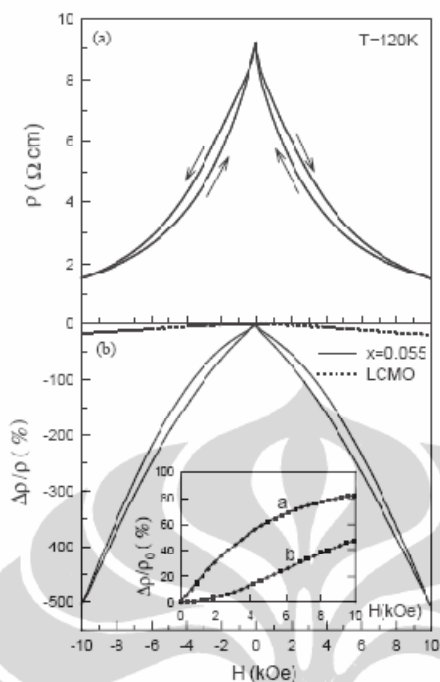
al (1998) juga kemudian berpendapat bahwa terdapat *spin dependent hopping* dari setiap pembawa muatan (*charge carriers*) antara *spin clusters* yang menjelaskan fenomena CMR. [19]

Yi Hua dkk kemudian mensintesis  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dengan metode sol-gel. Yi Hua menemukan bahwa kenaikan nilai  $x$  akan menyebabkan kenaikan pada parameter kisi (dari  $a = 0,3870$  nm pada LCMO sampai  $a = 0,3883$  nm) yang mengindikasikan bahwa ion Ti telah memasuki kisi LCMO. Karena atom Ti lebih besar daripada atom Mn maka kemungkinan besar atom mensubstitusi atom Mn. Hal ini menyebabkan atom Mn tergeser keluar dan menjadi atom sisipan (*interstitial atom*) sehingga akan terjadi deformasi kisi yang disebabkan masuknya atom Ti. [20]



**Gambar 2.5 : Pola XRD untuk sampel Yi Hua Dkk. [20]**

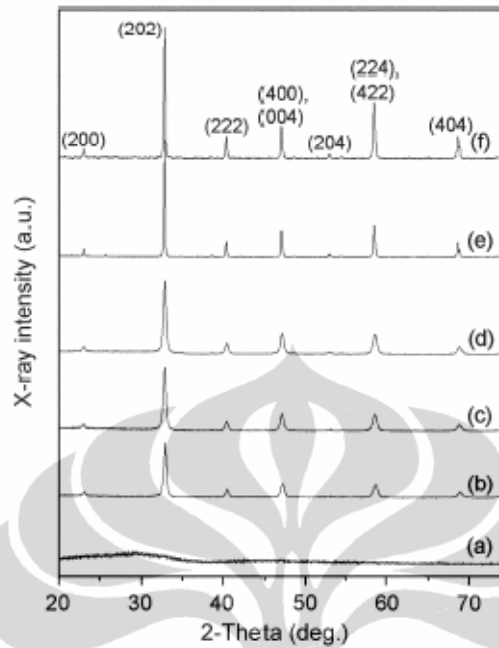
Selain menyebabkan terjadinya deformasi kisi, penambahan atom Ti juga mengakibatkan penurunan magnetisasi dan temperature Curie. Peningkatan nilai  $x$  juga mengakibatkan kenaikan resistivitas pada setiap temperature. Ketika  $x = 0,055$  nilai *Magnetoresistance* ratio yang maximum, yakni 500% pada, medan magnet 10 kOe dan suhu 120 K, dapat dicapai. [20]



**Gambar 2.6 : Resistivitas  $r$  untuk  $x = 0,055$  vs medan magnet  $H$  pada suhu 120 K. (a) dan Rasio MR  $\Delta\rho/\rho_H$  vs  $H$  (b) Inset pada gambar (b) menunjukkan  $\Delta\rho/\rho_0$  versus  $H$ , garis a diperoleh pada suhu 120 K sedangkan garis b suhu 140 K [20]**

Gambar 2.6 menunjukkan peningkatan magnetoresistansi yang signifikan pada  $x = 0,05$  dibandingkan LCMO pada saat tanpa doping Ti (yang ditunjukkan oleh garis putus-putus). Yi Hua berkesimpulan bahwa perilaku magnetoresistansi dopan Ti pada LCMO dapat dijelaskan melalui pembentukan *spin clusters* pada matriks ferromagnetic CMR disebabkan oleh peningkatan mobilitas charge carrier akibat adanya medan magnet. [20]

Penelitian lain yang mirip dengan Yi Hua dkk dilakukan oleh Zhang dkk [21] dengan menggunakan proses pirolisis sitrat (*Citrate Pyrolysis*) untuk sintesis  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}$ . Zhang dkk memvariasikan suhu dan waktu *sintering* menjadi  $500^\circ\text{C}/1$  jam,  $600^\circ\text{C}/1$  jam,  $700^\circ\text{C}/1$  jam,  $800^\circ\text{C}/2$  jam,  $1300^\circ\text{C}/20$  jam,  $1400^\circ\text{C}/48$  jam. Pola XRD beberapa variasi tersebut dapat dilihat pada gambar 2.7

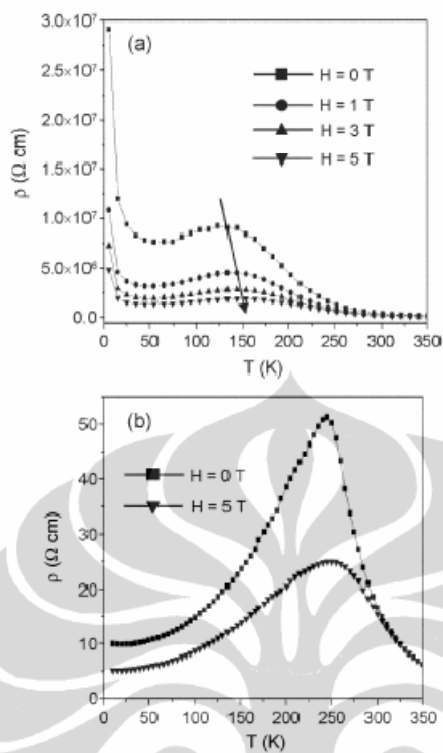


**Gambar 2.7.** pola XRD kristal  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

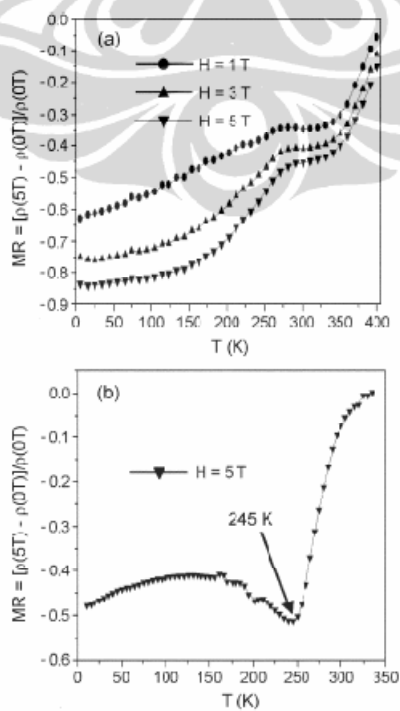
(a)  $500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ hr}$ , (b)  $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ hr}$ , (c)  $700\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ hr}$ , (d)  $800\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ hrs}$ ,  
(e)  $1,300\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ hrs}$ , and (d)  $1,400\text{ }^\circ\text{C}/48\text{ hrs}$ . [21]

Menurut penelitian ini, ditemukan bahwa pada suhu semakin tinggi dan semakin lama sintering maka, diperoleh puncak-puncak difraksi X-ray semakin tinggi dan menyempit yang berarti ukuran butir pada sampel semakin besar. Sama seperti hasil Yi Hua dkk, resistivitas sampel akan semakin mengecil apabila diberikan medan magnet seperti terlihat pada gambar 2.10.





**Gambar 2.8.** Hubungan suhu dan resistivitas pada  
 (a) Sampel dengan pemanasan  $700^\circ\text{C}$  dan (b) Sampel dengan pemanasan  $1400^\circ\text{C}$   
 ketika diberikan medan magnet



**Gambar 2.9.** Hubungan Rasio Magnetoresistensi dengan suhu pada  
(a) Sampel dengan pemanasan 700°C dan (b) Sampel dengan pemanasan 1400°C  
ketika diberikan medan magnet

Dari gambar 2,9, dapat dicapai kesimpulan bahwa semakin besar suhunya, secara umum nilai rasio magnetoresistensi juga akan membesar pada medan magnet yang sama. Zhang dkk menyimpulkan dari hasil penelitiannya bahwa spin Mangan dalam wilayah yang tidak beraturan (*disordered region*) akan diarahkan sesuai dengan arah medan magnetnya sehingga akan memfasilitasi terhubungnya elektron (*electron tunneling rate*) antar *grain* sehingga Magnetoresistensi akan meningkat. [21]

#### 2.4 Resistivitas

Rapat arus (Ampere/m<sup>2</sup>) didefinisikan sebagai hasil kali konduktivitas bahan dengan medan listrik :

$$J = \sigma \cdot \varepsilon$$

**Equation 3**

Dengan

$\sigma$  = konduktivitas bahan

$\varepsilon$  adalah medan listrik.

Rapat arus  $J$  didapatkan dari  $J = I/A$  dengan  $I$  merupakan arus listrik dan  $A$  merupakan luas permukaan. Konduktivitas bahan  $\sigma$  didapatkan dari  $\sigma = 1/\rho$  dimana  $\rho$  adalah resistivitas bahan. Medan listrik  $\varepsilon$  didefinisikan sebagai  $\varepsilon = V/x$  dimana  $V$  adalah beda potensial antara dua titik sedangkan  $x$  adalah jarak kedua titik sehingga dapat dinyatakan:

$$\frac{I}{A} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{V}{x}$$

**Equation 4**

Kita mengetahui bahwa berdasarkan hukum ohm  $R = V/I$  sehingga kemudian disimpulkan bahwa

$$R = \rho \frac{x}{A}$$

**Equation 5**

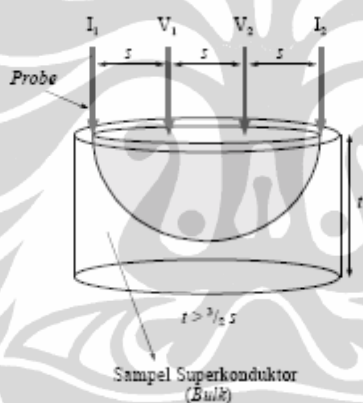
Dari persamaan diatas kita mengetahui bahwa perubahan resistansi berbanding lurus dengan panjang dan berbanding terbalik dengan luas penampang bahan resistor tersebut. Untuk perubahan R dapat dituliskan menjadi

$$\Delta R = \rho \frac{\Delta x}{A}$$

### Equation 6

Diasumsikan dalam eksperimen ini bahwa ujung probe sangat kecil (*infinitesimal*) sedangkan ukuran sampel sangat besar (*semi infinite*).

Untuk sampel ini, ketebalan sampel ( $t$ ) harus lebih besar daripada jarak antar *probe* ( $s$ ) dan dapat ditulis sebagai  $t > (3/2)s$ , sehingga pada ujung probe paling luar, arus mengalir seperti membentuk pola setengah bola



Gambar 2.9: contoh skema perjalanan arus pada sampel GMR[22]

Oleh karena itu luas penampang yang dialiri arus adalah  $A = 2\pi x^2$  (luas setengah bola), dimana  $x$  adalah jari-jari bola. Jadi persamaan 6 dapat di bentuk menjadi

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2}$$

$$R = \int_s^{2s} \rho \frac{dx}{2\pi x^2}$$

$$R = \left| \frac{\rho}{2\pi} \left( -\frac{1}{x} \right) \right|_s^{2s}$$

$$R = \frac{1}{2s} \cdot \frac{\rho}{2\pi}$$

### Equation 7

Karena pada ujung probe paling luar merupakan superposisi dari arus dengan  $R = V/(2I)$ . Jadi, dapat dinyatakan bahwa resistivitas bahan untuk sampel berbentuk bulk yakni:

$$\rho = 2\pi s \left( \frac{V}{I} \right)$$

### Equation 8

dengan  $s$  merupakan jarak antar probe.[22]

#### 2.5 Teori Double Exchange Interaction

Teori double exchange ialah teori yang memprediksi perpindahan elektron diantara dua spesies atau dua ion [41, 43-44, 47]. Teori ini dapat menjelaskan sifat material, apakah material atau bahan itu bersifat ferromagnet, antiferromagnet atau sifat-sifat lainnya. Teori ini diturunkan dari Hund yakni agar energi sistem menjadi seminimal mungkin dengan cara: energi akan minimum bila susunan spin-spin elektron saling sejajar satu dengan yang lainnya [41,42, 47]. Dalam hal ini susunan spin-spinnya akan menuju ke satu arah: arah atas atau '*up*' terlebih dahulu. Teori ini mirip teori superexchange, dengan perbedaan pada dua sistem yang berinteraksi. Pada superexchange, dua ion yang berinteraksi punya elektron valensi yang sama sedangkan pada double exchange, dua ion yang berinteraksi salah satunya harus punya satu elektron valensi yang lebih.

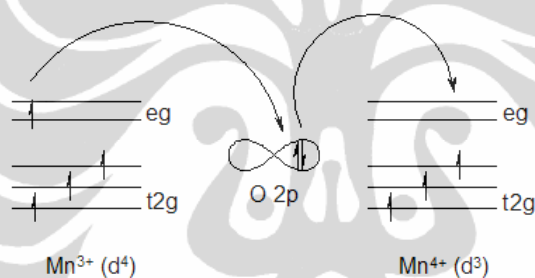
Dalam teori double exchange, elektron berpindah dari satu ion ke ion yang lain dengan cara hopping (melompat). Sebagai contoh, dalam bahan  $\text{LaCaMnO}_3$ , yang berperan sebagai ion ialah atom Mn karena atom Mn telah menjadi ion  $\text{Mn}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{4+}$  akibat dari doping atom La pada  $\text{CaMnO}_3$  atau doping atom Ca pada  $\text{LaMnO}_3$ . Karena hal ini, maka ion  $\text{Mn}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{4+}$  akan berinteraksi, yaitu dengan adanya transfer atau perpindahan elektron dari ion  $\text{Mn}^{3+}$  ke  $\text{Mn}^{4+}$ .

Secara spesifik, elektron yang berpindah tersebut memerlukan waktu yang lama untuk sampai ke ion  $\text{Mn}^{4+}$ . Namun, teori double exchange mengemukakan bahwa elektron yang berpindah harus melewati suatu spesies atau atom perantara. Dalam hal ini elektron yang berpindah akan melewati atom O, yang berada di tengah-tengah tiap sisi pada bahan  $\text{LaCaMnO}_3$ . Jadi, perpindahan elektron yang terjadi ialah dari ion  $\text{Mn}^{3+}$  ke atom O dan elektron dari atom O berpindah ke ion  $\text{Mn}^{4+}$ . Proses perpindahan ini terjadi secara bersamaan, sehingga proses ini dinamakan double exchange [43,45, 46,47].

Sesuai dengan aturan pertama Hund, bahwa energi akan minimum jika spin elektron

disusun secara paralel terlebih dahulu, maka dalam teori double exchange, perpindahan elektron akan terjadi jika arah spin elektron di spesies penerima (ion  $\text{Mn}^{4+}$ ) sama dengan arah spin dari elektron yang berpindah. Arah spin elektron ini akan sama jika ada interaksi magnetik antara spin dengan medan magnet. Disinilah pengaruh medan magnet pada fenomena colossal magnetoresistance, yaitu untuk menyearahkan spin-spin elektron.

Saat medan magnet diberikan pada bahan  $\text{LaCaMnO}_3$ , maka spin-spin elektron valensinya akan menuju ke satu arah. Saat ini, arah spin elektron valensi di  $\text{Mn}^{3+}$  akan sama dengan arah spin elektron valensi di  $\text{Mn}^{4+}$ . Dengan demikian, akan terjadi perpindahan elektron dari  $\text{Mn}^{3+}$  ke  $\text{Mn}^{4+}$  dengan dua perpindahan: elektron dari  $\text{Mn}^{3+}$  berpindah ke atom O sedangkan elektron di atom O (yang arah spinnya sama dengan arah spin elektron dari  $\text{Mn}^{3+}$ ) akan berpindah ke  $\text{Mn}^{4+}$ . Perpindahan elektron seperti ini akan terjadi terus menerus hingga ke ujung bahan.



Gambar 2.10 : Skema Teori Double Exchange [47]

Perpindahan elektron seperti ini harus berlangsung terus hingga ujung bahan sebab konduksi merupakan peristiwa transfer elektron dari ujung bahan yang satu hingga ujung yang satunya lagi. Karena itu, dalam teori ini, akan dibuat suatu model yang memungkinkan elektron dapat ditransfer hingga ujung bahan.[47]

### BAB 3

#### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Metode Penelitian

Sebagian besar proses pembuatan dan analisis sampel dilakukan di Laboratorium Fisika Universitas Indonesia, Depok berupa pembuatan preparat, proses *milling* dan kalsinasi sedangkan sintering dilakukan di BATAN Bandung . Selanjutnya karakterisasi XRD dilakukan di Laboratorium Fisika Salemba dan BATAN Tangerang.

#### 3.2 Persiapan sampel

Berikut ini adalah bahan dasar sampel

**Tabel 3. 1: Bahan dasar penelitian**

No	Nama	Formula Kimia	Produk	Mr	Kemurnian
1	Calcium Carbonate	CaCO <sub>3</sub>	Merck	100.09	99.0 %
2	Manganese (IV)Oksida	MnO <sub>2</sub>	Merck	86.94	99.0 %
3	LantanumOksida	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Merck	325.8	99.0%
4	Titanium Dioksida	TiO <sub>2</sub>	Merck	79.88	99.0%

Massa relatif untuk masing-masing atom adalah:

- Calcium = 40.080 g
- Carbon = 12.011 g
- Oxygen = 15.999 g
- Mangan = 54.938 g
- Lanthanide = 138.92 g
- Titanium = 47.900 g

Pada penelitian ini akan dibuat lima buah sampel dengan  $x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$  dan  $0,12$  sehingga akan dibuat lima penimbangan stoikiometri sebagai berikut:

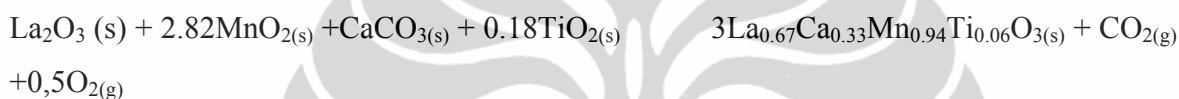
- Untuk  $x = 0,04$

Mr dari  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3 = 208,9478 \text{ g}$



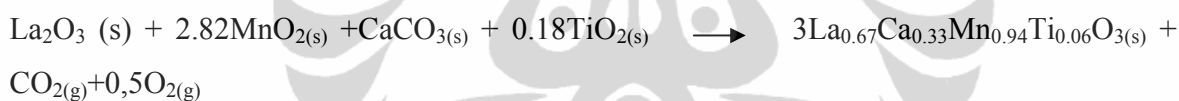
- Untuk  $x = 0,06$

Mr dari  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3 = 208,807 \text{ g}$



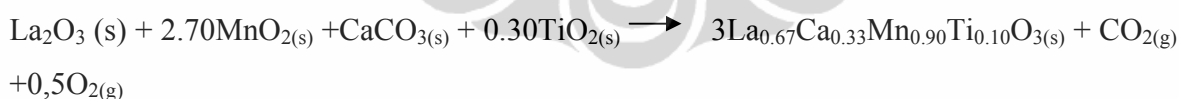
- Untuk  $x = 0,08$

Mr dari  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3 = 208,666 \text{ g}$



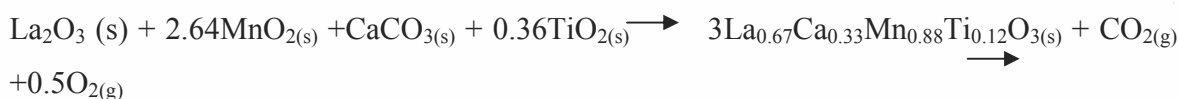
- Untuk  $x = 0,10$

Mr dari  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_3 = 208,5254 \text{ g}$



- Untuk  $x = 0,12$

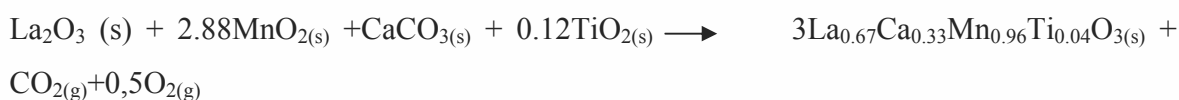
Mr dari  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3 = 208,3846 \text{ g}$



- Untuk  $x = 0,04$

Mr dari  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3 = 208,9478 \text{ g}$

Bila hendak dibuat sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3(\text{s})$  sebanyak 2 gram maka:



$$\begin{aligned} \text{massa La}_2\text{O}_3 &= \frac{1}{3} \times \frac{2 \text{ gram}}{Mr \text{ La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3} \times Mr \text{ La}_2\text{O}_3 \times \frac{1}{\text{kemurnian}} \\ \text{massa CaCO}_3 &= \frac{1}{3} \times \frac{2 \text{ gram}}{Mr \text{ La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3} \times Mr \text{ CaCO}_3 \times \frac{1}{\text{kemurnian}} \\ \text{massa MnO}_2 &= \frac{2.94}{3} \times \frac{2 \text{ gram}}{Mr \text{ La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3} \times Mr \text{ MnO}_2 \times \frac{1}{\text{kemurnian}} \\ \text{massa TiO}_2 &= \frac{0.21}{3} \times \frac{2 \text{ gram}}{Mr \text{ La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3} \times Mr \text{ TiO}_2 \times \frac{1}{\text{kemurnian}} \end{aligned}$$

Bila dianggap kemurniannya adalah 99% maka didapatkan bahwa:

$$\begin{aligned} \text{massa La}_2\text{O}_3 &= 1.05012 \text{ gram} & \text{massa CaCO}_3 &= 0.32257 \text{ gram} \\ \text{massa MnO}_2 &= 0.80695 \text{ gram} & \text{massa TiO}_2 &= 0.03051 \text{ gram} \end{aligned}$$

Dengan cara yang sama, maka didapatkan untuk semua sampel:

**Tabel 3. 2: Total Massa Bahan Dasar**

Number of atom in a unit cell					Mass / g	Mass / g	Mass / g	Mass / g
La	Ca	Mn	Ti	O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0.67	0.33	0,04	0,96	3	1.05012	0.32257	0.80695	0.03051
0.67	0.33	0,06	0,94	3	1.05083	0.3.2279	0.79067	0.04580
0.67	0.33	0,08	0,92	3	1.05154	0.32301	0.77437	0.06111
0.67	0.33	0,10	0,90	3	1.05225	0.32323	0.75805	0.07644
0.67	0.33	0,12	0,88	3	1.05296	0.32344	0.74171	0.09179
Total					6.30712	1.93739	4.69496	0.32090

### 3.3 Proses Penggerusan (*milling*) La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Proses penghalusan sampel menggunakan alat Vibrasi Ball Mill, yang terdiri dari 3 buah *vial*. Perbandingan berat bola dan bubuk 10 : 1. VBM menggunakan *high energy milling*, type VBM Kawasaki, Kobe, Jepang. Speed 1000 rpm, vibrating motor 0.75 Kw dan kapasitas 100 cc. Amplitudo 11,13 mm. Mesin *milling* bekerja selama 1 menit dan 3 menit istirahat.





**Gambar 3. 1: Vial dari VBM dan bahan dasar siap dimilling**

Setelah bahan dicampur menggunakan *ball mill vibration* dengan *milling* 25 jam, dilakukan karakterisasi sampel XRD untuk mengetahui phasanya pada tahap tersebut. Setelah melakukan *milling* pada sampel selanjutnya dilakukan proses kalsinasi.

#### 3.4 Kalsinasi

Proses kalsinasi merupakan proses memanaskan sampel (pada suhu 400°C selama 5 jam) dengan tujuan untuk menghilangkan kerak atau impuritas pada sampel, mematikan bakteri organik dan bukan bertujuan untuk menumbuhkan kristal. Hal ini dikarenakan sebagian besar impuritas atau ketidakmurnian akan menguap pada suhu tersebut. Sedangkan suhu yang dibutuhkan untuk melelehkan Mangan (yang memiliki titik leleh paling rendah dibandingkan elemen yang lain) adalah 1246° C.

Proses kalsinasi dilakukan dengan kenaikan suhu 40°C/menit lalu pada suhu 400°C dipertahankan selama lima jam kemudian diturunkan dengan laju penurunan suhu 40°C/menit. Tipe yang digunakan adalah Vulcan 3-550 (suhu maksimum mesin 950°C).



**Gambar 3. 2: Furnace untuk kalsinasi**

### 3.5 Proses Sintering

Sebelum dilakukan proses furnace, sampel masih berbentuk bubuk sehingga harus dipadatkan (*compaction*). Pematatan dilakukan dengan memberikan beban setara dengan massa 2 ton dengan memakai alat pencetak *pellet*.



**Gambar 3. 3: Alat pencetak pellet**

Sampel perlu dijadikan *pellet* agar memudahkan dalam proses berikutnya, karakterisasi *Giant magnetoresistance* dengan menggunakan *Four Point Probe* dan juga mengurangi jarak antar butir. Setelah dikompaksi bahan akan dipanaskan (*sintering*) dengan *tube furnace* pada suhu  $1200^{\circ}\text{C}$  selama 12 jam. *Sintering* adalah proses *compact powder* (serbuk padatan) diubah menjadi badan yang padat dan kuat melalui pemanasan. Proses ini bertujuan untuk menghilangkan ketidakmurnian bahan, mengurangi rongga-rongga diantara butir-butir, dan menjaga homogenitas butir untuk menuju fasa tunggal. Pada umumnya metode ini berada temperatur mendekati suhu tinggi *annealing*, sehingga bahan dasar saling bercampur menghasilkan fasa tunggal atau bahan baru yang baik. Tipe *furnace* yang digunakan Carbolite 1600 buatan Amerika Serikat. Gradien kenaikan suhu  $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ . Mesin furnace dinaikkan ke  $1200^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam, kemudian ditahan selama 6 jam dan kemudian diturunkan kembali. Hal ini diulang kembali keesokan harinya sehingga total waktu *sintering* 12 jam.



**Gambar 3. 4: Alat furnace merk Carbolite**

### 3.6 Karakterisasi XRD

#### 3.6.1 Spesifikasi Alat

Alat yang digunakan dalam pengukuran penelitian ini antara lain adalah XRD yang dimiliki oleh BATAN, Tangerang. Spesifikasi alatnya adalah sebagai berikut :

**Tabel 3. 3: Spesifikasi XRD BATAN**

Merek	:	PHILIPS
Type	:	PW2213/20
Voltage Output (KV)	:	
a) Range	:	25 to 60 KV in 5 KV Step.
b) Stability	:	0.02% for $\pm 10\%$ line voltage variation 0.02% for all load current changes from 10 to 80 mA
c) Drift	:	0.05% per 10 °C
d) Repeatability	:	0.05%
e) Ripple	:	50 KV

f) KV Recovery Time : 3 second to attain stable KV after incremental KV change of 5 KV (within + 0.2% of final setting)

#### Current (mA) :

- a) Range : 10 to 80 mA, seven 10 mA steps and ten 1 mA
- b) Stability : 0.015% for  $\pm 10\%$  line voltage variation
- c) Drift : 0.015% per 10 °C
- d) Repeatability : 0.02%
- e) mA Recovery Time : 2 second to attain stable mA after incremental mA change of 10 mA (Within + 0.1% of final setting)

#### Power :

- a) Output : 3KW max
- b) Input variation : 8.5 KVA, 40A max
- c) Input Voltage : 220 VAC 10%
- d) Line to Ground : 140 Vrms

#### Water Requirements :

- a) Quantity : 0.9 gal/min (3.5 liter/min)
- b) Pressure : max. 90 psi (3.2 kg/cm<sup>2</sup>)
- c) Hardness : max. 35.7 mg cal
- d) Quality : pH between 6 and 9
- e) Temperature : max. 21°C and min 13°C

- f) Water Lines : min. 13 mm, flexible
- g) Environmental Requirement : ambient temperature should be min 18°C and max. 29°C humidity should range between 20% to 80%. Dew point temperature should be less than 25°C

Detector	:	
a) Type	:	Proportional
b) Max. Count Rate	:	500 000 c/s
c) Dead Time Correction	:	better than < 1%
d) Dynamic Range of Amplification	:	40
e) Automatic Correctable Pulse Shift	:	Up to 50%
f) Upper and Lower Level (Step of 0.05)	:	0 to 99%
g) Rate Meter Range	:	1, 2, 500, 1000, 104, 105 c/s
h) Rate Meter Time Constant	:	fixed 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 s
i) Intensity Measuring Interval (Step of 0.05)	:	0 to 3276 s
j) H.V. Supply	:	1200 to 2000 V
k) Detector Pulse Attenuation (Step of 2)	:	1 to 8
l) Selector Switch to Match Attenuation to X-ray Tube	:	Cr, Fe, Co, Mo, Cu
m) Max. Accumulated Counts	:	4x10 <sup>10</sup>

Goniometer Control	:	
a) Type	:	Vertical

- b) Range :  $2\theta = 0^\circ$  to  $160^\circ$
- c) Setting Speed with Anti-backlash Provision : Typical 2.5 %/s
- d) Continuous Scan Speed : :
- e) In Step of 0.001 :  $0.001^\circ$  to  $0.127^\circ/\text{s}$
- f) In Step of 0.01 :  $0.01^\circ$  to  $1.27^\circ/\text{s}$
- g) Step Size Range (in Step of 0.005) :  $0.005^\circ$  to  $327^\circ/\text{s}$
- h) Slit : :
- i) Slit Divergent : Automatic
- j) Slit Receiving : 0.3 mm
- k) Filter : Ni

Strip Chart Recorder Control :

- Paper Speed to Goniometer Scan Sipped Ratio : 0 to 50 mm per  $^\circ$  (2 $\theta$ )

Safety Features :

- a) Power Failure (Manual Reset)
- b) Water flow interlock
- c) X-ray Tube Overload
- d) mA Overload : : 20, 40, 60, 80
- e) KV – : 60 kVP
- f) KVA Overload : : 1.2, 1.3, 1.8, 2.5, and 3.0

- g) Open X-ray Tube Filament
- h) Door Interlock Switch
- i) Fail Safe Bulb in X-ray ON

Accessories	:	
a) Computer	:	IBM compatible Pentium II MMX
b) Printer	:	HP Paint Jet Color
c) Software	:	APD Philips
d) JCPDS Data Base	:	1997



**Gambar 3. 5: Peralatan XRD**

### 3.6.2 Persiapan Pengukuran

- a) Menyiapkan bahan yang akan diambil datanya dengan menggunakan sampel holder.

- b) Karena sampel berbentuk padatan maka harus memperhatikan tebal dan diameter sampel agar tidak melebihi batas ruang sampel holder dan apabila tidak memungkinkan maka sampel padatan tersebut diserbukkan terlebih dahulu.
- c) Menggunakan double tip maupun lilin (malam) untuk mengikat sampel.
- d) Bila sampel tersebut sedikit maka dapat menggunakan kaca sebagai sample holder.
- e) Membuka ruang sampel, kemudian memasukkan sampel yang akan diambil datanya setelah itu menutup ruang sampel.
- f) Menyesuaikan parameter untuk pengambilan data
- g) Memulai pengambilan data.
- h) Mengulangi prosedur 3.6.2. a). sampai 3.6.2. g). untuk memperlakukan sampel berikutnya.
- i) Setelah selesai melakukan pengukuran, langkah selanjutnya adalah mengambil data dari komputer berupa hardcopy maupun soft copy yang dapat dibuka melalui software EXCEL, IGOR dan lain-lain dalam bentuk ASCII file.

### 3.6.3. Spesifikasi Pengukuran

<i>Diffractometer type</i>	: <i>PW1710 Based</i>
<i>Tube anode</i>	: <i>Cu</i>
<i>Generator tension</i>	: <i>40 kV</i>
<i>Generator current</i>	: <i>30 mA.</i>
<i>Wavelength Alpha 1</i>	: <i>1,5406 Å</i>
<i>Wavelength Alpha 2</i>	: <i>1,5413 Å</i>
<i>Intensity ratio (Alpha2/alpha1)</i>	: <i>0,500</i>
<i>Divergence slit</i>	: <i>1/40</i>
<i>Receiving slit</i>	: <i>0,2</i>
<i>Monochromator used</i>	: <i>No</i>

### 3.6.4 Prosedur Pelaksanaan

#### Cara penggunaan XRD

1. Nyalakan *travo*
2. Nyalakan saklar otomatis
3. Nyalakan air sehingga tekanan air menunjukkan 2,6 - 2,8 atm.
4. Naikkan *voltage*
5. pasang steker PW-control



6. Pasang Stabilisator
7. Nyalakan komputer PC
8. Nyalakan XRD
9. Naikkan arus dan voltage bergantian. Biasanya menaikkan 2 kali arus satu kali volt. Tunggu sebentar baru menaikkan lagi hingga dicapai 40 mA dan 30 kV.
10. Pasang spesimen pada sample holder dan letakkan pada penjepit spesimen di goniometer.
11. Pengaturan PC (program APD)
  - a. Tekan tombol untuk mulai
  - b. *System preparation*
  - c. *System parameter* untuk mencari *directory* dan *file*
  - d. *Utilities*
  - e. *Difraktometer commands*. Enter muncul C
  - f. Ketik par, maka akan muncul *data parameter*
  - g. Sesuaikan data dengan data di belakang buku biru
  - h. *Esc*.
12. Edit pilih program (identity program) tentukan program sesuai keperluan misalnya theta dari sudut 10 s/d 70. Sudut theta 5.020 sudut theta maksimum 160.020
13. *Data collection. Identity Measurement*
14. Pasang *shutter* dengan memutar tombol 4 ke penunjuk tak terhingga, tekan tombol 4 yang berwarna merah.
15. Tekan F1 untuk memulai pengukuran.
16. Untuk melihat pola yang terjadi selama pengukuran tekan *Data Collection, Display Scan* dan akan terlihat pola tersebut pada layar monitor.
17. Setelah pengukuran selesai matikan *shutter* dengan memutar tombol 4 ke penunjuk nol
18. *Peak* hasil XRD dapat dicari dengan melihat *peak search*.
19. Pola XRD dapat dihaluskan dengan *smooth data*.

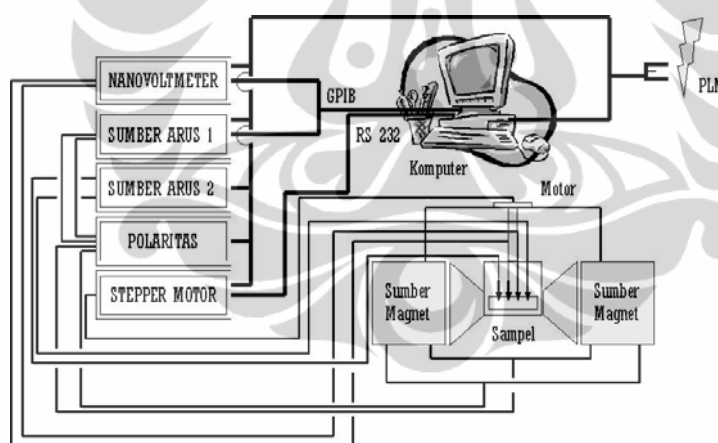
Data yang didapat adalah data antara intensitas vs sudut  $2\theta$ . Untuk mengetahui komposisi sample secara kualitatif dan kuantitatifnya dilakukan komputerisasi dengan metode GSAS. Langkah-langkah pengerjaan dengan *software* GSAS.

Data dari hasil pengukuran XRD dimasukkan ke program *Automated Powder Diffraction (APD)*. Hal ini untuk mengubah extension file menjadi .udf. Selanjutnya konversi data .udf tersebut melalui program Bella menjadi .RAW (data dari sampel) dan PRM (data dari alat) untuk

bisa dianalisis dengan GSAS. Selanjutnya dilakukan analisis program GSAS dengan memasukkan beberapa parameter seperti parameter fasa, *space group*, parameter kisi, posisi atom yang semua didapat dari *Handbook Crystallography*. Dengan melakukan beberapa kali *refinement* dengan software GSAS, maka akan didapatkan hasil fasa, parameter kisi, fraksi fasa, bidang hkl dari kristalnya serta posisi atom.

### 3.7 Karakterisasi Giant Magnetoresistensi Dengan Four Point Probe

Four point probe ini terdiri dari 4 kabel keluaran. Empat kabel dari probe tersebut, dua kabel dihubungkan dengan voltmeter dan 2 kabel yang lain dihubungkan dengan sumber arus konstan. Sedangkan Sumber arus DC dihubungkan dengan coil electromagnetic yang akan digunakan sebagai sumber pembangkit medan magnet. Kemudian dari baik voltmeter dan sumber arus DC dihubungkan dengan komputer melalui panel depan *IEEE-488 GPIB*. Sedangkan alat kontrol suhu dihubungkan dengan komputer melalui *chart serial 232*. Peralatan ini dikontrol melalui komputer dengan program *Borland C*. Skemat peralatan ini diperlihatkan seperti pada Gambar 3.5 di bawah ini :



**Gambar 3.6: Skema GMR**

Komponen utama pada alat ukur *GMR* adalah :

1. Perangkat komputer, yang terdiri dari *CPU*, *monitor*, *keyboard* dan *mouse*.
2. Sumber arus DC : *Programmable DC Power Supply TSX1820P* buatan *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 buatan Yokogawa, digunakan untuk mengukur cuplikan yang memiliki resistansi tinggi, daerah pengukuran :  $1 \mu\text{A}$ -10 mA.
4. Voltmeter : 181 Nanovoltmeter buatan Keithley.
5. Alat pengontrol suhu : Lake Shore Cryotronics 201 Thermometer.
6. Alat pembangkit magnet (coil electromagnetic)
7. Four point probe merk Jandel, dengan spesifikasi jarak antar probe 1 mm, massa probe 70+ gram, dan bahan probe adalah Tungsten carbida (TC).

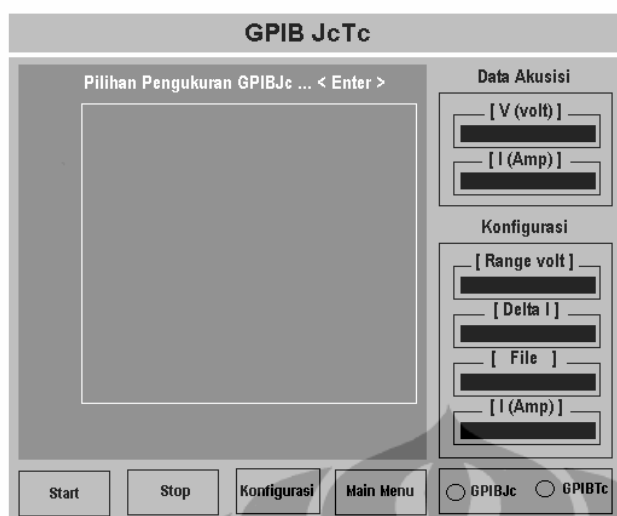
#### LANGKAH-LANGKAH PERSIAPAN

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 3.6, tampak cursor hitam mengisi lingkaran pada lokasi di dekat tulisan GPIBJc.

- a). Pada Gambar 3.6 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 :  $\Delta I$ . Harga  $\Delta I$  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 dimasukan 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 disentuhkan pada tombol *AI* sumber arus, dan telunjuk tangan kanan disentuhkan 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 *AI* sumber arus juga ditekan, sehingga harganya sama 0.02. Harga *I (A)* akan bertambah 0,01 *A/* detik, oleh karenanya tombol *AI* 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 3.6.
- 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



**Gambar 3.8 : Eksperimen set up untuk Giant Magnetoresistance**



**Gambar 3. 9: Tempat meletakkan sampel untuk FPP**

### 3.8 Karakterisasi SEM-EDS

#### 3.8.1 Spesifikasi Pengukuran

Mesin SEM - EDX JEOL5310 LV.

*System resolution* : 61 eV

*Geometry (degrees)* : Tilt = 0,00  
*ED geometry* : *Elevation* =18,00  
*Azimuth* : 0,00  
*Entry angle* : 0,00  
*Accelerating voltage* : 20,00 kV  
*Quantitative method* : ZAF

Dilengkapi dengan *komputer PC & printer* dan *software*.



**Gambar 3.10: Peralatan SEM-EDS**

Komponen piranti dalam kolom elektron adalah:

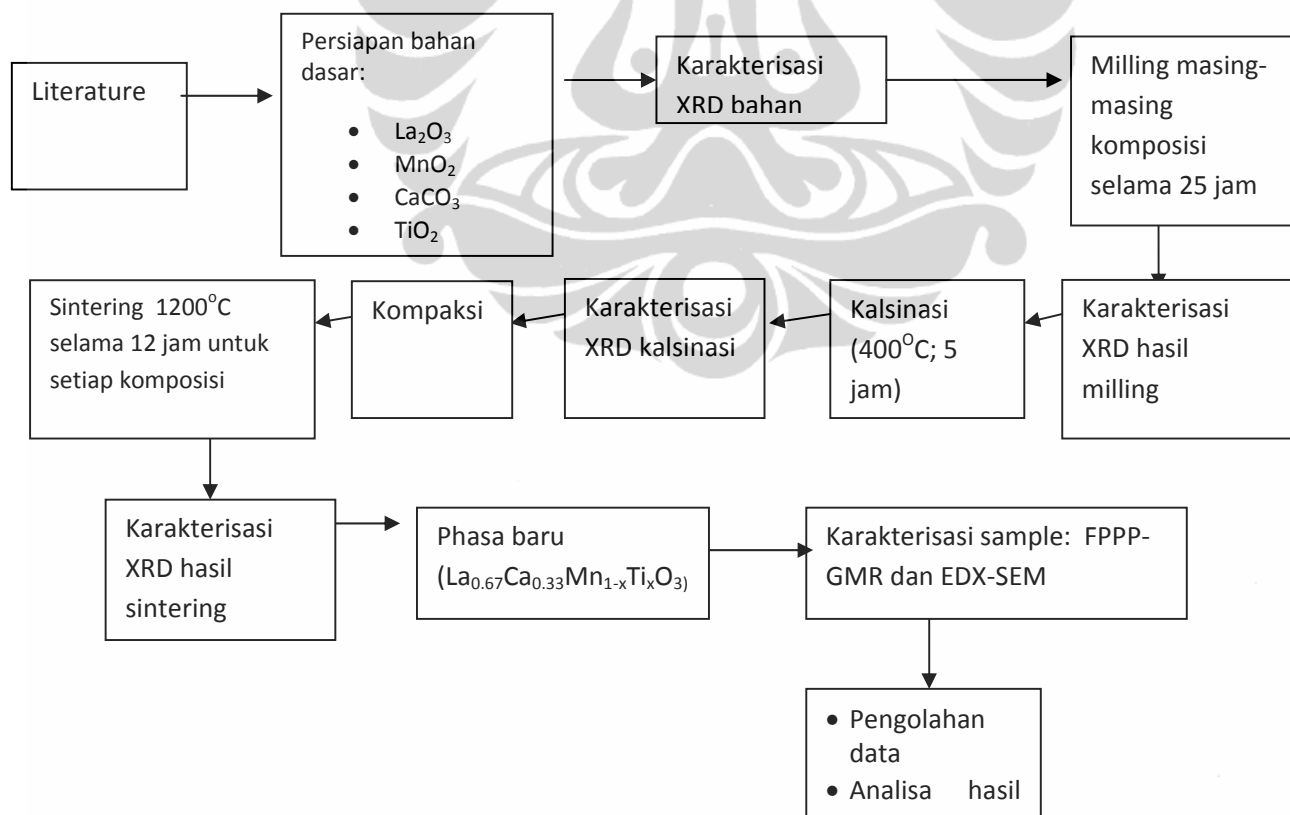
- Pembangkit elektron (*electron gun*) dengan filamen sebagai pengemisi elektron (*sumber iluminasi*).
- Sistem lensa elektromagnetik yang dapat diberi muatan untuk memfokuskan berkas elektron yang dihasilkan filamen.
- Sistem perambah (*scan*) untuk menggerakkan berkas elektron terfokus pada permukaan sample.

- Detektor yang merubah informasi interaksi antara berkas elektron dengan permukaan sample menjadi sinyal listrik.
- Konektor ke pompa vakum.

### 3.8.2 Prosedur Pelaksanaan

- Setelah alat SEM menyala, masukkan sample ke dalam alat tersebut. Banyaknya sample yang dapat dianalisa maksimum adalah empat sample.
- Tunggu sampai alat menunjukkan *Ready*
- Sambil melihat monitor, atur lensa sehingga sample dapat terfokus.
- Untuk memperbesar dan memperjelas gambar sample dapat dilakukan dengan memutar *magnifier* dan *brightness*
- Cetak gambar sample yang diharapkan dengan bantuan personal computer

Untuk analisis kualitatif dan kuantitatif sample dapat dilakukan dengan bantuan komputer, sehingga dapat diketahui jenis unsur, dan persentase unsur tersebut dalam sampel.



**Gambar 3. 11 Alur Penelitian**



## BAB 4

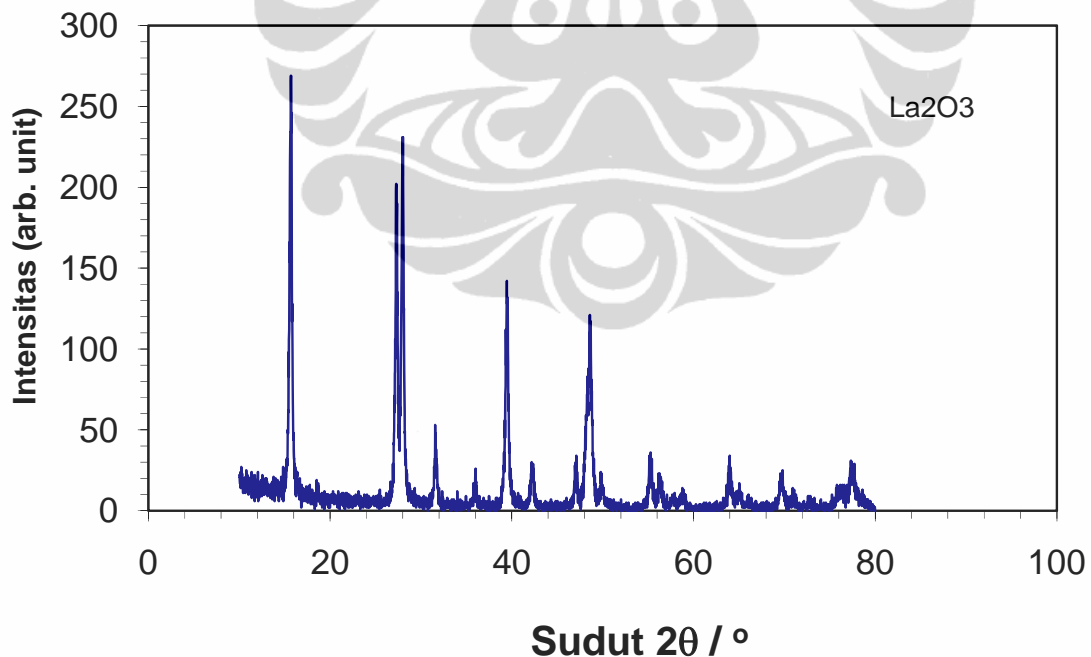
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Karakterisasi XRD bahan dasar

Pada penelitian ini pembuatan paduan sistem  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  menggunakan bahan dasar meliputi  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , dan  $\text{TiO}_2$  masing-masing memiliki tingkat kemurnian diatas 99%. Adapun karakterisasi difraksi sinar x dari masing-masing bahan dasar diperlihatkan pada Gambar 4.1. Gambar 4.2, Gambar 4.3, dan Gambar 4.4, sedangkan sifat fisiknya ditunjukkan pada Tabel 4.1, Tabel 4.2, Tabel 4.3, dan Tabel 4.4 berturut-turut untuk bahan dasar  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , dan  $\text{TiO}_2$ .

##### 4.1.1. Lanthanum Oksida ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )

Pada Gambar 4.1 ditunjukkan pola difraksi sinar-x bahan dasar  $\text{La}_2\text{O}_3$ .



Gambar 4.1 Pola difraksi sinar-x bahan dasar  $\text{La}_2\text{O}_3$

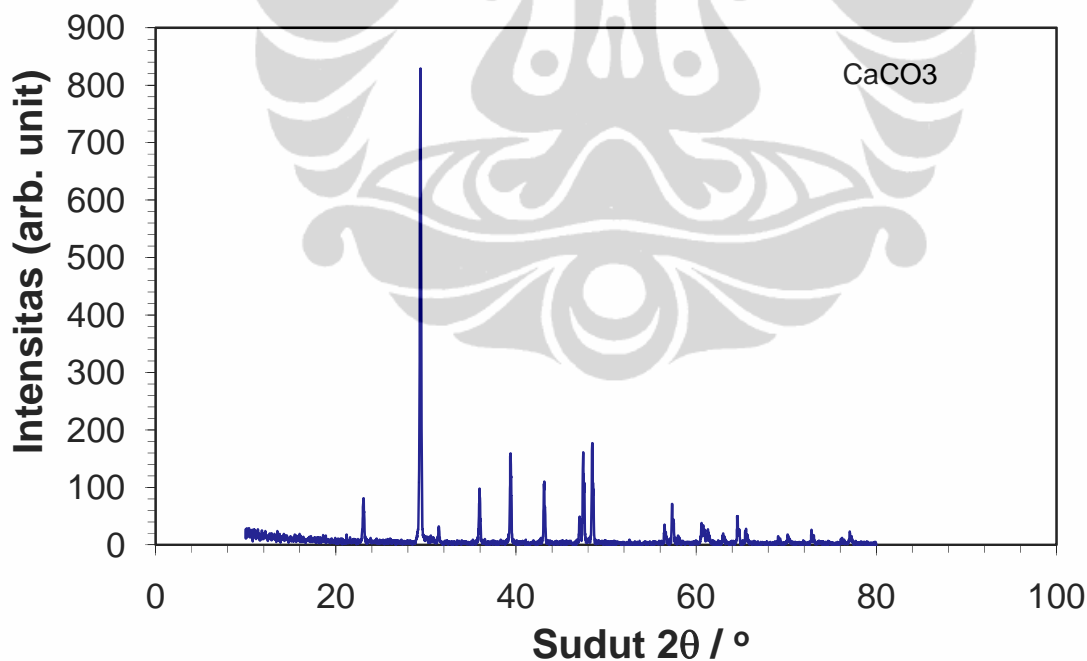
Identifikasi fasa  $\text{La}_2\text{O}_3$  merujuk pada penelitian Swanson, et.al (1954), ICDD dengan nomor 05-0602 [36] (data terlampir).

Tabel 4.1: Sifat-sifat fisika dari  $\text{La}_2\text{O}_3$

No	Karakteristik	Data
1	Titik Leleh	2315°C
2	Massa jenis	6.51 $\text{gcm}^{-3}$
3	Struktur Kristal	Tetragonal
4	Space group	P 3 m 1
5	Parameter kisi	a = b = 3,907Å dan c = 6,328Å

#### 4.1.2. Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )

Pada Gambar 4.2 ditunjukkan pola difraksi sinar x bahan dasar  $\text{CaCO}_3$ .



Gambar 4.2 Pola difraksi sinar-x bahan dasar  $\text{CaCO}_3$

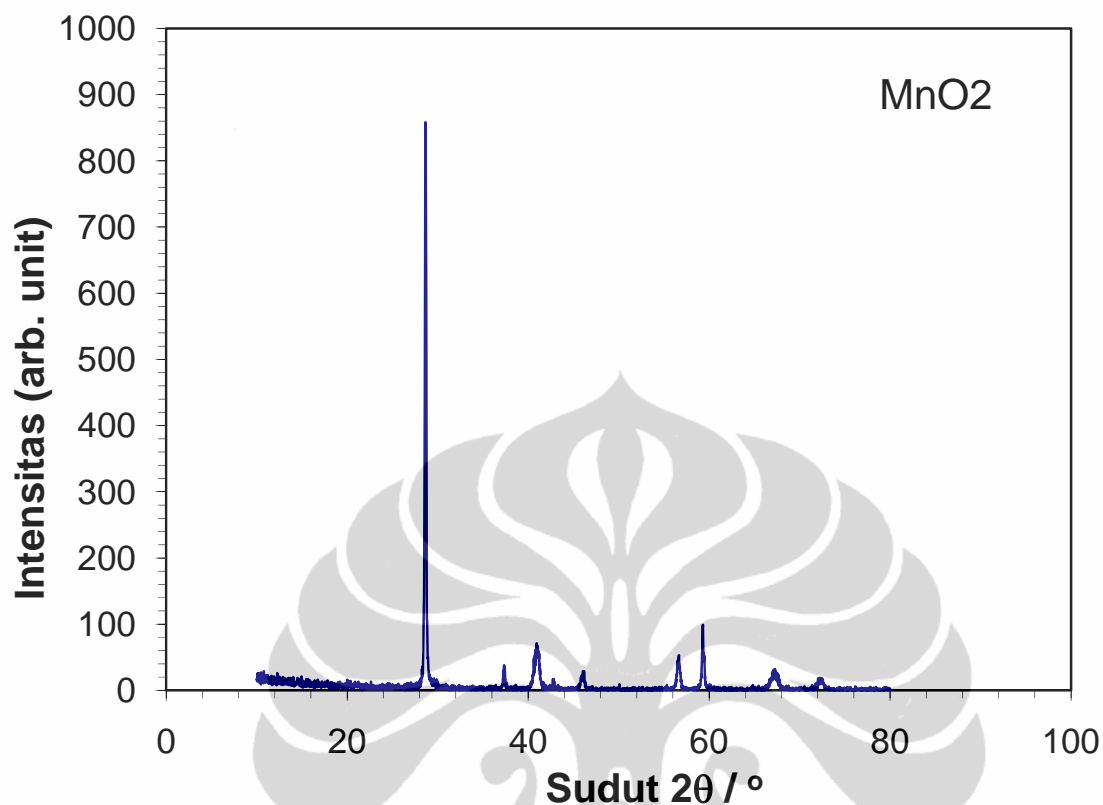
Identifikasi fasa  $\text{CaCO}_3$  (Calcite) merujuk pada penelitian Bernstein, et.al. (1994), data ICDD dengan no : 47-1743 [37](data terlampir).

Tabel 4.2: Sifat-sifat fisika dari  $\text{CaCO}_3$ 

No	Karakteristik	Data
1	Titik Leleh	825°C
2	Massa jenis	2.70500 gcm <sup>-3</sup>
3	Struktur Kristal	Hexagonal
4	Space group	R -3c (167)
5	Parameter kisi	a = 4,9920Å dan c = 17,0690Å

#### 4.1.3. Mangan Oksida ( $\text{MnO}_2$ )

Pada Gambar 4.3 ditunjukkan pola difraksi sinar x bahan dasar  $\text{MnO}_2$ .



Gambar 4.3 Pola difraksi sinar-x bahan dasar MnO<sub>2</sub>

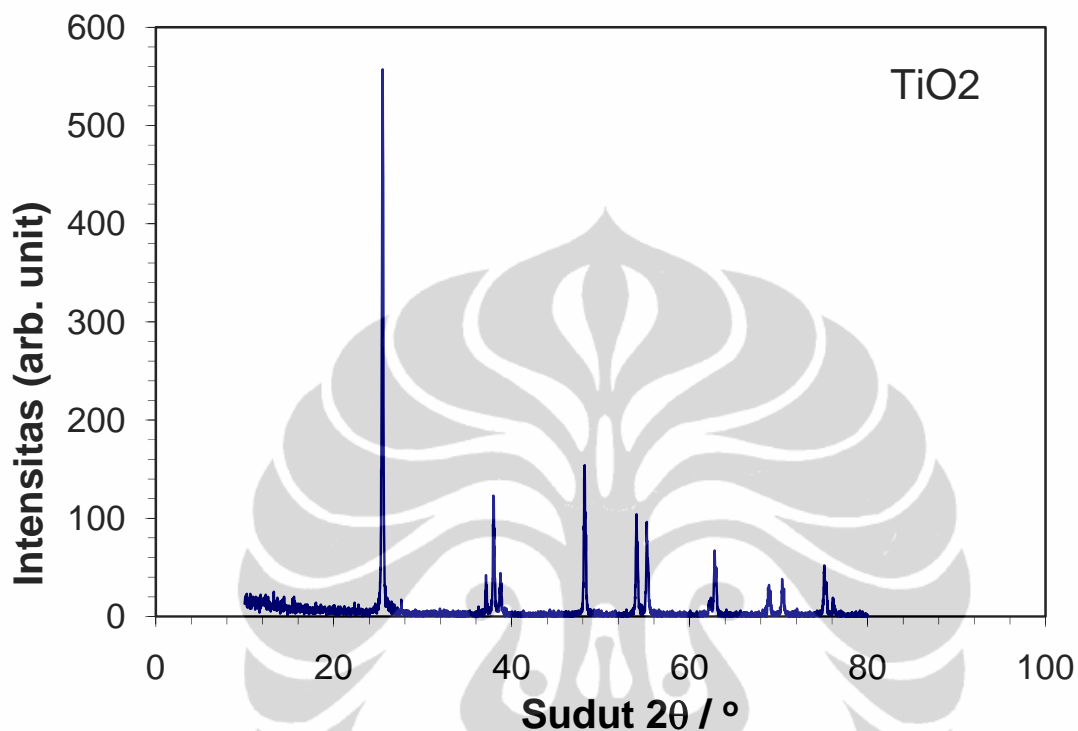
Identifikasi fasa MnO<sub>2</sub> (pyrolusite) merujuk pada penelitian Sorem et.al. (1960), data ICDD dengan nomor 12-0716 [38] (data terlampir).

Tabel 4.3: Sifat-sifat fisika dari MnO<sub>2</sub>

No	Karakteristik	Data
1	Titik Leleh	535°C
2	Massa jenis	5,20300 g/cm <sub>3</sub>
3	Struktur Kristal	Tetragonal
4	Space group	P 42/m n m
5	Parameter kisi	a = 3,3960Å dan c = 2,8710Å

#### 4.1.4 TiO<sub>2</sub>

Pada Gambar 4.2 ditunjukkan pola difraksi sinar x bahan dasar TiO<sub>2</sub>.



Gambar 4.4 Karakterisasi XRD TiO<sub>2</sub>

Identifikasi fasa TiO<sub>2</sub> (anatase) merujuk pada data ICDD dengan nomor 84-1286 [39] (terlampir).

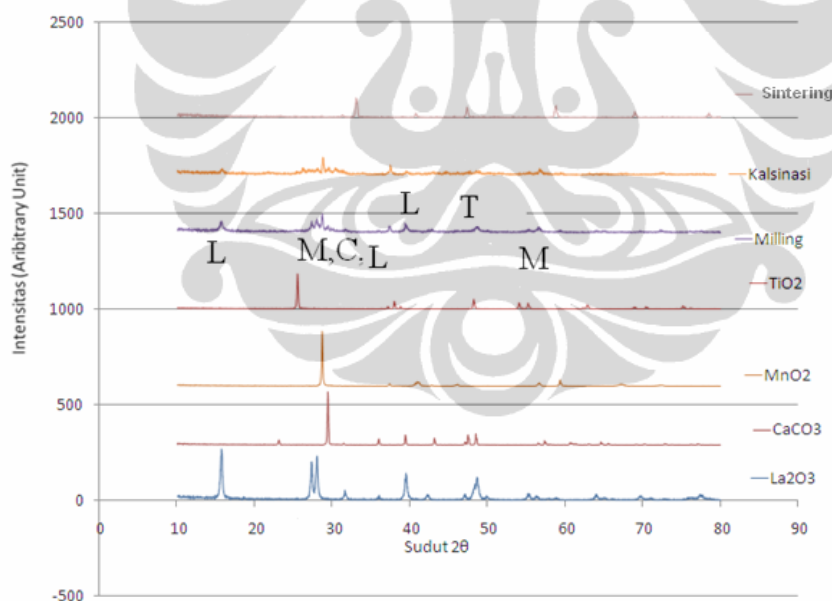
Tabel 4.4: Sifat-sifat fisika dari TiO<sub>2</sub> (anatase)

No	Karakteristik	Data
1	Titik Leleh	1843°C
2	Massa jenis	3,89100 g/cm <sup>3</sup>
3	Struktur Kristal	Tetragonal
4	Space group	I 41/a m d
5	Parameter kisi	a= 3,7850Å c =9,5140Å

Berdasarkan hasil identifikasi fasa masing-masing bahan dasar menunjukkan kesesuaian antara hasil XRD dengan ICDD. Hal ini berarti keempat bahan dasar tersebut sudah layak untuk digunakan sebagai oksida penyusun paduan sistem  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  pada penelitian ini sehingga diharapkan dapat meminimalkan impuritas yang terjadi pada saat dilakukan pembuatan sampel.

#### 4.2. Karakterisasi XRD dan Analisa GSAS

Pada gambar 4.5 diperlihatkan pola difraksi sinar X bahan dasar, hasil milling, kalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  (selama 5 jam), dan hasil sintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$  (selama 12 jam) untuk sampel  $x = 0,04$ .



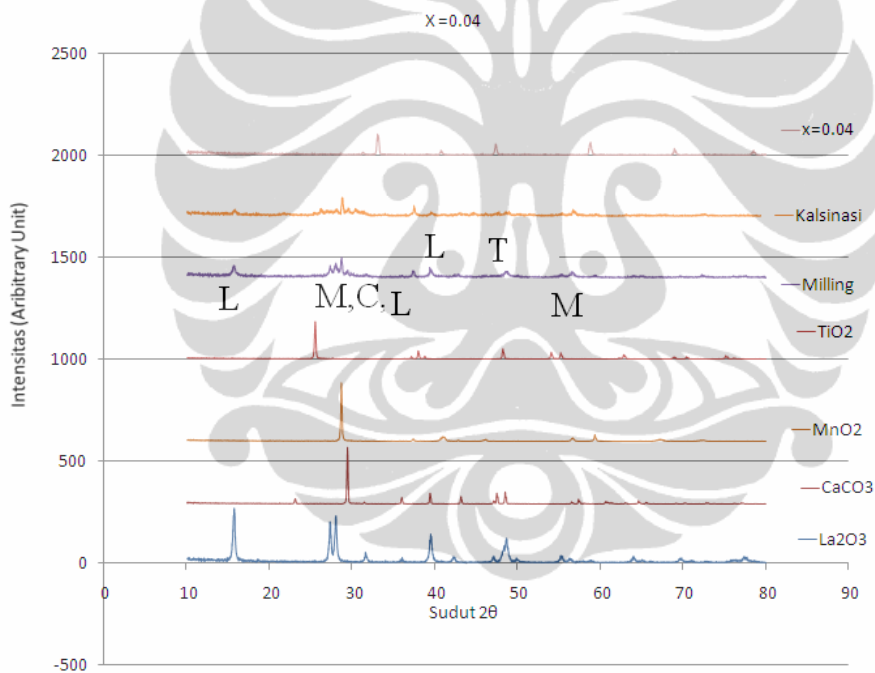
Gambar 4.5: Pola umum XRD setelah tiap proses

Tampak bahwa campuran bahan dasar telah dimilling selama 25 jam belum terbentuk fasa yang diinginkan, namun campuran sudah terlihat homogen. Kemudian setelah proses kalsinasi, fasa Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) telah terdekomposisi, dan setelah proses sintering terbentuk fasa baru yang terindikasi dengan munculnya puncak-puncak baru. Untuk mengamati

dan menganalisis hadirnya puncak-puncak baru ini diperlukan suatu perangkat lunak seperti program PCDFWIN (ICDD), Match, RIETAN (Rietveld Analysis), atau program GSAS. Dan special untuk program RIETAN dan GSAS diperlukan parameter-parameter input seperti parameter kisi, space group (grup ruang) dan posisi atom dari struktur fasa yang ter bentuk.

#### 4.2.1 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,04$ )

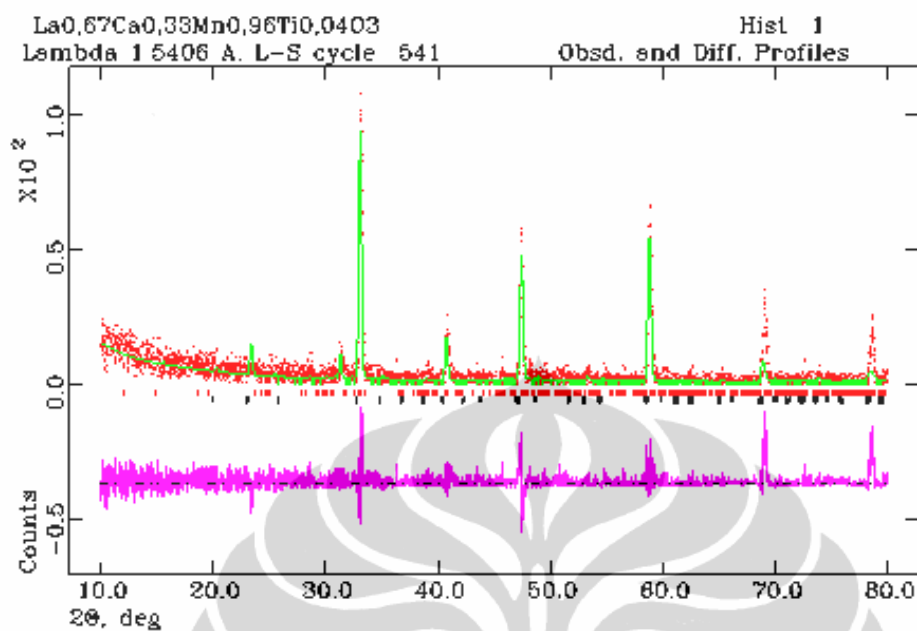
Pada gambar 4.6 diperlihatkan pola difraksi sinar X bahan dasar, hasil milling, kalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  (selama 5 jam), dan hasil sintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$  (selama 12 jam) untuk sampel  $x = 0,04$ .



Gambar 4.6: Pola XRD pada sampel  $x = 0,04$

Keterangan:

L=  $\text{La}_2\text{O}_3$  , C= $\text{CaCO}_3$  , M= $\text{MnO}_2$  , T=  $\text{TiO}_2$



Gambar 4.7: Hasil refinement pada sampel  $x = 0.04$  dengan menggunakan program GSAS

Gambar 4.7 merupakan hasil refinement program GSAS pola difraksi sinar X paduan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.04$ ). Identifikasi fasa paduan ini merujuk pada Grier et al (1994) pada ICDD nomor 46-0513[40]. Dan parameter kisi, space group, dan posisi atom ditunjukkan pada tabel 4.5.

Tabel 4.5 Data input untuk refinement GSAS

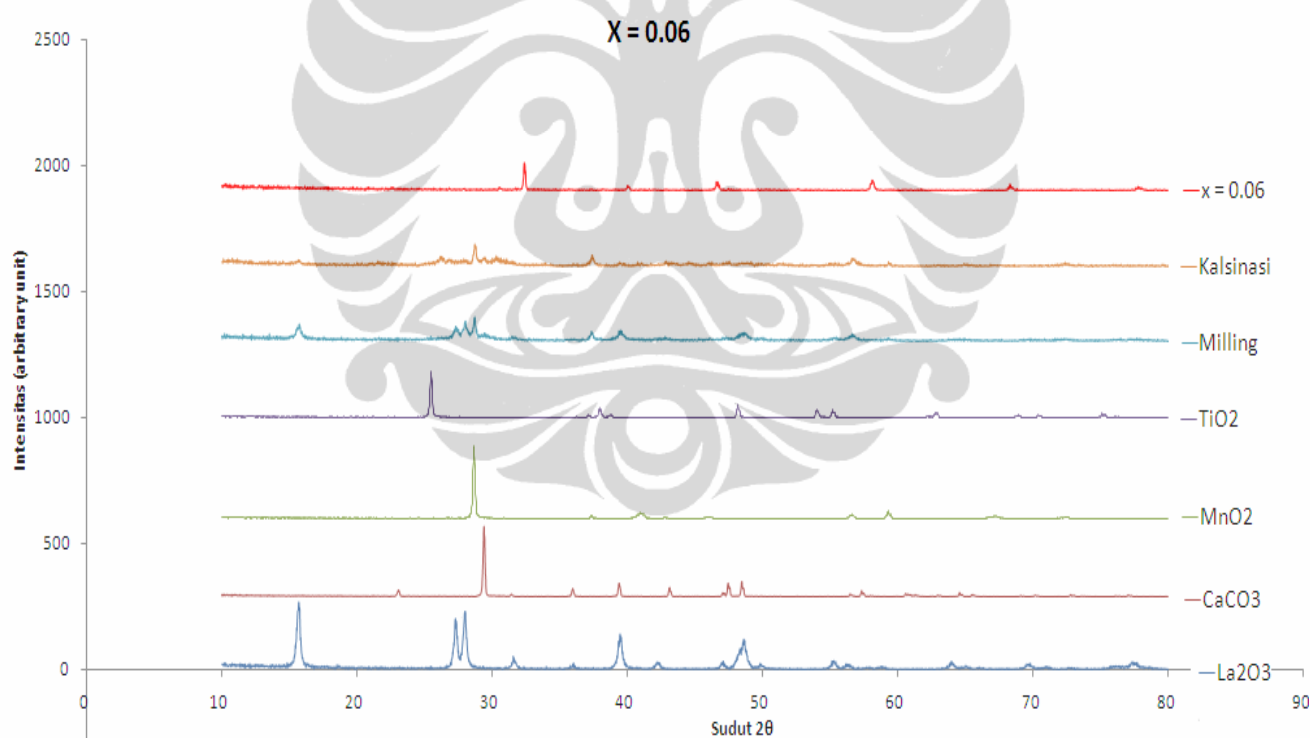
Space Group	Parameter Kisi (Angstrom)			Atom	Posisi Atom		
	A	b	C		X	Y	Z
Pnma	5.443	7.683	5.453	La	0,021200	0,250000	-0,004300
				Ca	0,021200	0,250000	-0,004300
				Mn	0,000000	0,000000	0,500000
				Ti	0,000000	0,000000	0,500000
				O(1)	0,478100	0,250000	-0,176200
				O(2)	0,714500	-0,023900	0,752900



Setelah melakukan *cycle* sebanyak 544 kali hingga diperoleh kualitas fitting (*goodness of fit*) *chi-square* 0,9773, *wRp fitted* 0,4183 dan *wRp background* 0,6115, diperoleh bahwa sampel terdiri dari dua fasa, yaitu fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Fraksi massa yang didapatkan pada sampel  $x = 0,04$  ini adalah 96,9 % dan 3,1 % berat yang berturut-turut untuk fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Sedangkan struktur Kristal fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$  adalah Orthorhombic dengan parameter kisi  $a = 5,462 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,724 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,466 \text{ \AA}$ . Sedangkan massa jenis  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$  adalah  $6,017 \text{ g/cm}^3$ .

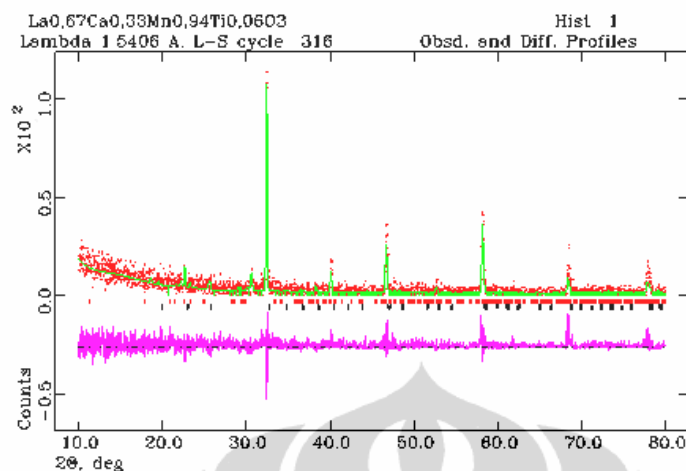
#### 4.2.2 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,06$ )

Pada gambar 4.8 diperlihatkan pola difraksi sinar X bahan dasar, hasil milling, kalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  (selama 5 jam), dan hasil sintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$  (selama 12 jam) untuk sampel  $x = 0,06$ .



Gambar 4.8: Pola XRD pada sampel  $x = 0,06$

Pada Gambar 4.9 diperlihatkan hasil refinement program GSAS untuk sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3$

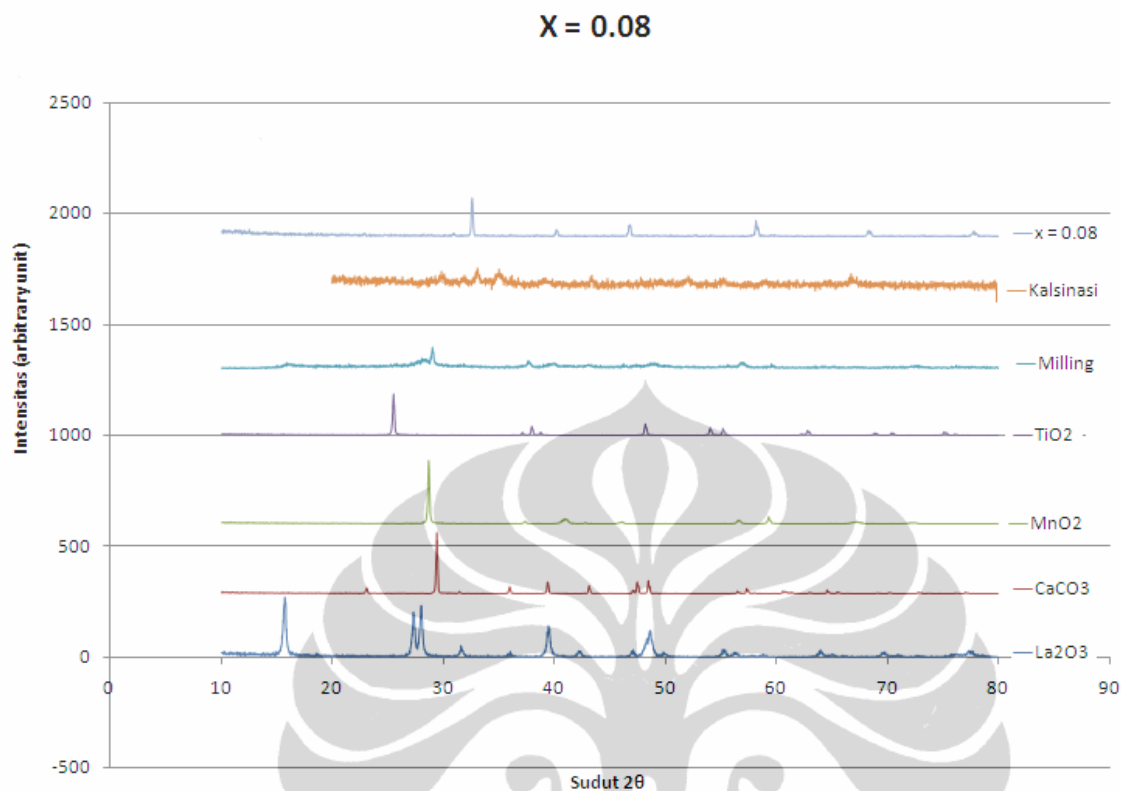


Gambar 4.9: Hasil refinement pada sampel  $x = 0.06$  dengan menggunakan GSAS

Setelah melakukan *cycle* sebanyak 316 kali hingga diperoleh kualitas fitting (goodness of fit) *chi-square* 0,8885, *wRp fitted* 0,4125 dan *wRp background* 0,6611, diperoleh bahwa sampel terdiri dari dua fasa, yaitu fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Fraksi massa yang didapatkan pada sampel  $x = 0,06$  ini adalah 88,7 % dan 11,3 % berat yang berturut-turut untuk fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Sedangkan struktur Kristal fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3$  adalah Orthorhombic dengan parameter kisi  $a = 5,469 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,740 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,460 \text{ \AA}$ . Sedangkan massa jenis  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3$  adalah  $6,002 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.2.3 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,08$ )

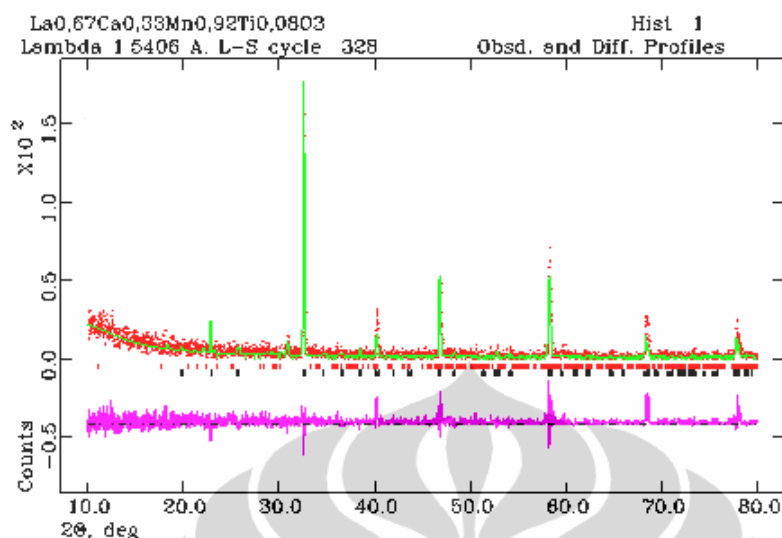
Pada gambar 4.10 diperlihatkan pola difraksi sinar X bahan dasar, hasil milling, kalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  (selama 5 jam), dan hasil sintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$  (selama 12 jam) untuk sampel  $x = 0,08$ .



Gambar 4.10: Pola XRD pada sampel x =0.08

Tampak bahwa campuran bahan dasar telah dimilling selama 25 jam belum terbentuk fasa yang diinginkan, namun campuran sudah tampak homogen. Kemudian setelah proses kalsinasi, fasa Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) telah terdekomposisi, setelah proses sintering terbentuk fasa baru.

Pada Gambar 4.11 diperlihatkan hasil refinement program GSAS untuk sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$



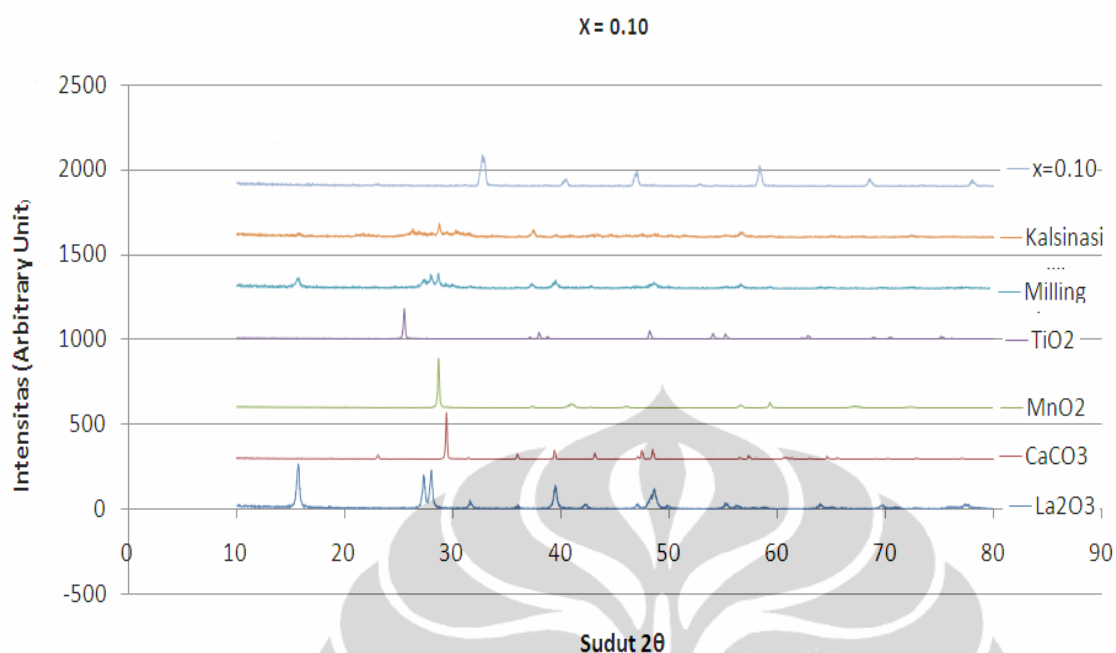
Gambar 4.11: Hasil refinement pada sampel  $x = 0.08$  dengan menggunakan GSAS

Setelah melakukan *cycle* sebanyak 316 kali hingga diperoleh kualitas fitting (goodness of fit) *chi-square* 1,010, *wRp fitted* 0,4128 dan *wRp background* 0,5821, diperoleh bahwa sampel terdiri dari dua fasa, yaitu fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Fraksi massa yang didapatkan pada sampel  $x = 0,08$  ini adalah 92,3 % dan 7,7 % berat yang berturut-turut untuk fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Sedangkan struktur Kristal fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$  adalah Orthorhombic dengan parameter kisi  $a = 5,495 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,763 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,472 \text{ \AA}$ . Sedangkan massa jenis  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$  adalah  $5,932 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.2.4 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,10$ )

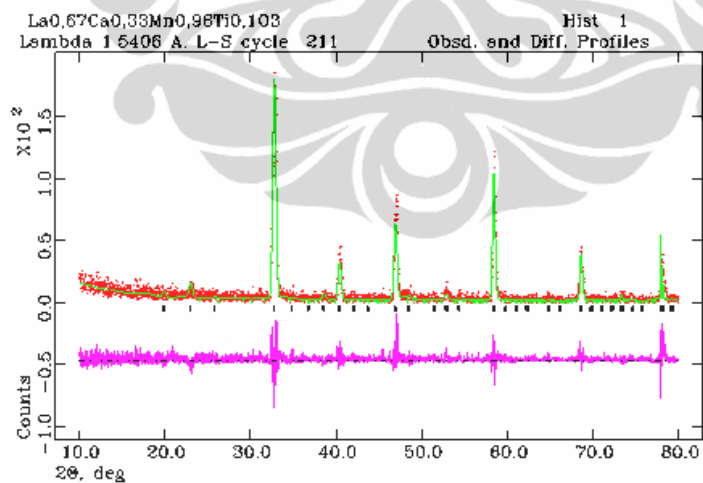
Pada gambar 4.12 diperlihatkan pola difraksi sinar x bahan dasar, hasil milling, kalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  (selama 5 jam), dan hasil sintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$  (selama 12 jam) untuk sampel  $x = 0,10$ .

Tampak bahwa campuran bahan dasar telah dimilling selama 25 jam belum terbentuk fasa yang diinginkan, namun campuran sudah tampak homogen. Kemudian setelah proses kalsinasi, fasa Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) telah terdekomposisi, setelah proses sintering terbentuk fasa baru.



Gambar 4.12: Pola XRD pada sampel  $x = 0.10$

Pada Gambar 4.13 diperlihatkan hasil refinement program GSAS untuk sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_3$



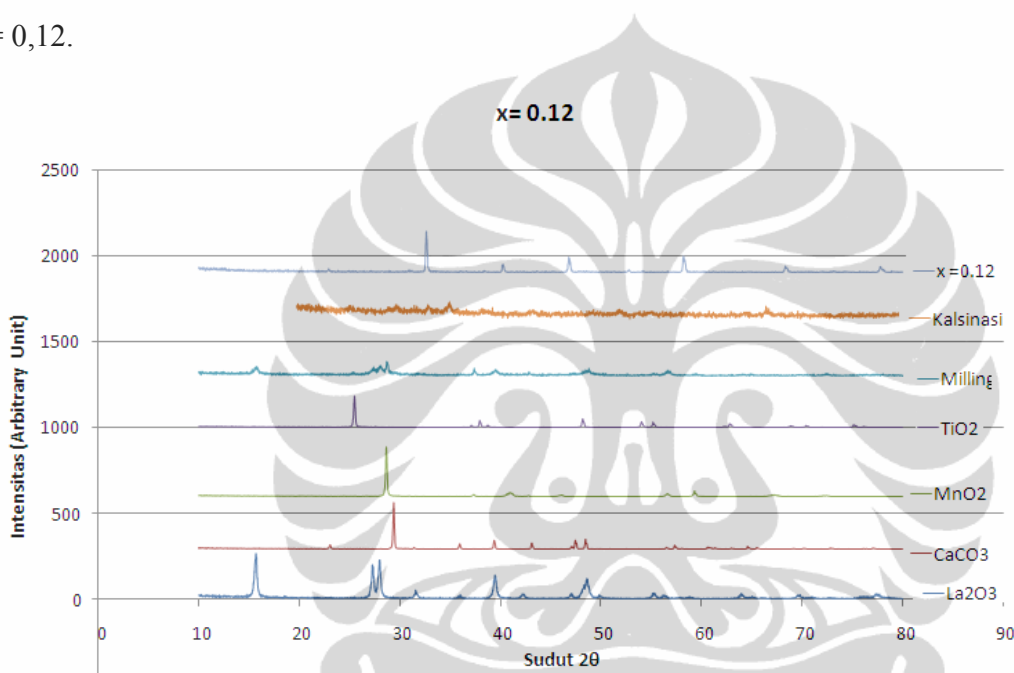
Gambar 4.13: Hasil refinement pada sampel  $x = 0.10$  dengan menggunakan GSAS

Setelah melakukan *cycle* sebanyak 211 kali hingga diperoleh kualitas fitting (goodness of fit) *chi-square* 1,183 , *wRp fitted* 0,3919 dan *wRp background* 0,3058, diperoleh bahwa sampel

terdiri dari satu fasa, yaitu fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_3$ . Sedangkan struktur Kristal fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_3$  adalah Orthorhombic dengan parameter kisi  $a = 5,472 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,759 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,475 \text{ \AA}$ . Sedangkan massa jenis  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_3$  adalah  $5,957 \text{ g/cm}^3$ .

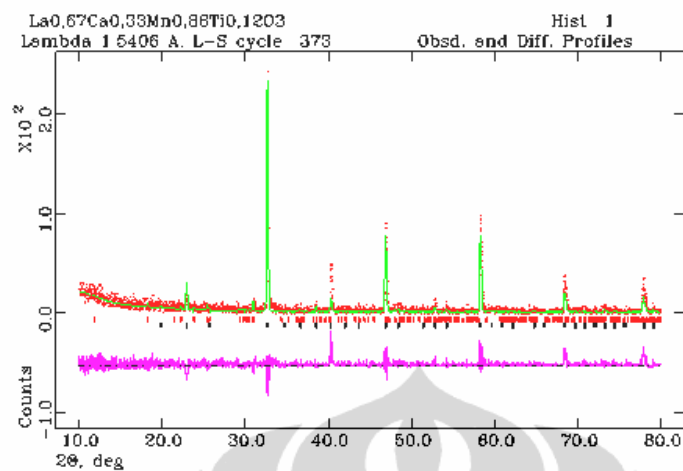
#### 4.2.5 Paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,12$ )

Pada gambar 4.14 diperlihatkan pola difraksi sinar X bahan dasar, hasil milling, kalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  (selama 5 jam), dan hasil sintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$  (selama 12 jam) untuk sampel  $x = 0,12$ .



Gambar 4.14: Pola XRD pada sampel  $x = 0.12$

Pada Gambar 4.15 diperlihatkan hasil refinement program GSAS untuk sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3$



Gambar 4.15: Hasil refinement pada sampel  $x = 0.12$  dengan menggunakan GSAS

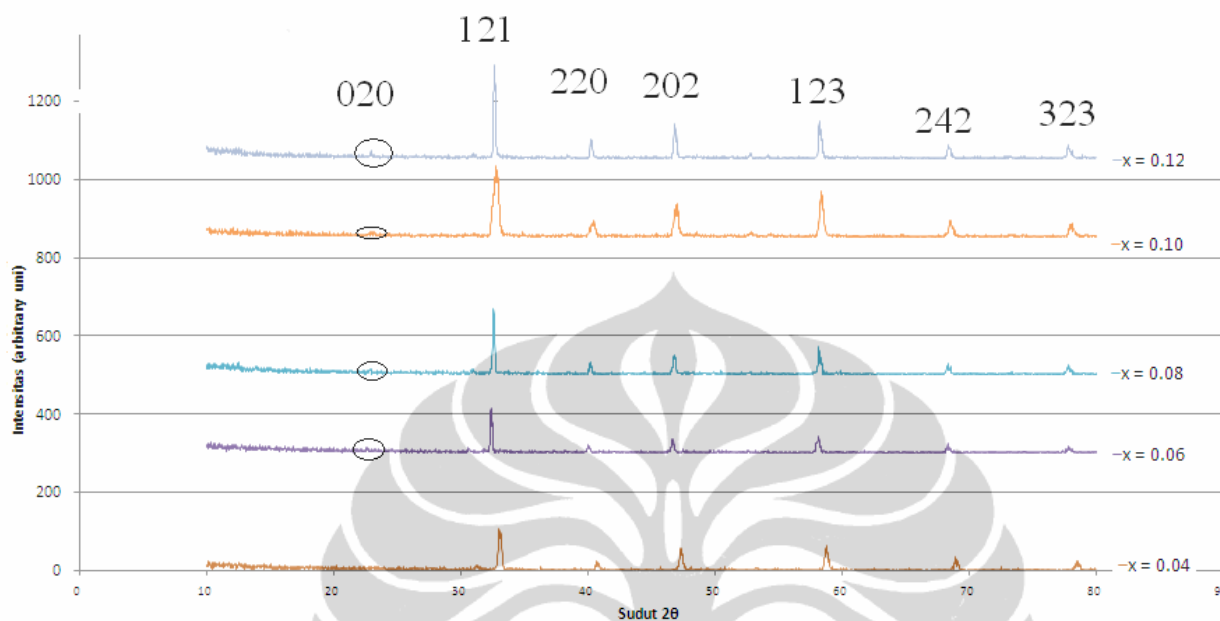
Setelah melakukan *cycle* sebanyak 373 kali hingga diperoleh kualitas fitting (goodness of fit) *chi-square* 1,142, *wRp fitted* 0,4135 dan *wRp background* 0,3666, diperoleh bahwa sampel terdiri dari dua fasa, yaitu fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Fraksi massa yang didapatkan pada sampel  $x = 0,12$  ini adalah 93,4 % dan 6,6 % berat yang berturut-turut untuk fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Sedangkan struktur Kristal fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3$  adalah Orthorhombic dengan parameter kisi  $a = 5,485 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,755 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,487 \text{ \AA}$ . Sedangkan massa jenis  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3$  adalah  $5,929 \text{ g/cm}^3$ .

Hasil refinement dari parameter kisi, volume unit cell, dan kerapatan atomik ditunjukkan pada tabel 4.6

Tabel 4.6 Daftar parameter kisi dari tiap komposisi  $x$

No	Nilai $x$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Massa jenis g/cm <sup>3</sup>
1	0.04	5.4625	7.7248	5.4662	230.6589	6.0170
2	0.06	5.4691	7.7409	5.4606	231.1778	6.0020
3	0.08	5.4952	7.7630	5.4727	233.4646	5.9320
4	0.1	5.4728	7.7592	5.4755	232.5141	5.9570
5	0.12	5.4857	7.7554	5.4873	233.4500	5.9290

#### 4.2.6. Pola Difraksi sinar-x Gabungan berdasarkan komposisi penambahan Ti



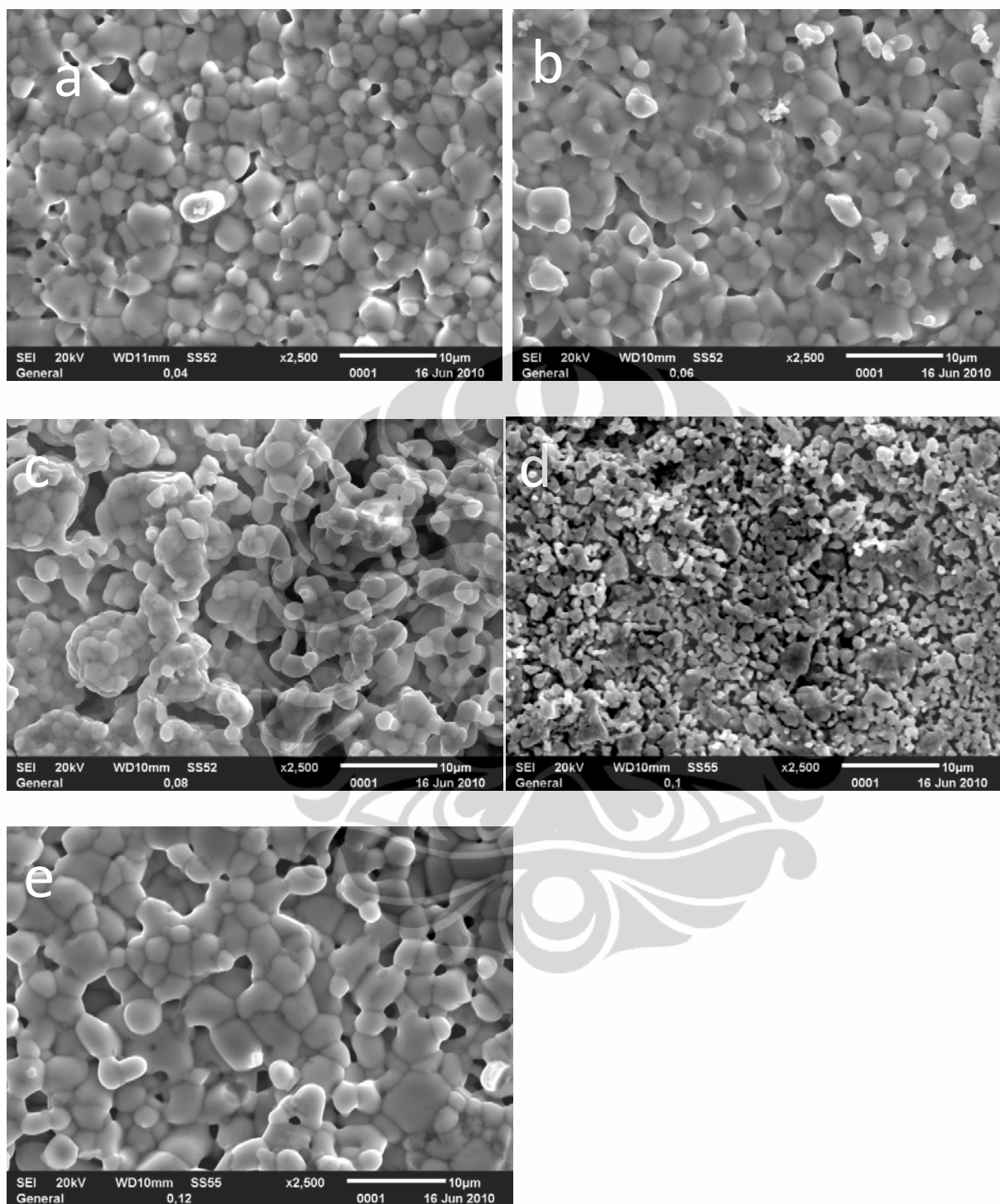
Gambar 4.16: Pola difraksi sinar-x gabungan berdasarkan komposisi x

Dari hasil diatas nampak bahwa puncak yang terdapat pada sudut  $22^{\circ}$ - $23^{\circ}$  (bidang 020 menurut data jazuli, 2007[4]) semakin menurun ketika komposisi x semakin kecil dan akhirnya hilang pada  $x = 0.04$ . Secara umum puncak-puncak yang lain juga mengalami penurunan intensitas tetapi tidak hilang sama sekali ketika komposisi x menurun.

#### 4.3. Hasil pengamatan morfologi permukaan sampel dengan SEM

Pada gambar 4.17 diperlihatkan foto struktur mikro dari beberapa variasi x dengan perbesaran 2500x.





Gambar 4.17: Sampel (a) $x = 0.04$  (b) $x = 0.06$  (c) $x=0.08$  (d) $x=0.10$  (e) $x=0.12$  untuk perbesaran 2500x

Pada Gambar 4.17 merupakan morfologi permukaan sampel dengan komposisi  $x = 0,04$ ;  $0,06$ ;  $0,08$ ;  $0,10$ , dan  $0,12$ , terlihat adanya proses difusi partikel hasil proses sintering yang dicirikan bentuk liquiditas permukaan partikel satu dengan partikel yang berdekatan. Partikel secara umum berbentuk bulat dan saling melekat antara satu dengan yang lainnya. Keadaan sampel  $x = 0,06$  hampir mirip dengan sampel yang pertama. Pada sampel kedua, difusi antar partikel terlihat banyak dibandingkan sampel yang pertama. Sedangkan sampel ketiga memiliki difusi antar partikel yang lebih jarang dibandingkan dua sampel sebelumnya. Porositas pada sampel ini tampak lebih banyak disertai ukuran-ukuran partikel yang relative lebih kecil dibandingkan  $x = 0,04$  dan  $x = 0,06$ . Sampel  $0,10$  memiliki ukuran diameter partikel yang lebih kecil dan tidak menampilkan difusi antar partikel yang jelas pada perbesaran  $2500x$ . Ruang udara antar partikel sangat dimungkinkan terjadi mengingat kecilnya ukuran partikel pada sampel ini. Bentuk partikel pada umumnya bulat dan menyebar secara merata. Pada Sampel  $0,12$ , bentuk dan kondisi partikel hampir mirip dengan  $x = 0,04$  dengan ukuran diameter partikel yang relative lebih besar. Melalui perhitungan skala garis pada gambar, didapatkan diameter untuk setiap komposisi  $x$  sebagai berikut:

Tabel 4.7: Hasil pengukuran diameter partikel pada Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Komposisi	Nilai $x$	Panjang minimum ( $\mu\text{m}$ )	Panjang maksimum ( $\mu\text{m}$ )
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$	0.04	1.6	3.6
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$	0.06	1.6	2.8
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$	0.08	1.2	1.6
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$	0.10	1.6	2.5
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$	0.12	1.7	6.3

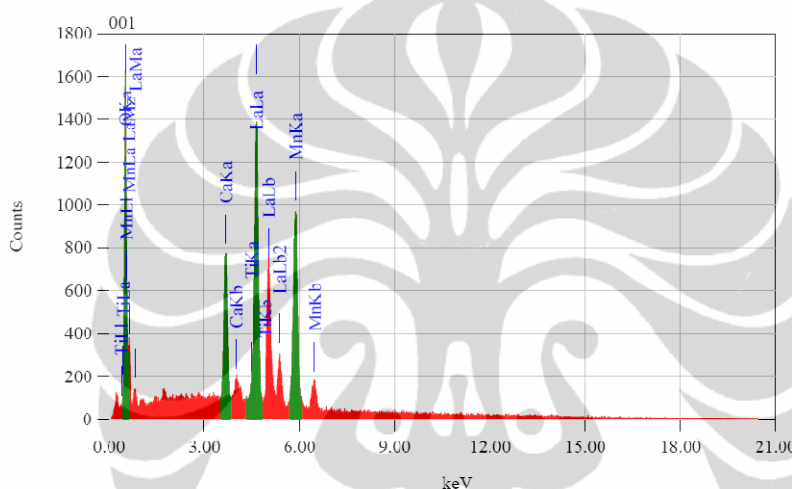
Perhitungan diameter diatas hanya berupa perkiraan karena adanya difusi dan aglomerasi menyebabkan mengurangi ketelitian dalam memnentukan batas-batas suatu partikel.

#### 4.4. Hasil analisis unsur dengan EDS

Pengukuran EDS dilakukan untuk memeriksa kembali kandungan unsur yang terdapat pada sampel dan meneliti kembali kemurnian paduan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . Hasil karakterisasi EDS kelima sampel dapat dilihat pada gambar-gambar berikut:

##### 4.4.1 Bahan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,04$ )

Pada Gambar 4.18 ditunjukkan hasil pengujian sampel  $x = 0,04$  dengan EDS



Gambar 4.18: Hasil analisis pada  $x = 0.04$  dengan menggunakan EDS

Hasil analisis komposisi unsur pada sampel  $x = 0,04$  ditunjukkan pada Tabel 4.8.

Tabel 4.8: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$

No	Unsur	Persen berat atom (%)	Persen atom (%)
1	Lanthanum	49.98	15.6
2	Calcium	5.97	6.46
3	Mangan	21.44	16.93
4	Titanium	0.14	0.13
5	Oksigen	22.47	60.89

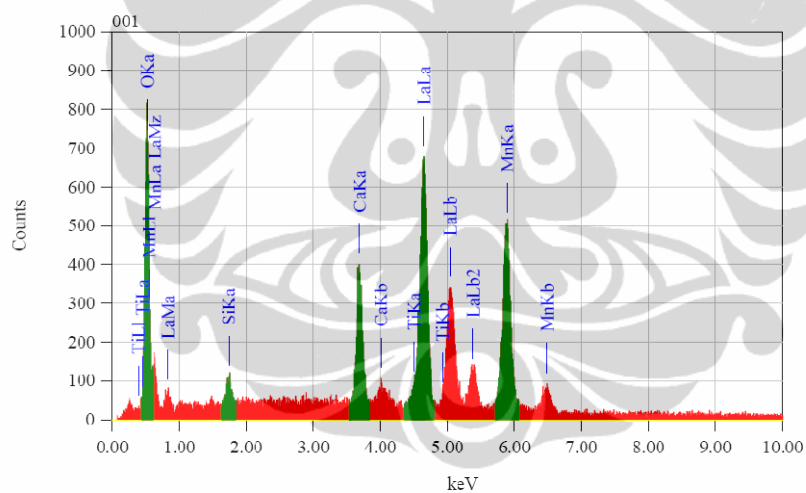
Pada tabel diatas ditemukan adanya pengotor berupa Silikon. Bila kita menghilangkan Silikon dari paduan ini maka didapatkan persentase atom sebagai berikut:

Tabel 4.9: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$  tanpa pengotor

No	Unsur	Normalisasi atom	%	Persen atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$ (%)
1	Lanthanum	15.6		13.4
2	Calcium	6.46		6.6
3	Mangan	16.93		19.2
4	Titanium	0.13		0.8
5	Oksigen	60.89		60

#### 4.4.2 Bahan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0,06$ )

Pada Gambar 4.19 ditunjukkan hasil pengujian sampel  $x = 0,06$  dengan EDS

Gambar 4.19: Hasil analisis pada  $x = 0.06$  dengan menggunakan EDS

Hasil analisis komposisi unsur pada sampel  $x = 0,06$  ditunjukkan pada Tabel 4.10.

Tabel 4.10: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ 

No	Unsur	Persen berat atom (%)	Persen atom (%)
1	Lanthanum	47.13	14.39
2	Calcium	5.99	6.3
3	Mangan	22.48	17.25
4	Titanium	0.56	0.5
5	Oksigen	22.82	60.13
6	Silikon	1.02	1.53

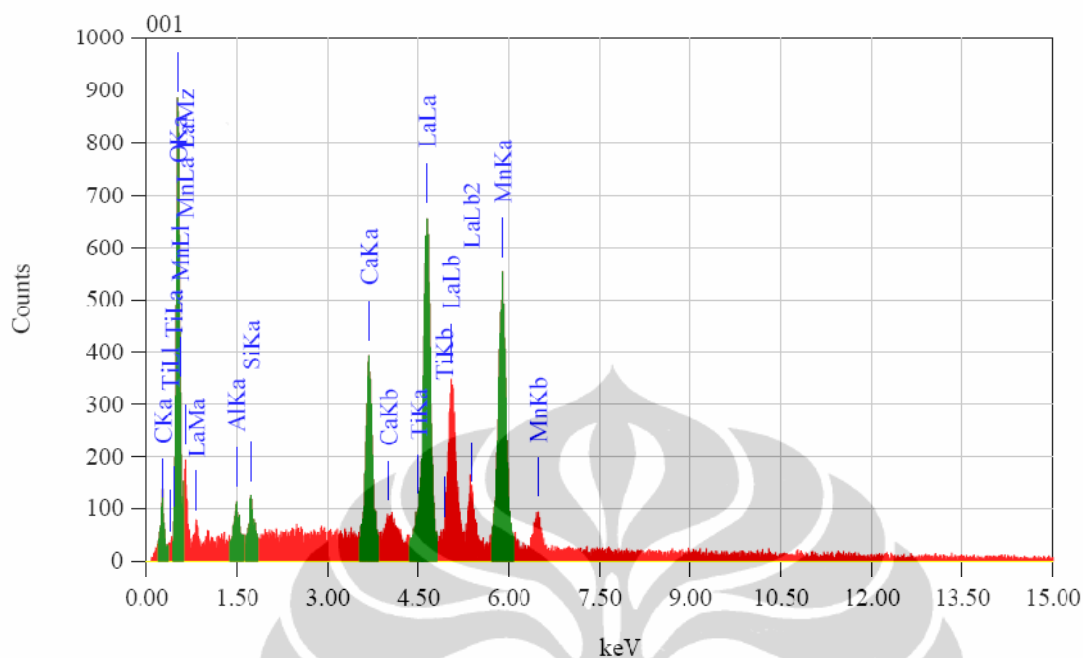
Pada tabel diatas tidak ditemukan adanya pengotor berupa Silikon. Bila kita cocokkan sampel ini dengan persentase unsure pada paduan yang sebenarnya maka:

Tabel 4.11: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$  tanpa pengotor

No	Unsur	Normalisasi % atom	Persen atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ (%)
1	Lanthanum	14.5	13.4
2	Calcium	6.4	6.6
3	Mangan	17.5	18.8
4	Titanium	0.51	1.2
5	Oksigen	61	60

#### 4.4.3 Paduan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0,08$ )

Pada Gambar 4.20 ditunjukkan hasil pengujian sampel  $x = 0,08$  dengan EDS



Gambar 4.20: Hasil analisis pada  $x = 0.08$  dengan menggunakan EDS

Hasil analisis komposisi unsur pada sampel  $x = 0,08$  ditunjukkan pada Tabel 4.12.

Tabel 4.12: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$

No	Unsur	Persen berat atom (%)	Persen atom (%)
1	Lanthanum	43.39	11.34
2	Calcium	5.2	4.72
3	Mangan	20.05	13.25
4	Titanium	0.67	0.51
5	Oksigen	25.04	56.82
6	Silikon	1.09	1.41
7	Aluminium	1.09	1.47
8	Carbon	5.2	4.72

Pada tabel diatas ditemukan adanya pengotor berupa Silikon, aluminum dan Carbon. Bila kita menghilangkan pengotor dari paduan ini maka didapatkan persentase atom sebagai berikut:

Tabel 4.13: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$  tanpa pengotor

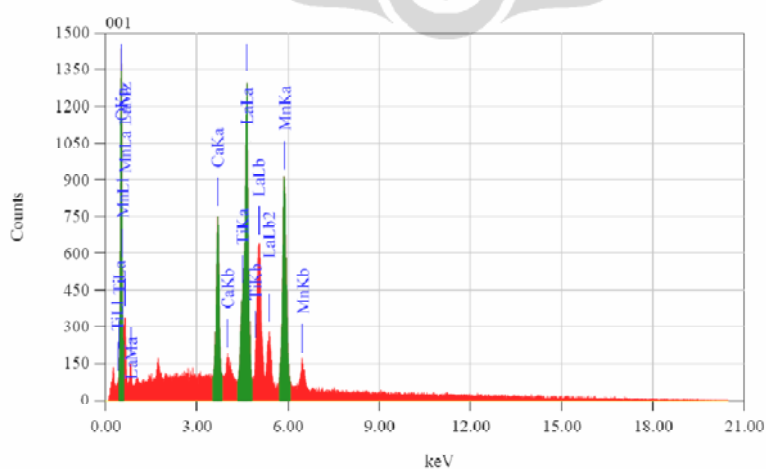
No	Unsur	Normalisasi atom	%	Persen atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ (%)
1	Lanthanum	13.1		13.4
2	Calcium	5.45		6.6
3	Mangan	15.29		18.4
4	Titanium	0.6		1.6
5	Oksigen	66		60

#### 4.4.4 Paduan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0,10$ )

Pada Gambar 4.22 ditunjukkan hasil pengujian sampel  $x = 0,10$  dengan EDS. Sedangkan hasil analisis komposisi unsur pada sampel  $x = 0,10$  ditunjukkan pada Tabel 4.14.

Tabel 4.14: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ 

No	Unsur	Persen berat atom (%)	Persen atom (%)
1	Lanthanum	46.27	13.74
2	Calcium	5.97	6.14
3	Mangan	20.04	15.04
4	Titanium	3.73	3.22
5	Oksigen	23.99	61.86

Gambar 4.21: Hasil analisis pada  $x = 0.10$  dengan menggunakan EDS

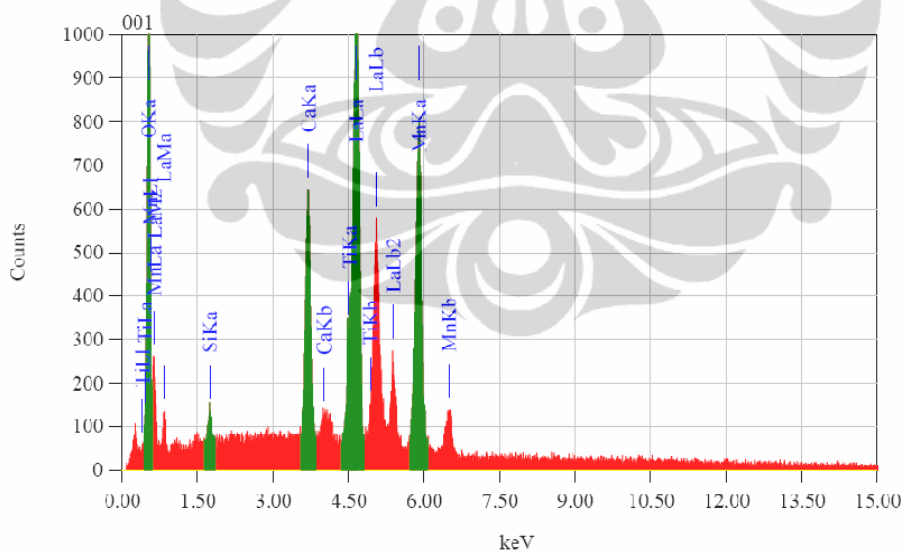
Pada tabel diatas tidak ditemukan adanya pengotor berupa Silikon. Bila kita cocokkan sampel ini dengan persentase unsure pada paduan yang sebenarnya maka:

Tabel 4.15: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$  tanpa pengotor

No	Unsur	Normalisasi atom	%	Persen atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ (%)
1	Lanthanum	13.74		13.4
2	Calcium	6.14		6.6
3	Mangan	15.04		18
4	Titanium	3.22		2
5	Oksigen	61.86		60

#### 4.4.5 Paduan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,12$ )

Pada Gambar 4.22 ditunjukkan hasil pengujian sampel  $x = 0,12$  dengan EDS



Gambar 4.22: Hasil analisis pada  $x = 0.12$  dengan menggunakan EDS

Hasil analisis komposisi unsure pada sampel  $x = 0,12$  ditunjukkan pada Tabel 4.16.



Tabel 4.16: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$ 

No	Unsur	Persen berat atom (%)	Persen atom (%)
1	Lanthanum	47.34	14.45
2	Calcium	5.75	6.08
3	Mangan	20.27	15.65
4	Titanium	3.37	2.98
5	Oksigen	22.55	59.76
6	Silikon	0.71	1.08

Pada tabel diatas ditemukan adanya pengotor berupa Silikon. Bila kita menghilangkan pengotor dari paduan ini maka didapatkan persentase atom sebagai berikut:

Tabel 4.17: Hasil Persentase Unsur Sampel  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$  tanpa pengotor

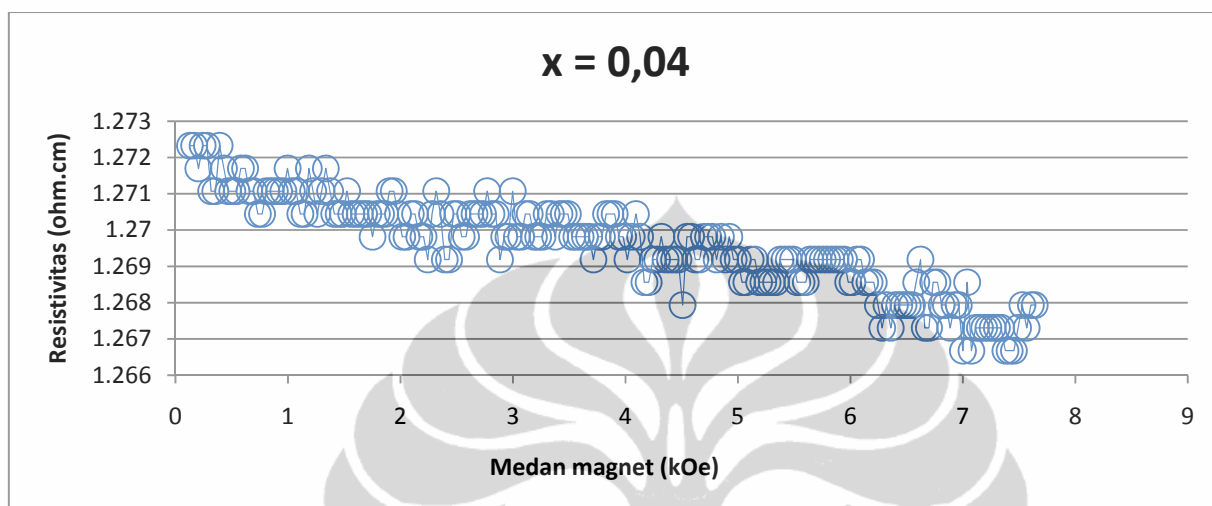
No	Unsur	Normalisasi atom %	Persen atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$ (%)
1	Lanthanum	14.61	13.4
2	Calcium	6.15	6.6
3	Mangan	15.82	17.6
4	Titanium	5	2.4
5	Oksigen	60.4	60

Dari semua pengujian dengan menggunakan EDS ini, tampak bahwa komposisi penambahan Ti, kurang mendekati komposisi stoikiometri yang diinginkan. Namun kecenderungan dari fenomena yang diinginkan sudah diperoleh. Sehingga berdasarkan hasil EDS tersebut dapat dilihat pola kecenderungan penambahan Ti ditinjau dari perubahan rasio magnetoresistansinya.

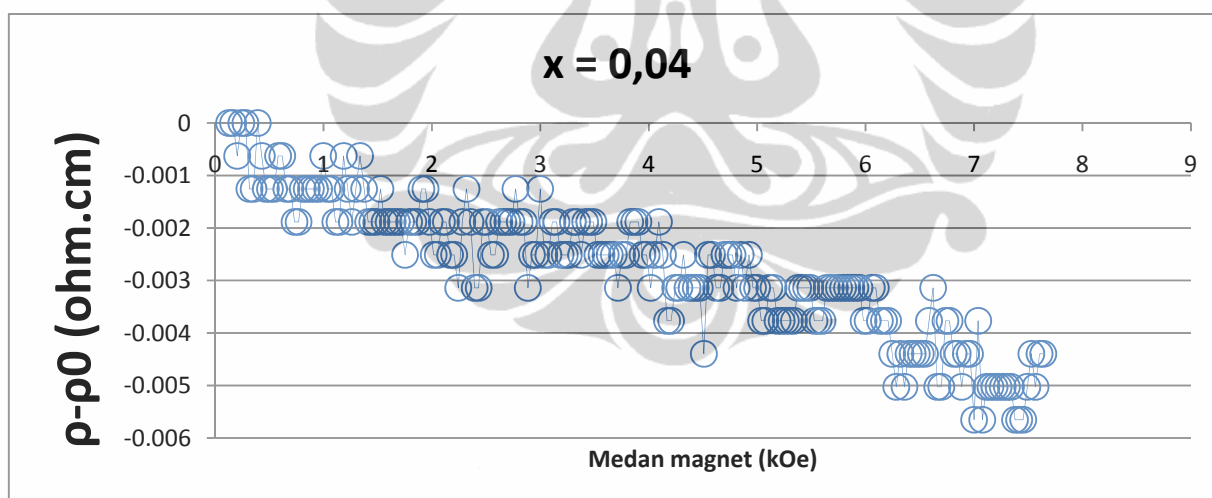
#### 4.5. Hasil Pengujian Rasio Magnetoresistansi menggunakan Four Point Probe (FPP)

Pada Gambar 4.23 hingga 4.38 merupakan kurva hubungan antara resistansi, perubahan resistansi dan rasio magnetoresistansi sebagai fungsi medan magnet terapan yang berturut-turut untuk komposisi  $x = 0,04$ ;  $x = 0,06$ ;  $x = 0,08$ ;  $x = 0,10$ ; dan  $x = 0,12$  dengan arus 1 mA. Karakterisasi dengan FPP (Four Point Probe) dilakukan pada suhu kamar (sekitar  $25^\circ\text{C}$ ) dengan

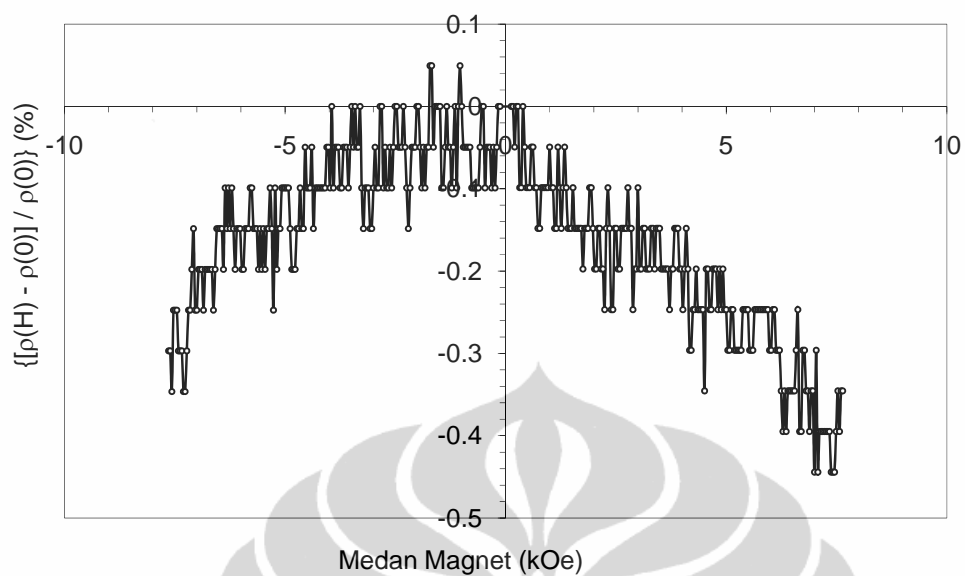
menghitung resistansi sampel setelah diberikan medan magnet. Magnetoresistansi dapat dihitung dengan equation 1. Tampak bahwa semakin meningkatnya medan magnet resistansi dan kemudian rasio magnetoresistansinya semakin menurun.



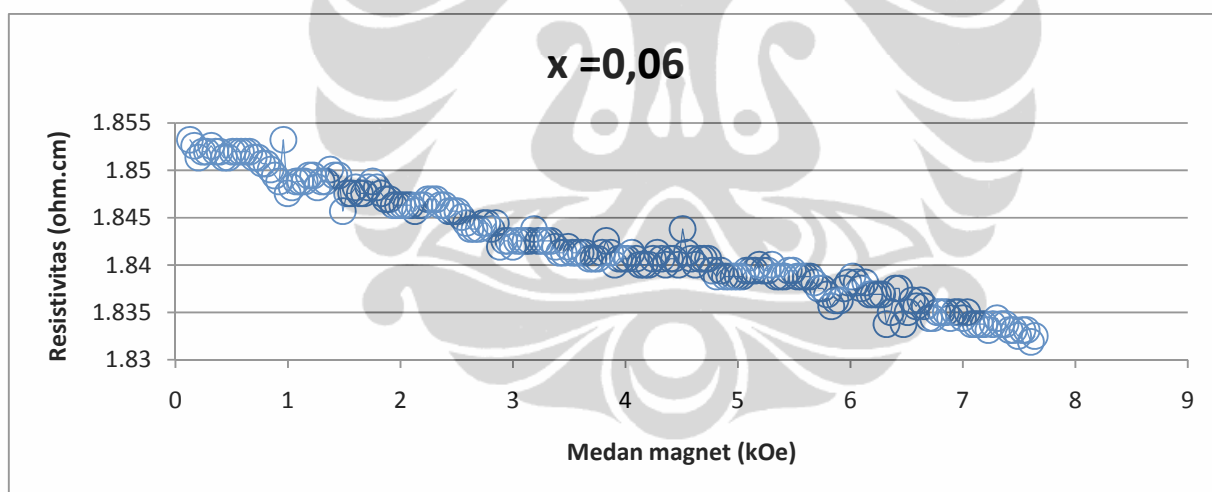
Gambar 4.23 Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk  $x = 0,04$



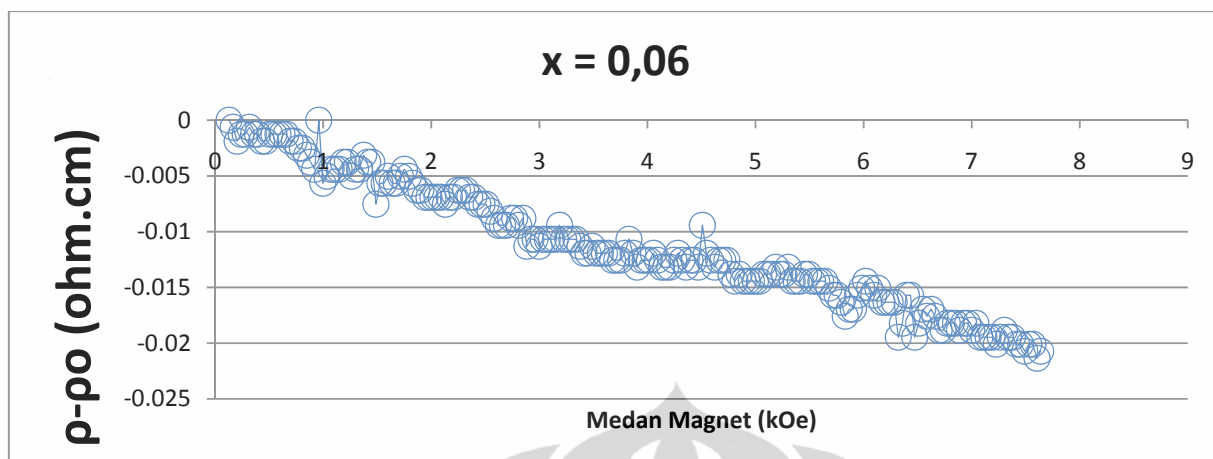
Gambar 4.24: Grafik medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho - \rho_0$ ) untuk  $x = 0,04$



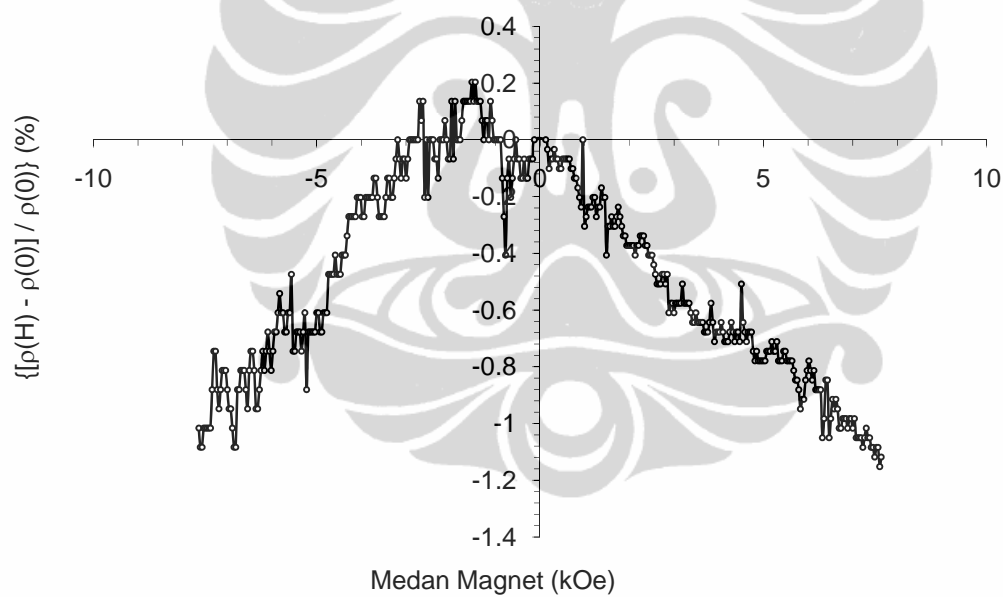
Gambar 4.25: Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada  $x = 0.04$



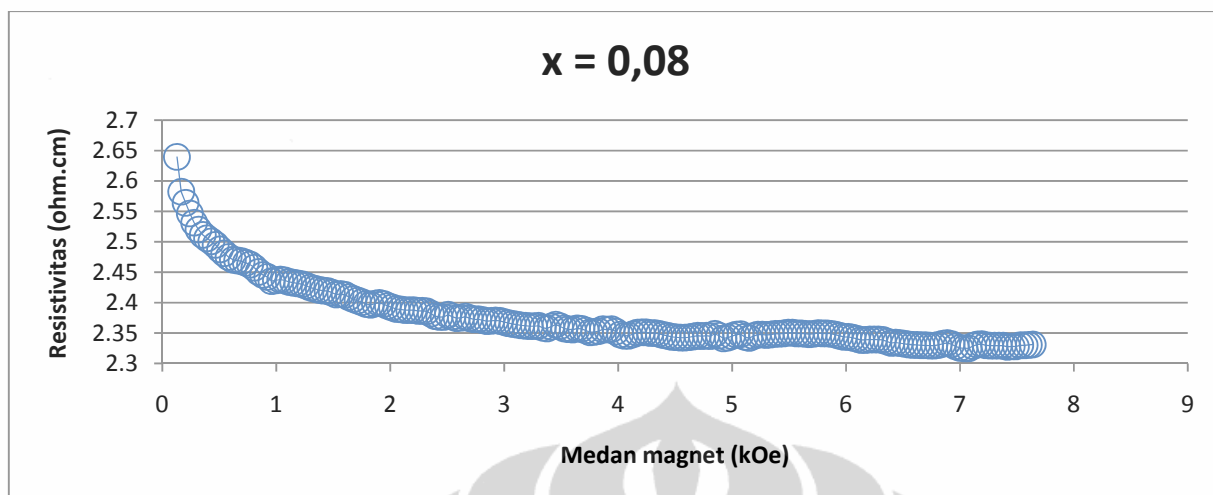
Gambar 4.26 Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk  $x = 0.06$



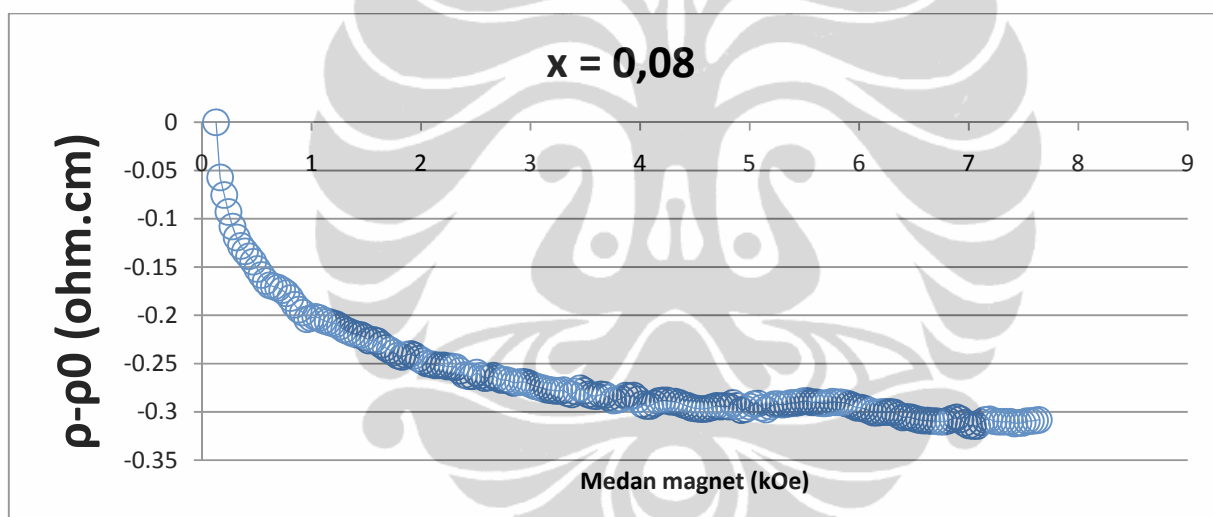
Gambar 4.27 Grafik medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho - \rho_0$ ) untuk  $x = 0,06$



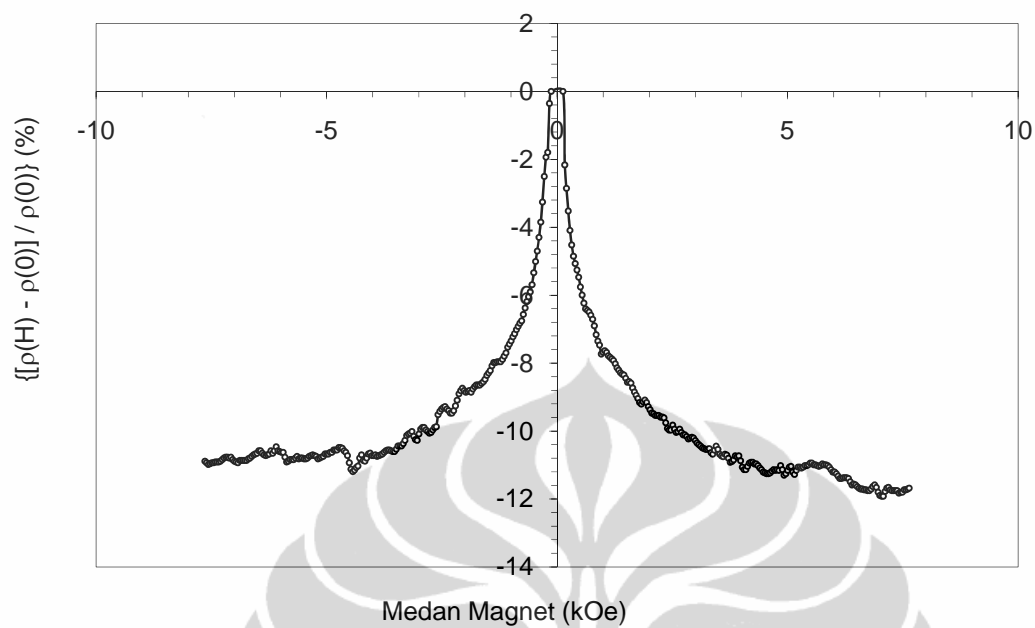
Gambar 4.28 Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada  $x = 0.06$



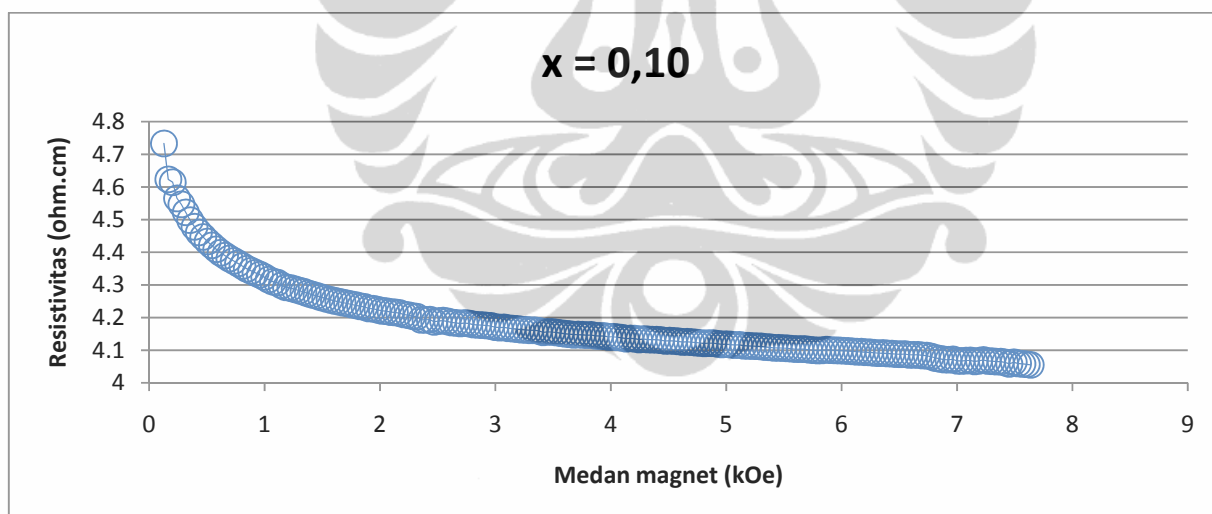
Gambar 4.29 Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk  $x = 0,08$



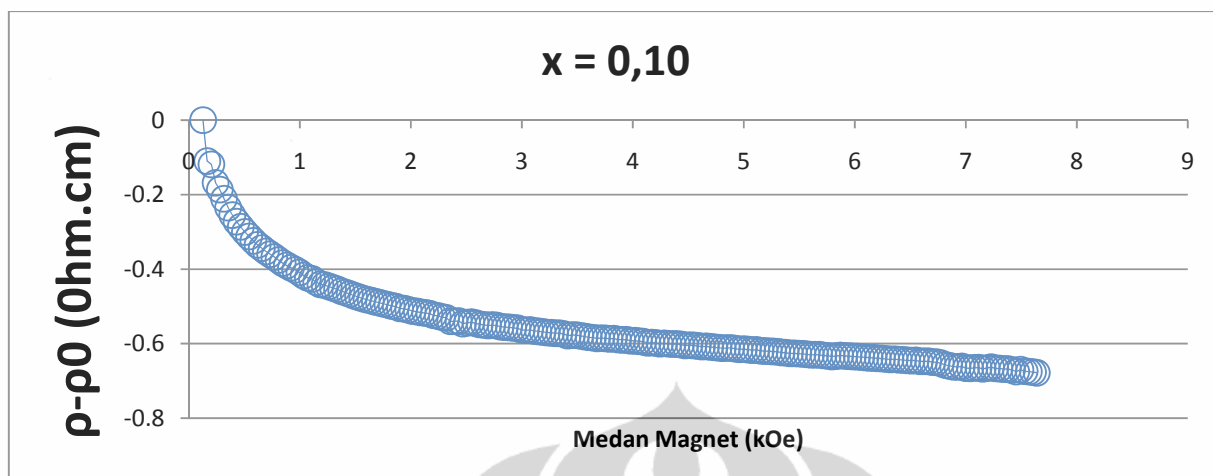
Gambar 4.30 Grafik medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho - \rho_0$ ) untuk  $x = 0,08$



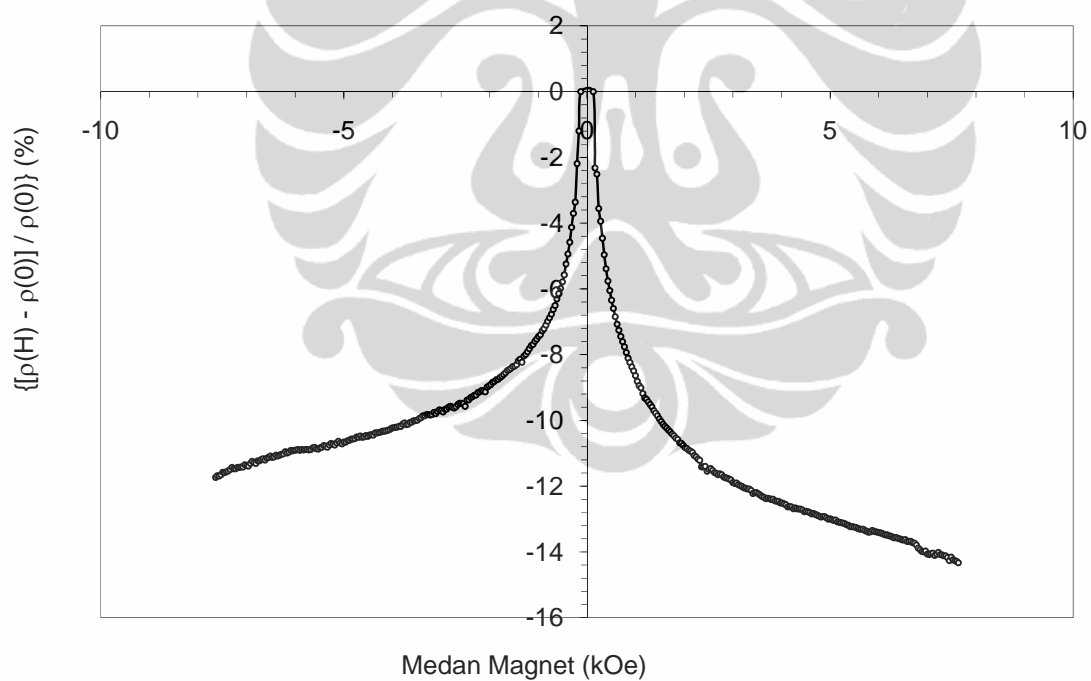
Gambar 4.31 Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada  $x = 0.08$



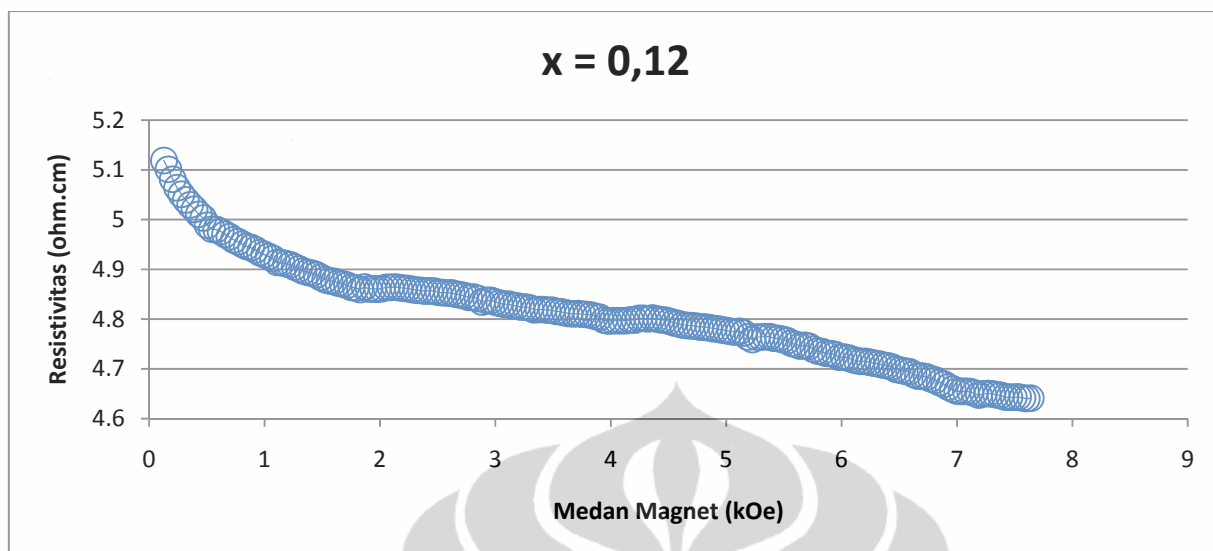
Gambar 4.32 Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk  $x = 0,10$



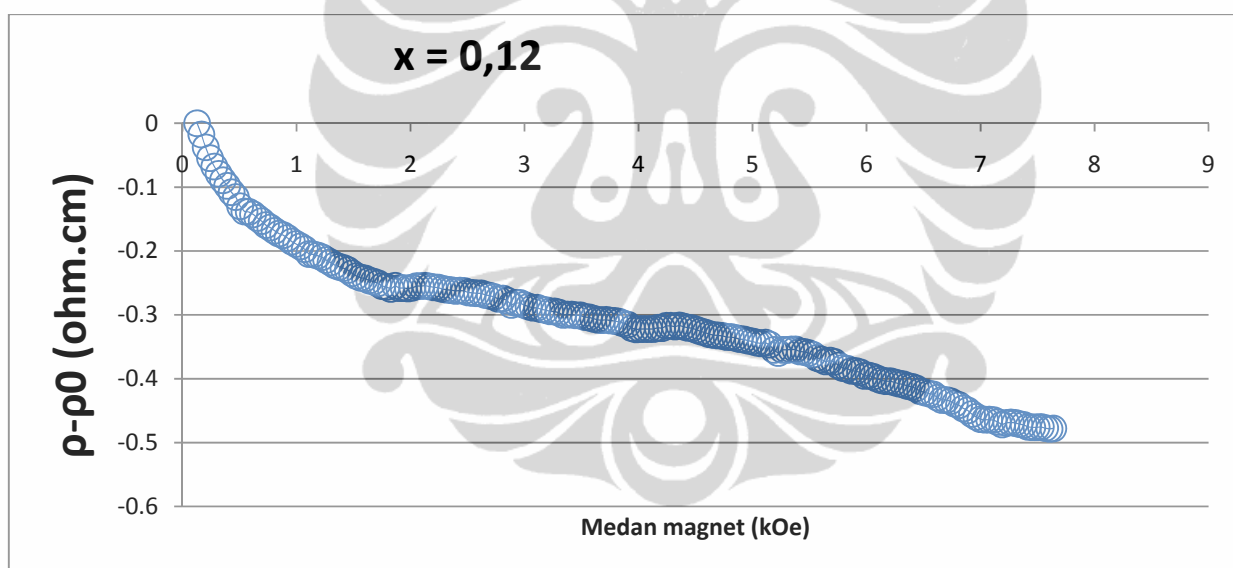
Gambar 4.33 Grafik medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho - \rho_0$ ) untuk  $x = 0,10$



Gambar 4.34 Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada  $x = 0.10$

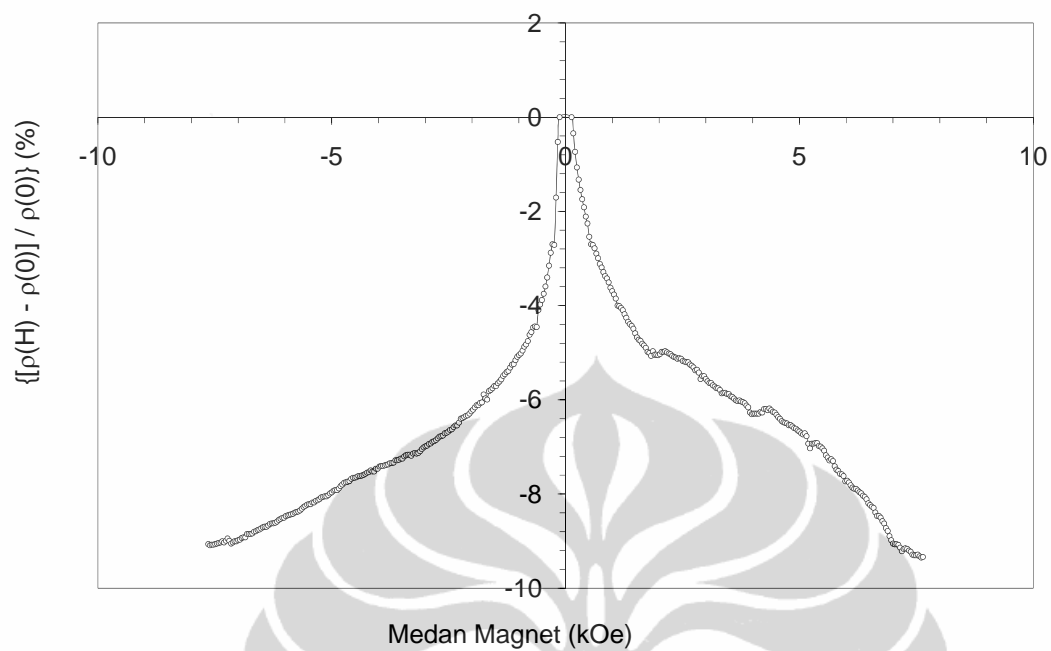


Gambar 4.35 Grafik medan magnet H vs resistivitas ( $\rho$ ) untuk  $x = 0,12$

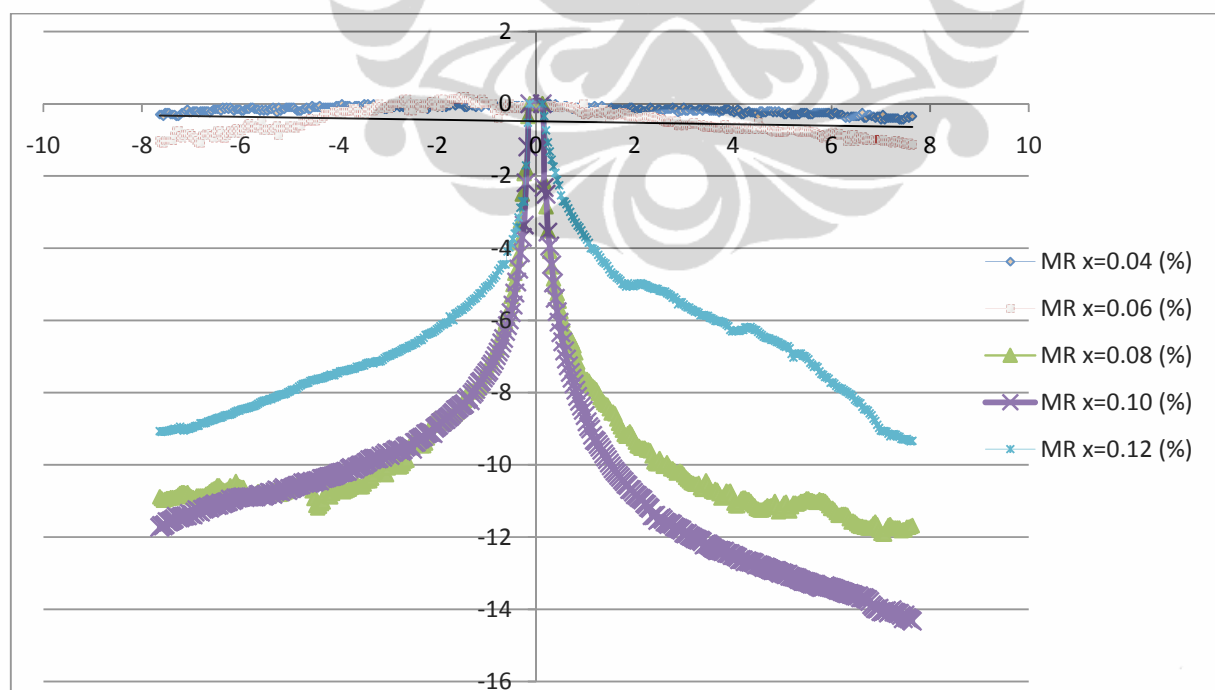


Gambar 4.36 Grafik medan magnet H vs perubahan resistivitas ( $\rho - \rho_0$ ) untuk  $x = 0,12$





Gambar 4.37 Hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada  $x = 0.12$

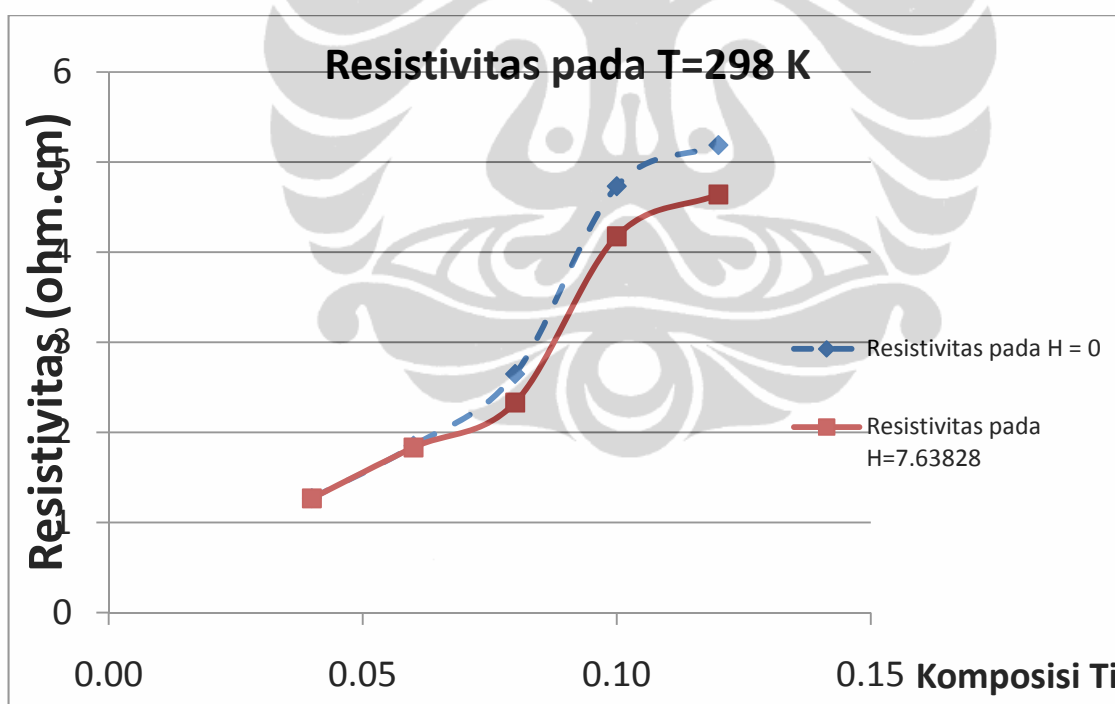


Gambar 4.38 Gabungan hasil Pengukuran Magnetoresistansi pada dengan berbagai variasi nilai x

Pada Gambar 4.38 tampak terjadi penurunan resistivitas dengan meningkatnya medan magnet yang diterapkan baik pada arah kutub positif maupun pada arah kutub negative. Dan terlihat pula bahwa kecenderungan penurunan rasio magnetoresistansi seiring penambahan kandungan Ti di dalam sampel sampai pada  $x = 0,10$  kemudian rasio magnetoresistansi meningkat kembali.

#### 4.6. Analisa dan Diskusi

Pada Gambar 4.40 merupakan kurva hubungan antara resistivitas sampel terhadap penambahan komposisi Ti. Pada Gambar 4.39 menunjukkan bahwa secara umum bertambahnya dopan Ti kedalam bahan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  akan meningkatkan nilai resistivitas bahan tersebut. Hal ini disebabkan bahwa titanium oksida bersifat insulator. Sehingga sangat logis bila penambahan kandungan Ti ke dalam sampel dapat meningkatkan nilai resistivitas sampel tanpa ada pengaruh medan magnet luar atau terapan ( $H = 0$ ). Namun resistivitas ini dapat menurun bila ada pengaruh medan magnet luar atau terapan ( $H \neq 0$ ).



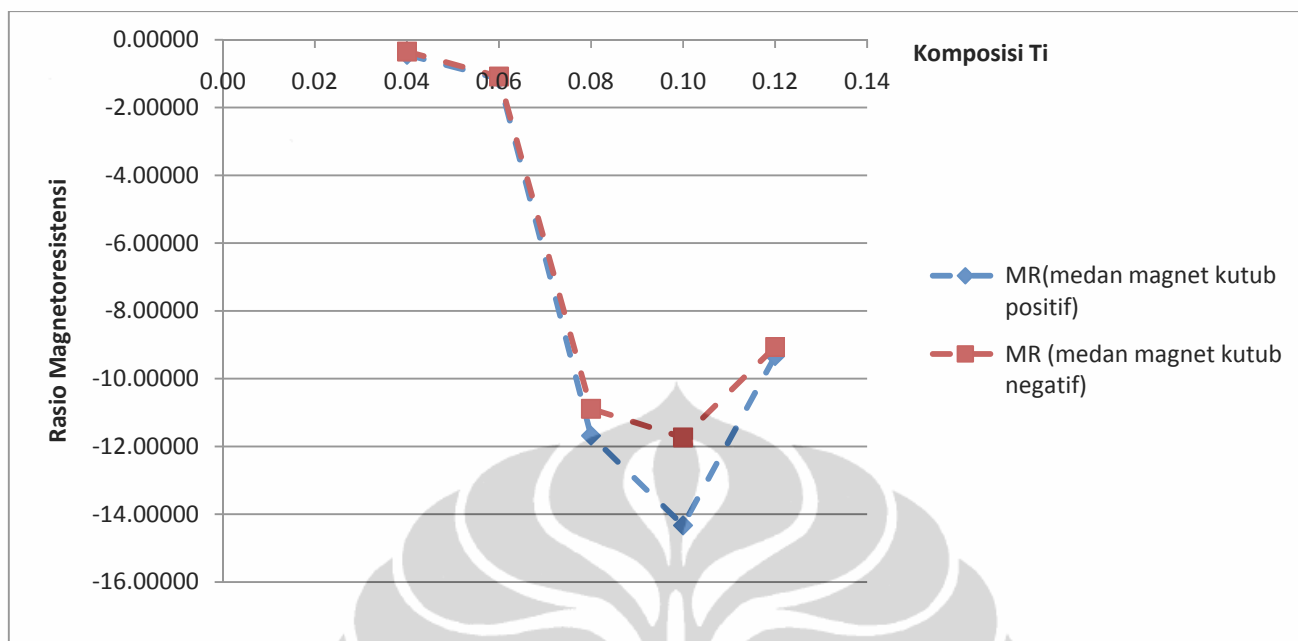
Gambar 4.39: Nilai resistivitas  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  pada medan magnet  $H = 0$

Konduktivitas bahan terutama bahan yang memiliki sifat magnetoresistance dipengaruhi oleh dua factor penting, yaitu yang pertama adalah dipengaruhi oleh adanya hamburan electron bebas

(free electron scatter) dan yang kedua adalah dipengaruhi oleh momen dipol. Dan menurut model *magnetic granular solid* bahwa besaran resistivitas dianggap merupakan suatu hasil proses hamburan (*scattering*) dari electron oleh potensial grain dan magnetic momen dipole antara domain di dalam suatu *grain* atau butir. Faktor-faktor penyebab munculnya hamburan electron adalah adanya impuritas (ketidakmurnian bahan), porositas atau void (kekosongan), dan adanya cacat kristal. Sedangkan yang mempengaruhi momen dipol adalah spin magnetic bahan dalam sebuah domain magnetic.

Faktor impuritas atau ketidak murnian bahan dapat merujuk pada hasil pengujian dengan menggunakan XRD seperti yang terlihat pada Gambar 4.6 hingga Gambar 4.15. Pada  $x = 0,04$ ;  $x = 0,06$ ;  $x = 0,08$ ; dan  $x = 0,12$  menunjukkan bahwa hasil refinement pola difraksi sinar-x, sampel terdiri dari dua fasa. Sedangkan untuk  $x = 0,10$  menunjukkan bahwa hasil refinement pola difraksi sinar-x, sampel terdiri satu fasa. Ketidakmurnian fasa pada sampel ini memberikan peluang terganggunya perjalanan electron yang berakibat terjadinya hamburan electron pada kisi. Kemudian factor kedua adalah adanya porositas atau void pada sampel. Berdasarkan hasil yang diperoleh dari pengujian SEM, tampak bahwa porositas sampel meningkat dengan bertambahnya titanium. Dan factor yang ketiga adalah cacat Kristal, dimana cacat Kristal ini akan terbentuk bila mana pada sampel tersebut memiliki kandungan fasa lebih dari satu dan adanya porositas, sehingga secara mikroskopik dapat mengakibatkan munculnya cacat-cacat Kristal baik titik maupun garis. Hal ini juga sangat mempengaruhi konduktivitas sampel.

Pengaruh rasio magnetoresistansi terhadap variasi komposisi Ti diperlihatkan pada Gambar 4.40. Pada Gambar 4.40 tampak bahwa penambahan nilai komposisi Ti (nilai  $x$ ) awalnya rasio magnetoresistansi pada  $x = 0.04$  turun dari 0,4% hingga 14% pada  $x = 0.10$ . Namun setelah penambahan komposisi Ti selanjutnya, nilai rasio magnetoresistansinya meningkat kembali. Hal yang sangat menarik untuk dipahami adalah terjadi titik optimum dari penurunan nilai rasio magnetoresistansi pada  $x = 0,10$ .



Gambar 4.40 Grafik komposisi x vs rasio magnetoresistansi pada medan magnet maximum

Berdasarkan teori seperti yang telah diungkapkan di atas bahwa besaran resistivitas dianggap merupakan suatu hasil proses hamburan (*scattering*) dari electron oleh potensial grain dan magnetic momen dipole antara domain di dalam suatu *grain* atau butir. Jadi menurunnya nilai resistivitas ini diakibatkan adanya perubahan momen dipole magnetic pada bahan. Dengan pembalikan spin magnetic pada bahan yang searah dengan medan magnet luar berakibat perjalanan electron semakin membaik (tidak terganggu oleh arah domain spin magnetic) sehingga secara berangsur-angsur efek hamburan electron akibat arah domain spin magnetic ini sebagian semakin berkurang.

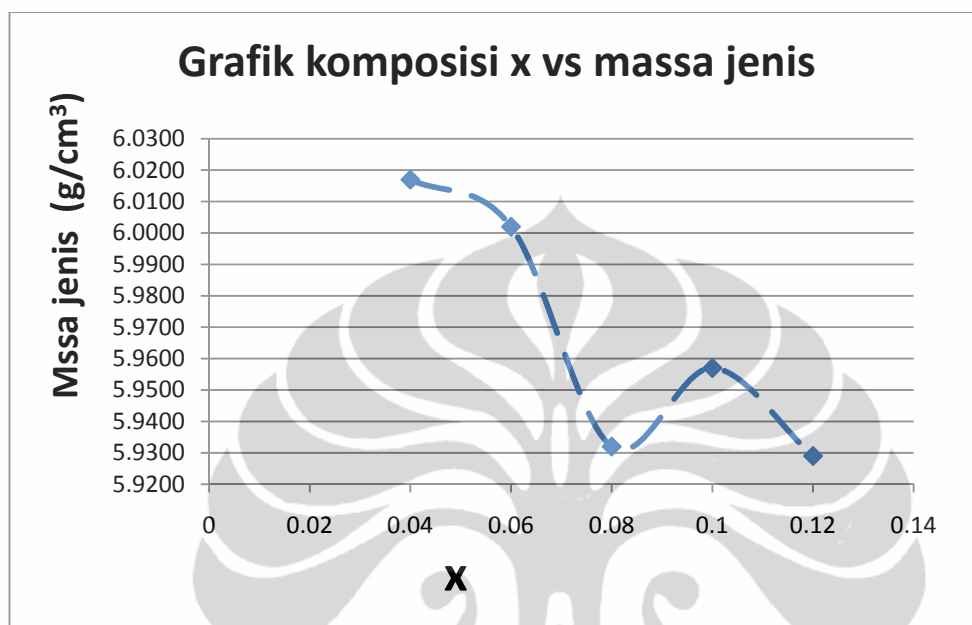
Medan magnet yang diaplikasikan pada sampel berfungsi untuk membalikkan *spin magnetic* pada bahan, sehingga dengan adanya medan magnet ini diduga spin magnetic sampel menjadi satu arah searah dengan arah medan magnet luar yang diterapkan. Akibatnya resistansi sampel berkurang karena perjalanan elektron menjadi lebih baik. Hal ini ditandai dengan berkurangnya nilai resistivitas sampel (yang dapat diamati dengan rasio magnetoresistansi karena rasio MR menunjukkan perbedaan dengan nilai hambatan sampel pada saat ada medan magnet dengan ketika tidak ada medan magnet).

Dari hasil pengukuran magnetoresistansi, didapatkan bahwa rasio magnetoresistansi terbesar dimiliki oleh  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ . Hal ini konsisten dengan hasil karakterisasi sebelumnya yang didapatkan bahwa komposisi  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$  memiliki **fasa tunggal** (menurut hasil refinement yang diperoleh dari program GSAS), Disamping itu, pada komposisi ini memiliki ukuran butiran yang paling kecil (gambar 4.17). Ukuran butiran yang lebih kecil diduga mengakibatkan berkurangnya jumlah grain dalam partikel tersebut, sehingga dengan berkurangnya jumlah grain berakibat berkurangnya domain wall magnetik itu dalam satu partikel. Kondisi ini dapat mempermudah proses pembalikan spin magnetic dari yang acak menjadi menjadi searah.

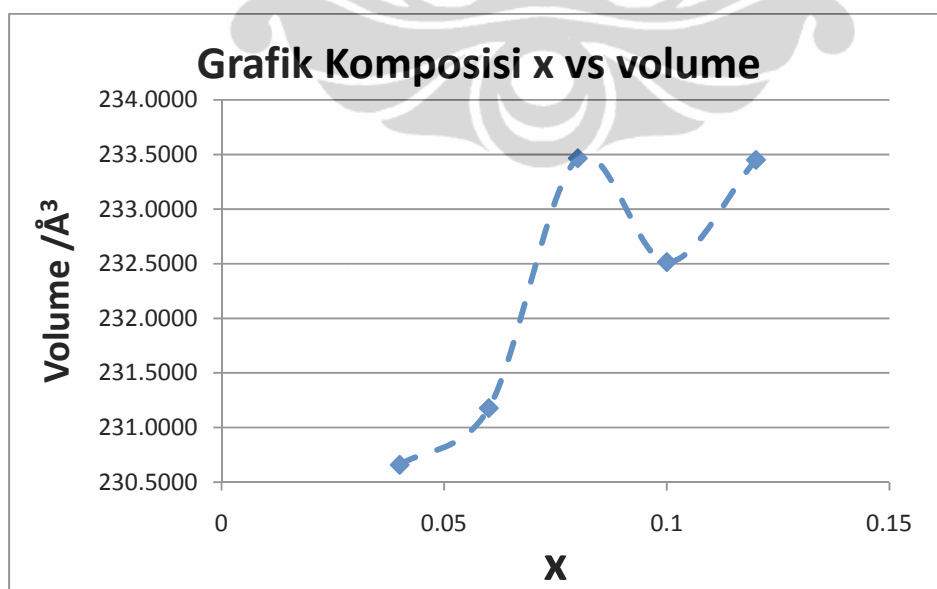
Pada paduan  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , komposisi  $x$  pada Ti akan mempengaruhi jumlah  $\text{Mn}^{4+}$  dan  $\text{Mn}^{3+}$  yang akan keluar pada sampel. Ion  $\text{Mn}^{3+}$  bersifat antiferromagnet yang spin magnetnya acak dan sulit untuk disearahkan sehingga bersifat insulator dan  $\text{Mn}^{4+}$  bersifat paramagnet yang spinnya acak, tetapi akan mudah disearahkan bila diberikan medan magnet luar lalu menjadi konduktor. Dengan adanya dua tipe Mangan ini diharapkan timbul efek Giant Magnetoresistansi yang besar, yakni bersifat insulator (karena adanya  $\text{Mn}^{4+}$ ) dan juga bersifat konduktor ketika ada medan magnet (karena adanya  $\text{Mn}^{3+}$ ).

Bila merujuk pada penelitian sebelumnya oleh Sahana dkk[26] (yang kemudian dijadikan pijakan oleh jazuli, 2007[4]), yang menemukan bahwa rasio MR yang terbesar diperoleh pada saat  $x = 0.07$ , maka hasil dari penelitian ini agak sedikit berubah ke  $x = 0.10$ . Hal ini disebabkan karena prosedur penelitian yang digunakan dalam tesis ini berbeda dengan penelitian-penelitian sebelumnya. Pada penelitian ini, hanya digunakan satu kali milling (selama 25 jam), kalsinasi selama 5 jam pada suhu  $400^\circ\text{C}$ , dan satu kali sintering (12 jam pada suhu  $1200^\circ\text{C}$ ). Hal ini mempengaruhi kemurnian bahan dan juga pembentukan fase pada paduan. Sedangkan Jazuli, 2007, dalam prosedurnya melakukan dua kali *milling* (12 jam dan 5/10/15/20/25 jam) dan juga dua kali proses sintering (pada suhu  $1350^\circ\text{C}$ , 6 jam dan  $1100^\circ\text{C}$ , 24 jam) sehingga memungkinkan didapatkan hasil yang lebih murni[4]. Tapi penyimpangan yang dihasilkan tidak begitu jauh (dari 0.07 ke 0.10) sehingga dapat dibuktikan bahwa penelitian secara umum, rasio magnetoresistansi terbesar dihasilkan diantara range komposisi  $x$  antara 0.07 hingga 0.10.

Hasil ini didukung secara mikroskopik dari hasil refinement volume unit sel dan kerapatan atau masa jenis dari komposisi  $x = 0,04$  hingga  $x = 0,12$  seperti yang ditunjukkan berturut-turut pada Gambar 4.41 dan Gambar 4.42.

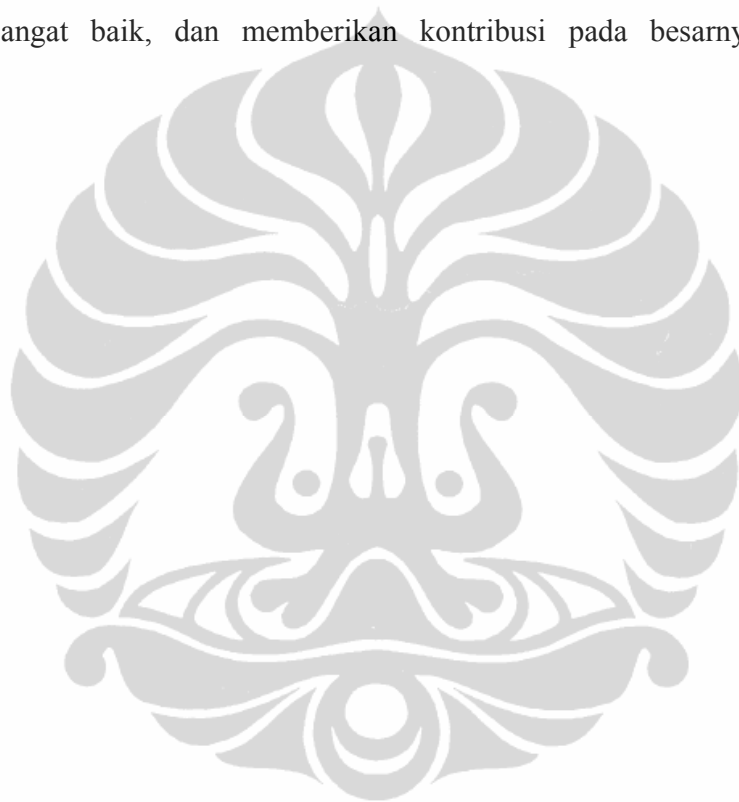


Gambar 4.41: Grafik komposisi x vs massa jenis dalam g/cm<sup>3</sup>



Gambar 4.42: Grafik komposisi x vs volume dalam Å<sup>3</sup>

Dari kedua gambar diatas dapat diketahui pola hubungan antara komposisi  $x$  dalam paduan sistem dengan volume dan massa jenis. Secara umum volume paduan mengalami kenaikan ketika komposisi  $x$  bertambah,. Hal ini dipengaruhi oleh nilai radius atom Ti yang lebih besar daripada atom Mn (atom Ti 147 pm; atom Mn 127 Mn) sehingga penambahan Ti ke dalam paduan menyebabkan volume membesar. Namun pada komposisi  $x = 0,10$  volume unit sel menurun dan kerapatan atomic meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa pada komposisi  $x = 0,10$  ini kepadatan atom (packing factor) sangat besar. Sehingga diduga struktur magnetic pada komposisi ini juga sangat baik, dan memberikan kontribusi pada besarnya nilai rasio magnetoresistansinya.



## BAB 5.

### KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian sampel  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  yang telah dilakukan dan dengan membandingkannya dengan literature maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Untuk pembuatan sampel karakterisasi:

- a. Telah berhasil dilakukan sintesis paduan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  dengan variasi  $x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12$  dengan metode reaksi padatan (*solid state reaction*) dengan milling selama 25 jam dan sintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Tetapi hasil yang diperoleh tidak berupa *single phase* untuk sampel selain komposisi  $x = 0,10$ .
- b. Struktur kristal paduan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  memiliki struktur orthorombik, space grup *pnma* (nomor 62) *refinement*, dan parameter kisi  $a = 5,462 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,724 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,466 \text{ \AA}$ . ( $x = 0,04$ ),  $a = 5,469 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,740 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,460 \text{ \AA}$  ( $x = 0,06$ ),  $a = 5,495 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,763 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,472 \text{ \AA}$  ( $x = 0,08$ ),  $a = 5,472 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,759 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,475 \text{ \AA}$ . ( $x = 0,10$ ),  $a = 5,485 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,755 \text{ \AA}$ , dan nilai  $c = 5,487 \text{ \AA}$  ( $x = 0,12$ )
- c. Hasil *refinement* pola difraksi sinar x menunjukkan bahwa; komposisi  $x = 0,04$  mengandung 2 fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dengan fraksi massa 96,9 % dan 3,1 %; komposisi  $x = 0,06$  mengandung 2 fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dengan fraksi massa 88,7 % dan 11,3 %; komposisi  $x = 0,08$  mengandung 2 fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dengan fraksi massa 92,3 % dan 7,7 %; komposisi  $x = 0,10$  mengandung 1 fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_3$ ; komposisi  $x = 0,12$  mengandung 2 fasa  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dengan fraksi massa 92,3 % dan 7,7 % 93,4 % dan 6,6 %.
- d. Hasil SEM menunjukkan tersebar merata diseluruh permukaan sampel dengan rata-rata ukuran diameter partikel dari  $1,2\mu\text{m}$  sampai  $6,3\mu\text{m}$  untuk semua komposisi.
- e. Hasil EDS menunjukkan komposisi bahan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  telah tercapai dan komposisi penambahan dopan Ti kedalam Mangan secara stokiometri tidak



tercapai namun kecenderungan penambahan Ti kedalam Mangan berhasil diperoleh.

2. Untuk perhitungan Magnetoresistansi

- a. Penambahan dopan Ti secara umum meningkatkan resistivitas sampel (tanpa medan magnet). Hal ini dikarenakan Titanium bersifat isolator.
- b. Medan magnet dapat menurunkan resistivitas dari sampel untuk setiap nilai komposisi. Semakin besar medan magnet, maka semakin besar pula penurunan resistansi. Hal ini membuktikan bahwa momen dipol sampel yang dipengaruhi oleh medan magnet telah disearahkan dan dapat mengurangi hambatan. Dengan pembalikan spin magnetic pada bahan yang searah dengan medan magnet luar berakibat perjalanan electron semakin membaik (tidak terganggu oleh arah domain spin magnetic) sehingga secara berangsur-angsur efek hamburan electron akibat arah domain spin magnetic ini sebagian semakin berkurang.
- c. Penambahan dopan Ti dapat meningkatkan nilai magnetoresistansi. Hasil rasio Magnetoresistansi terbesar diperoleh pada penambahan dopan Ti ke dalam Mangan pada komposisi  $x = 0,10$  dengan MR 14,3% dengan arus 1 mA.
- d. Pada paduan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , komposisi x pada Ti akan mempengaruhi jumlah  $\text{Mn}^{4+}$  dan  $\text{Mn}^{3+}$  yang akan keluar pada sampel. Ion  $\text{Mn}^{3+}$  bersifat antiferromagnet yang spin magnetnya acak dan sulit untuk disearahkan sehingga bersifat insulator dan  $\text{Mn}^{4+}$  bersifat paramagnet yang spinnya acak, tetapi akan mudah disearahkan bila diberikan medan magnet luar lalu menjadi konduktor. Hal ini akan telah menimbulkan efek Giant Magnetoresistansi karena adanya sifat insulator (karena adanya  $\text{Mn}^{3+}$ ) dan juga bersifat konduktor ketika ada medan magnet (karena adanya  $\text{Mn}^{4+}$ ). Dan karena kedua tipe Mangan ini mengalami *double exchange interaction* maka mobilitas elektron akan bertambah.

## Daftar Pustaka

1. Anonim, Magnetoresistance, tersedia : <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistance>, 12 Oktober 2009.
2. Anonim, Struktur perovskite [http://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite\\_\(structure\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_(structure)), 12 Oktober 2009
3. The discovery of Giant Magnetoresistance, The royal Swedish Academy of sciences, Stockholm, Sweden, October 2007.
4. Jazuli, A., Pengaruh waktu milling terhadap rasio Magnetoresistansi pada paduan  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,03}$ , Tesis pascasarjana Fisika FMIPA Universitas Indonesia, Depok (2007)
5. Von Helmholtz, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Shultz, L., Samwer, K., Phys. Rev Lett, 71, 2311 (1993)
6. Chahara, K.I., K.I, Ohno, T., Kasai, M., Kozono, Y., Applied physics Letter., 63, 1990 (1993)
7. G.H Jonker and J.H Van Santen, Ferromagnetic compound of manganese with perovskite structures, Physica, 16, 337, 1950.
8. Beletsev, B.I., Naugle, D.G., Rathnayaka, K.D.D; Parasiris, A; Finck-Finowici, J. (2005). Extrinsic Inhomogeneity Effects in Magnet, Transport and Magnetoresistance Manganites. 211.150 – 159 (2000).
9. Laiho, R. Lisunov, K.G. Lahderanta, E. (2005). Influence of the Phase Separation Effect on Low Magnetic Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ . Journal of Magnetism and Magnetic Material 239.892-902.
10. Grundy, A.N. Hallstedr, B. Gauckler, L.J (2004). Assesment of the La-Sr-Mn-O System. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermometric 28. 191 – 201.
11. Yus Rama Denny, Pengaruh Dopan Mg dan waktu milling terhadap rasio magnetoresistansi pada bahan  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0,15$ ;  $x = 0,25$ ), Tesis Pascasarjana Ilmu Material MIPA, Universitas Indonesia, Depok (2009).
12. Gross. R. Alff, L. Buchner, B. Freitag, B.H. Hofener, C. Klein, J. Lu, Y. Mader, W. Philip, J.B Rao, M.S.R Reutler, P. Ritter, S. Thienhaus, S. Uhlenbruck, S. Wiedenhorst, Physic of Grain Boundaries in the Colossal Magnetoresistance Manganites. 211. 150-159 (2000)
13. Blasco, Gracia, J. Subias, G., Sanchez, M.C. (2004). Structure and Magnetic Properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  compounds. Phys Rev B 70.094426.
14. Kuty, T.R.N, Phillips, J. (2000). Electrical transport properties and magnetoresistance of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3+\gamma}$  substituted with diamagnetic ions ( $M = \text{Li, Mg, Ti}$ ). J. Phys.: Condensed Matter 12. 7747-7758.

15. Kutty, T.R.N, Phillips, J. (2002). Current switching in semiconducting  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3+y}$ . *Materials Chemistry and Physics* 73.220-226.
16. Young Sun, Xiaojun Xu, Lei Zheng, and Yuheng Zhang; Effects of Ga doping in the colossal magnetoresistance material of  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ . *Physical Review B* Vol 60, number 17.
17. A.J Millis, P.B. Littlewood, B.I Shraiman, *Phys. Rev Lett* 80 (2002) 628.
18. E.L. Nagaev, *Phys. Lett A* 239 (1998) 321
19. P. Wagner, I. Gordon, L. Trappeniers, J. Vanackeu, F. Herlach, V.V. Moschalkov, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 3980
20. Yi-Hua Liu, Bao-Xin Huang, Ru-Zhen Zhang, Xiao-Bo Yuan, Cheng-Jian Wang, Liang-Mo Mei: Effects of Ti Addition on the magnetic, transport and Magnetoresistive properties of  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ . *Journal of Magnetism and Magnetic material* 269 (2004) 398-403
21. Jianwu Zhang et al;  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  Nanoparticles with Novel Magnetoresistance Property, *Bull Korean Chemical Society*, Vol 25, No 2 (2004)
22. Wisnu Ari Adi, Engkir Sukirman, Didin S. Winatapura, Grace Tj. Sulungbudi: Faktor Koreksi Dimensi Sampel Pada Sifat Listrik Superkonduktor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  dengan menggunakan metode *Four Point Probe*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Iptek Bahan, BATAN
23. S.Indra.P, Studi Pembuatan, Karakterisasi XRD dan ESR pada sampel Manganat  $\text{LaMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  dengan variasi waktu penggerusan dan konsentrasi pendopongan Mg ( $x = 0$ ;  $x = 0,35$ ;  $x = 0,5$ ), Tesis Pascasarjana Ilmu Material MIPA, Universitas Indonesia, Depok (2008).
24. Gillman E.S, Li M, dan Kahmen K-H; Crystallinity and Magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  thin films. *Journal of applied physics* volume 84 number 11 (1998)
25. K.H Ahn, X. W. Wu, K. Liu and C.L Chien; Effects of Fe Doping in the colossal magnetoresistive  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . *Journal of Applied Physics* 81 (1997).
26. Sahana, M., Satyalakshmi, K.M., Hedge, M.S, Prasad, V., Subramanyam, S.V, *Materials Research Bulletin*, Vol 32, No. 7, pp.831-837, 1997.
27. Witha Berlian, Pengaruh Waktu Milling Terhadap Sifat Magnetoresistansi  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $x=0;0,35; 0,5$ ). Tesis pascasarjana Ilmu Material FMIPA Universitas Indonesia, Depok (2008)
28. Yus Rama Denny, Pengaruh dopan Mg dan Waktu Milling Terhadap Rasio Magnetoresistansi pada Bahan  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $x=0;0,15; 0,25$ ). Tesis Pascasarjana Ilmu Material FMIPA Universitas Indonesia Depok (2009)
29. Gunanto Y.E, Budhy Kurniawan, Purwanto A. dan Wisnu Ari Adi, Analisis Struktur kristal pada paduan  $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ). *Indonesian Journal of Materials Science* (2007)
30. Damay, F., Matin, C., Maignan, A., Raveau, B., Caution disorder and size effects upon magnetic transitions in  $\text{La}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$  Manganites, *J.Appl. Phys*, 82 (12), 15 December 1997.

31. Cullity.B.D, *Elements of X-Ray Diffraction*, second edition, Addison Wesley, 1978
32. Anonim, Lanthanum, tersedia : <http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum>, 02 Juli 2010.
33. Anonim, Calcium, tersedia : <http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium>, 02 Juli 2010.
34. Anonim, Manganese, tersedia : <http://en.wikipedia.org/wiki/Manganese>, 02 Juli 2010.
35. Anonim, Titanium, tersedia : <http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>, 02 Juli 2010
36. Swanson,, Fuyat, Natl. Bur. Stand (U.S), Circ. 539, III,33 (1954)
37. Bernstein, L.,Menlo Park, CA, USA, Private Communication. (1994)
38. Sorem, Cameron, Econ. Geol., 55, 278 (1960)
39. Burdett, J.K et al., J. Am. Chem Soc, 109, 3639 (1987)
40. Grier, D., Mc Carthy, G., North Dakota State University., Fargo, ND, USA, ICDD, Grant-in-aid, (1994).
41. Sipayung, M., STRUKTUR KRISTAL  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  DENGAN (  $x = 0.04$  ; $x = 0.10$ ) DAN VARIASI SUHU PEMANASAN (1000°C, 1100°C, 1200°C)SELAMA 12 JAM , Skripsi S1 Fisika, FMIPA Universitas Indonesia, Depok (2008)
42. Blundell, Stephen, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001
43. C. Zener, Phys.Rev. **81**, 440 (1951).
44. C. Zener, Phys.Rev. **82**, 403-405 (1951).
45. JJ. Neumeier et.al., 2000. *Physical Review B*, volume 61, number 21, The American Physical Society
46. Q. Huang et.al., 1997. *Physical Review B*, volume 55, number 22, The American Physical Society
47. Anonim, Titanium, Double Exchange Mechanism : [http://en.wikipedia.org/wiki/ Double-exchange\\_mechanism.htm](http://en.wikipedia.org/wiki/Double-exchange_mechanism.htm), 06 Juli 2010

Data ICDD La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

05-0602	Quality: *	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CAS Number:		Lanthanum Oxide
Molecular Weight: 325.81		Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 33 (1954)
Volume[CD]: 82.30		
Dx: 6.574 Dm:		
S.G.: P <sub>3</sub> m1 (164)		
Cell Parameters:		
a 3.937 b c 6.129		
α β γ		
SS/FOM: F30=47(.0160, 40)		
I/Cor:		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.5405		
Filter: Ni		
d-sp:		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
26.110	34	1	0	0	73.394	2	2	1	0	109.04	<1	3	1	0
29.130	31	0	0	2	75.302	12	2	1	1	110.55	3	2	2	2
29.960	100	1	0	1	79.155	6	1	1	4	111.02	5	3	1	1
39.527	58	1	0	2	80.848	4	2	1	2	115.04	2	3	0	4
46.084	63	1	1	0	83.765	4	1	0	5	116.26	2	1	1	6
52.132	52	1	0	3	85.052	2	2	0	4	120.25	5	2	1	5
53.716	4	2	0	0	85.320	4	3	0	0	122.97	1	2	0	6
55.439	24	1	1	2	89.920	7	2	1	3	127.64	4	3	1	3
55.953	17	2	0	1	92.560	4	3	0	2	130.55	2	1	0	7
60.370	3	0	0	4	97.824	<1	0	0	6	131.65	1	4	0	1
62.258	5	2	0	2	101.42	3	2	0	5	136.85	2	2	2	4
66.870	2	1	0	4	103.03	3	2	2	0	146.22	1	3	1	4
72.094	7	2	0	3	103.82	1	1	0	6	148.31	2	2	1	6

Data ICDD CaCO<sub>3</sub>

47-1743	Quality: C	Ca C O3
CAS Number:		Calcium Carbonate
Molecular Weight: 100.09		Ref: Bernstein, L., Menlo Park, CA, USA, Private Communication, (1994)
Volume[CD]: 367.85		
Dx: 2.711 Dm:		
S.G.: R <sub>3</sub> c (167)		
Cell Parameters:		
a 4.989 b c 17.06		
α β γ		
SS/FOM: F30=999(.0003, 33)		
I/Cor:		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54056		
Filter:		
d-sp: calculated		
Mineral Name:		
Calcite		

d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
3.8547	89	0	1	2	1.2966	37	2	1	8	.97671	24	2	1	14
3.0355	999	1	0	4	1.2849	8	0	3	6	.96559	18	2	3	4
2.8435	22	0	0	6	1.2474	15	2	2	0	.96369	44	0	4	8
2.4948	147	1	1	0	1.2352	28	1	1	12	.95619	10	0	2	16
2.2846	202	1	1	3	1.1868	8	1	3	2	.95197	6	3	2	5
2.0944	161	2	0	2	1.1797	37	1	2	10	.94294	42	4	1	0
1.9273	70	0	2	4	1.1728	5	0	1	14	.93766	19	2	2	12
1.9123	217	0	1	8	1.1537	68	1	3	4	.91828	6	2	3	7
1.8753	232	1	1	6	1.1423	35	2	2	6	.89895	19	3	2	8
1.6257	42	1	2	1	1.1246	9	2	1	11	.89501	18	4	1	6
1.6040	118	1	2	2	1.0614	14	2	0	14	.89286	22	1	2	16
1.5868	12	1	0	10	1.0472	49	4	0	4	.88604	28	1	1	18
1.5252	66	1	2	4	1.0447	53	1	3	8	.85982	6	5	0	2
1.5177	30	2	0	8	1.0352	25	1	0	16	.85714	32	2	3	10
1.5093	36	1	1	9	1.0349	8	1	1	15	.85505	6	2	1	17
1.4731	27	2	1	5	1.0230	6	1	2	13	.85448	8	1	3	14
1.4403	84	3	0	0	1.0118	54	3	0	12	.84701	25	0	5	4
1.4217	48	0	0	12	.98966	7	2	3	1	.83689	31	0	1	20
1.3567	19	1	2	7	.98470	27	3	2	2	.83529	8	3	2	11
1.3389	31	0	2	10	.98068	6	3	1	10	.83160	16	3	3	0

Data ICDD MnO<sub>2</sub>

12-0716 (Deleted)	Mn O2
CAS Number:	Manganese Oxide
Molecular Weight: 86.94	Ref: Sorem, Cameron, Econ. Geol., 55, 278 (1960)
Volume[CD]: 56.07	
Dx: 5.149 Dm:	
S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)	
Cell Parameters:	
a 4.42 b c 2.87	
α β γ	
SS/FOM: F14=4(0.195, 20)	
I/Cor:	
Rad: FeKα	
Lambda: 1.9373	
Filter: Mn	
d-sp:	
Mineral Name:	
Pyrolusite	

Fixed Slit Sqrt Intensity →

0 20 40 60 80 100 2 θ°

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
3.4800	10				1.6800	1				1.2000	5	2	0	2
3.1400	100	1	1	0	1.6300	50	2	1	1	1.1600	5	2	1	2
2.4100	50	1	0	1	1.5600	25	2	2	0	1.1250	5	3	2	1
2.2100	10	2	0	0	1.4300	15	0	0	2	1.1000	5			
2.1300	25	1	1	1	1.4000	15	3	1	0	1.0570	15	2	2	2
1.9800	15	2	1	0	1.3100	20	3	0	1	1.0400	10			
1.8100	5				1.2500	5				1.0000	10			

Data ICDD TiO<sub>2</sub>

84-1286 Quality: C	Ti O2
CAS Number:	Titanium Oxide
Molecular Weight: 79.90	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 135.93	Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 103, 3639 (1987)
Dx: 3.904 Dm:	
S.G.: I4 <sub>1</sub> /amd (141)	
Cell Parameters:	
a 3.782 b c 9.502	
α β γ	
I/Cor: 5.05	
Rad: CuKα1	
Lambda: 1.54060	
Filter:	
d-sp: calculated	
ICSD #: 202243	
Mineral Name:	
Anatase - synthetic	

Fixed Slit Sqrt Intensity →

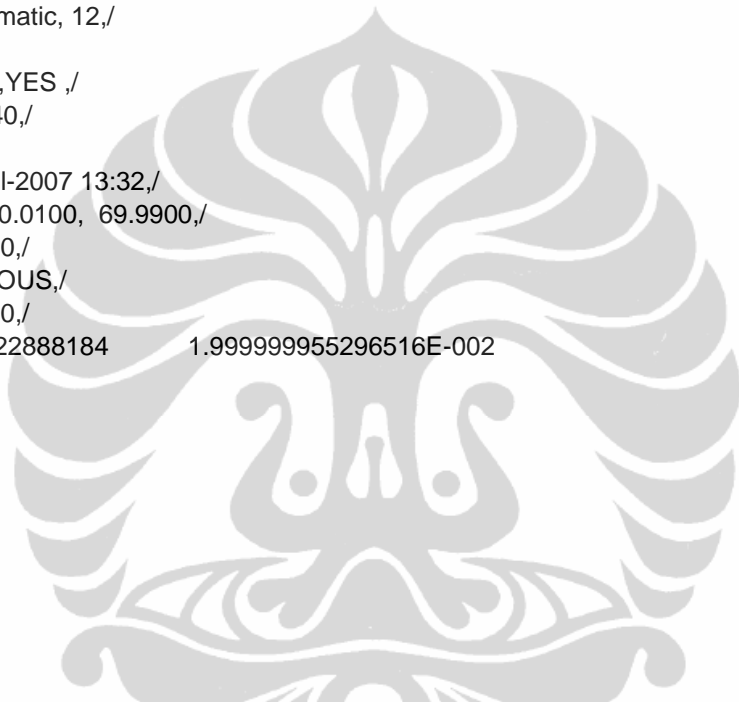
0 15 30 45 60 75 83.23 2 θ°

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
25.324	999	1	0	1	62.163	27	2	1	3	78.752	1	2	0	6
36.988	62	1	0	3	62.748	118	2	0	4	80.857	4	0	0	8
37.840	190	0	0	4	68.840	51	1	1	6	82.233	6	3	0	3
38.600	72	1	1	2	70.344	55	2	2	0	82.756	43	2	2	4
48.073	249	2	0	0	74.153	5	1	0	7	83.230	18	3	1	2
53.950	158	1	0	5	75.127	85	2	1	5					
55.104	155	2	1	1	76.098	23	3	0	1					

Lampiran 1 : Data XRD sampel

```

*SampleId   ent,Ti=0,04,/
*Title1,B   ID. KARAKT. DAN ANALISIS NUKLIR - PTBIN,/
*Title2,-   -----,/
*DiffTyp    e,PW1710,/
*DiffNum    ber,1,/
*Anode,Cu   ,/
*LabdaAlp   ha1, 1.54060,/
*LabdaAlp   ha2, 1.54439,/
*RatioAlp   ha21, 0.50000,/
*Divergen   ceSlit, Automatic, 12,/
*Receivin   gSlit, 0.2,/
*Monochro   matorUsed, YES ,/
*Generato   rVoltage, 40,/
*TubeCurr   ent, 20,/
*FileDate   Time, 20-Jul-2007 13:32,/
*DataAngl   eRange, 20.0100, 69.9900,/
*ScanStep   Size, 0.020,/
*ScanType   ,CONTINUOUS,/
*ScanStep   Time, 1.00,/
* 2500     10.01000022888184      1.99999995296516E-002
    
```

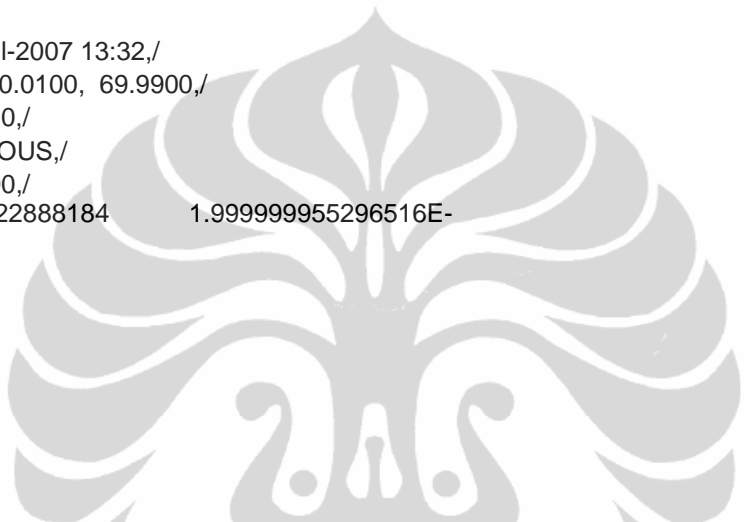


No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	31.2822	0.3149	3.54	2	2.85945	11.38	13.44
2	33.004	0.3149	26.31	1	2.7141	84.71	100
3	40.7241	0.3149	5.28	1	2.21565	17.01	20.08
4	47.3456	0.2755	13.89	1	1.92008	51.11	60.33
5	53.2476	0.4723	1.98	1	1.72034	4.25	5.02
6	58.7901	0.3149	18.97	1	1.57069	61.09	72.11
7	68.9371	0.1181	3.67	0	1.36219	31.5	37.18
8	78.5682	0.48	12.94	0	1.21658	20.22	23.87

```

*SampleId   ent,Ti=0,06,/
*Title1,B   ID. KARAKT. DAN ANALISIS NUKLIR - PTBIN,/
    
```

\*Title2,- -----,/
   
 \*DiffTyp e,PW1710,/
   
 \*DiffNum ber,1,/
   
 \*Anode,Cu ,/
   
 \*LabdaAlp ha1, 1.54060,/
   
 \*LabdaAlp ha2, 1.54439,/
   
 \*RatioAlp ha21, 0.50000,/
   
 \*Divergen ceSlit, Automatic, 12,/
   
 \*Receivin gSlit, 0.2,/
   
 \*Monochro matorUsed, YES ,/
   
 \*Generato rVoltage, 40,/
   
 \*TubeCurr ent, 20,/
   
 \*FileDate Time, 20-Jul-2007 13:32,/
   
 \*DataAngl eRange, 20.0100, 69.9900,/
   
 \*ScanStep Size, 0.020,/
   
 \*ScanType , CONTINUOUS,/
   
 \*ScanStep Time, 1.00,/
   
 \* 2500 10.01000022888184 1.99999995296516E-002

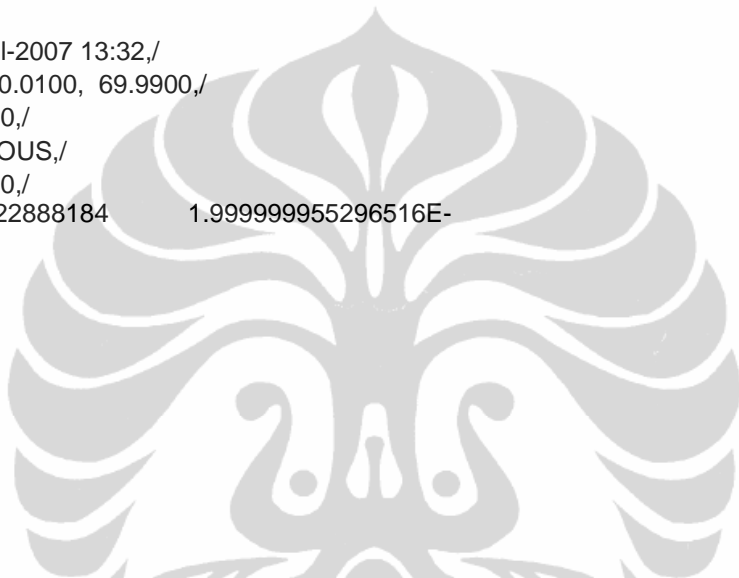


No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	30.5961	0.2362	2.24	1	2.92198	9.6	9
2	32.4106	0.1574	16.57	1	2.76242	106.66	100
3	40.075	0.1968	3.09	1	2.25003	15.93	14.93
4	46.6377	0.1574	3.89	1	1.94756	25.05	23.49
5	58.1755	0.2755	9.95	1	1.5858	36.59	34.31
6	68.375	0.3149	4.13	1	1.37201	13.31	12.48
7	77.7764	0.384	5.47	0	1.22698	10.68	10.01

\*SampleID ent,Ti=0,08,/
   
 \*Title1,B ID. KARAKT. DAN ANALISIS NUKLIR - PTBIN,/



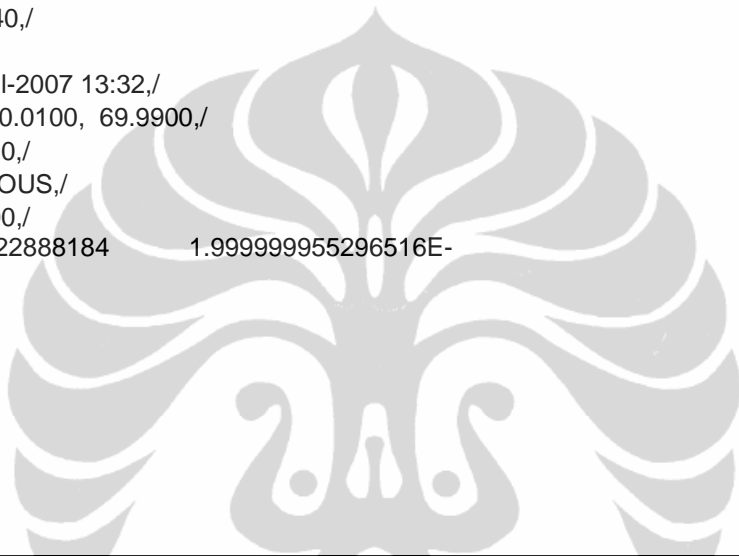
\*Title2,- -----,/
   
 \*DiffrTyp e,PW1710,/
   
 \*DiffrNum ber,1,/
   
 \*Anode,Cu ,/
   
 \*LabdaAlp ha1, 1.54060,/
   
 \*LabdaAlp ha2, 1.54439,/
   
 \*RatioAlp ha21, 0.50000,/
   
 \*Divergen ceSlit,Automatic, 12,/
   
 \*Receivin gSlit,0.2,/
   
 \*Monochro matorUsed,YES ,/
   
 \*Generato rVoltage, 40,/
   
 \*TubeCurr ent, 20,/
   
 \*FileDate Time,20-Jul-2007 13:32,/
   
 \*DataAngl eRange, 20.0100, 69.9900,/
   
 \*ScanStep Size, 0.020,/
   
 \*ScanType ,CONTINUOUS,/
   
 \*ScanStep Time, 1.00,/
   
 \* 2500 10.01000022888184 1.99999995296516E-002



No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	22.8459	0.2362	2.08	3	3.89263	8.94	5.74
2	30.8854	0.4723	2.71	2	2.89528	5.81	3.73
3	32.5729	0.1574	24.18	2	2.74903	155.71	100
4	40.2125	0.1968	4.83	1	2.24265	24.88	15.98
5	46.8464	0.2362	11.59	1	1.93937	49.75	31.95
6	58.1677	0.1574	9.49	1	1.586	61.09	39.23
7	68.3035	0.1574	3.67	0	1.37327	23.63	15.18
8	77.7648	0.576	13.28	1	1.22713	17.29	11.1

\*SampleId ent,Ti=0,1,0,/

\*Title1,B ID. KARAKT. DAN ANALISIS NUKLIR - PTBIN,  
 \*Title2,- -----,  
 \*DiffTyp e,PW1710,  
 \*DiffNum ber,1,  
 \*Anode,Cu ,/  
 \*LabdaAlp ha1, 1.54060,  
 \*LabdaAlp ha2, 1.54439,  
 \*RatioAlp ha21, 0.50000,  
 \*Divergen ceSlit,Automatic, 12,  
 \*Receivin gSlit,0.2,  
 \*Monochro matorUsed,YES ,/  
 \*Generato rVoltage, 40,  
 \*TubeCurr ent, 20,  
 \*FileDate Time,20-Jul-2007 13:32,  
 \*DataAngl eRange, 20.0100, 69.9900,  
 \*ScanStep Size, 0.020,  
 \*ScanType ,CONTINUOUS,  
 \*ScanStep Time, 1.00,  
 10.01000022888184 1.999999955296516E-  
 \* 2500 002



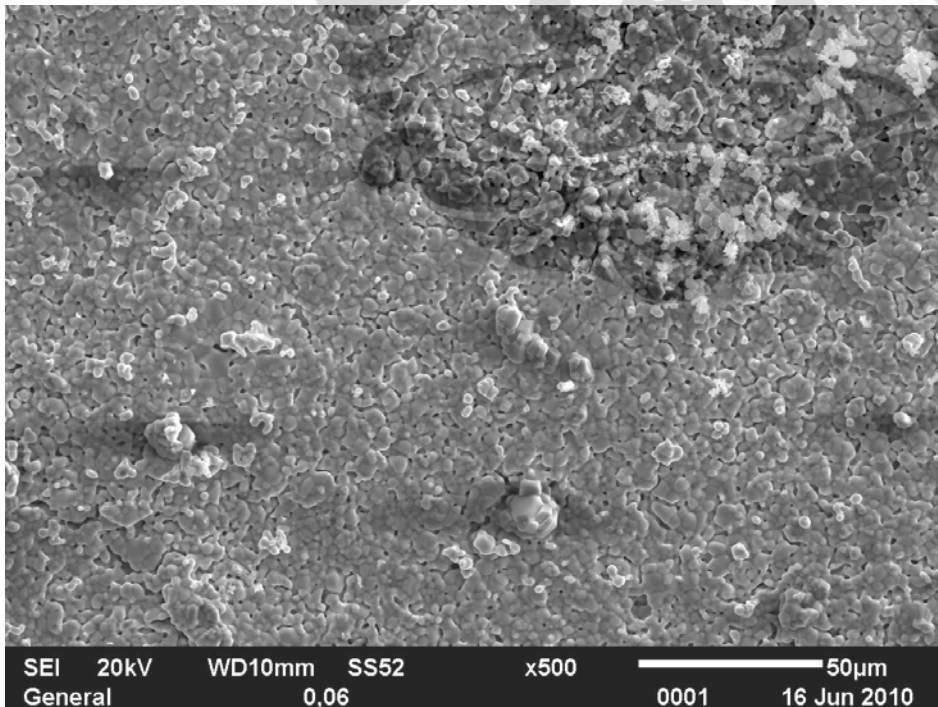
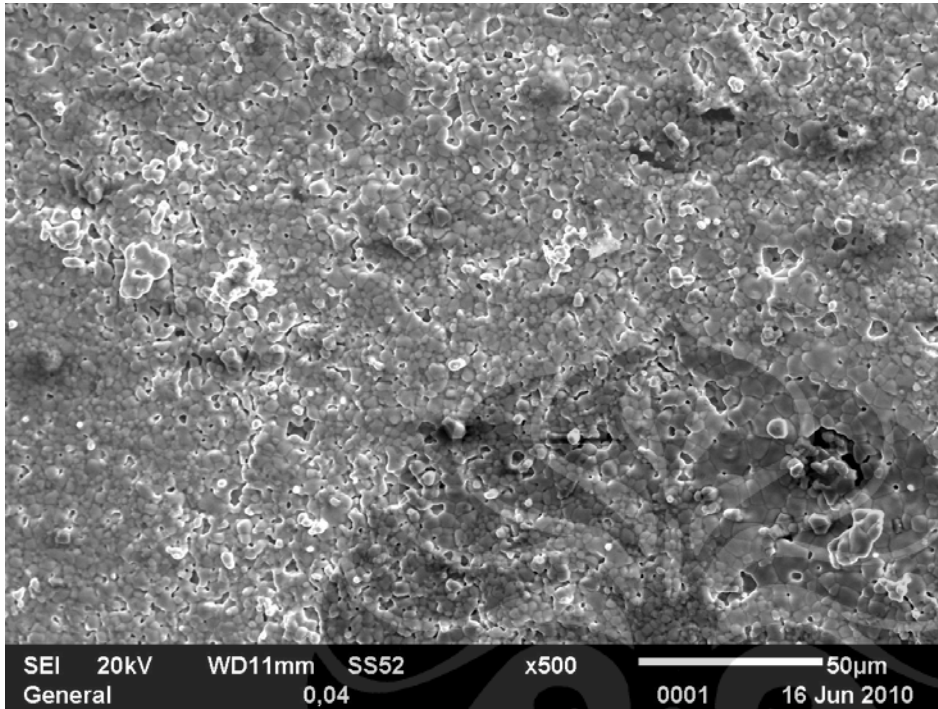
No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	23.0064	0.4723	2.98	4	3.86584	6.4	4.58
2	32.9645	0.1574	21.71	2	2.71726	139.78	100
3	40.4923	0.2362	8.38	2	2.2278	35.99	25.74
4	46.83	0.288	26.19	2	1.93841	68.2	48.79
5	47.0665	0.192	18.43	2	1.93401	72.01	51.51
6	52.8466	0.384	5.5	1	1.73101	10.75	7.69
7	58.3322	0.288	40.51	1	1.58061	105.51	75.48
8	68.5206	0.288	14.19	1	1.36832	36.95	26.44
9	77.9835	0.576	19.42	1	1.22424	25.29	18.09

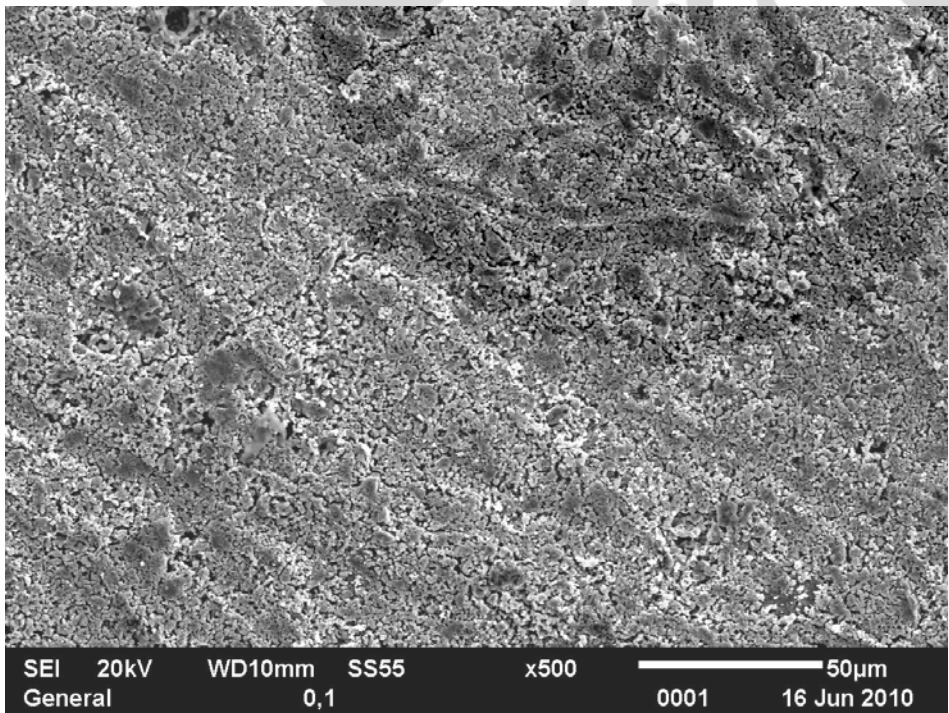
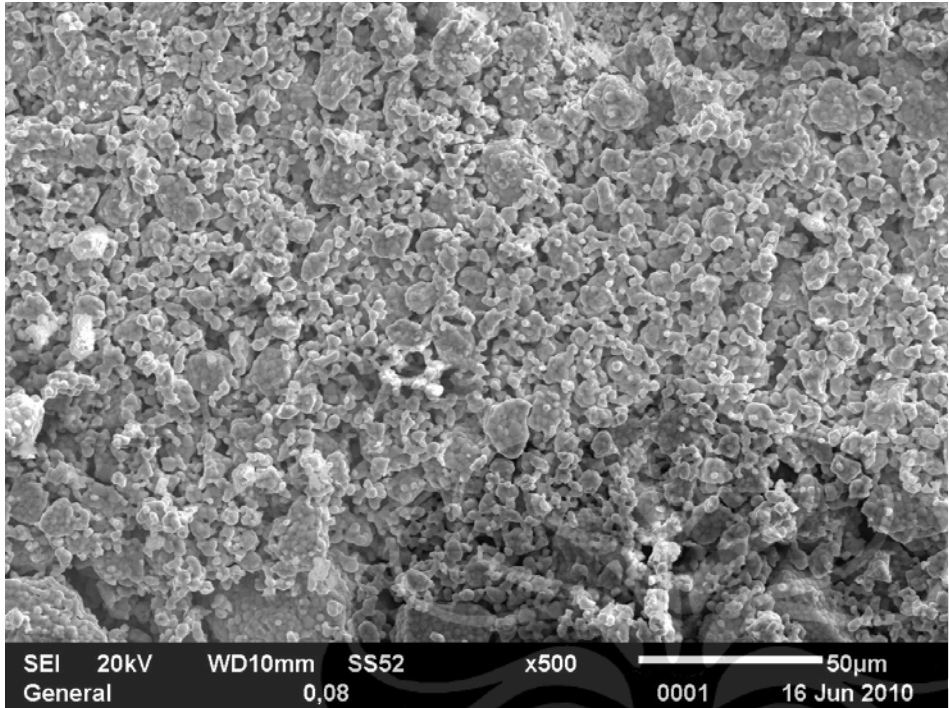
\*SampleId ent,Ti=0,12,/

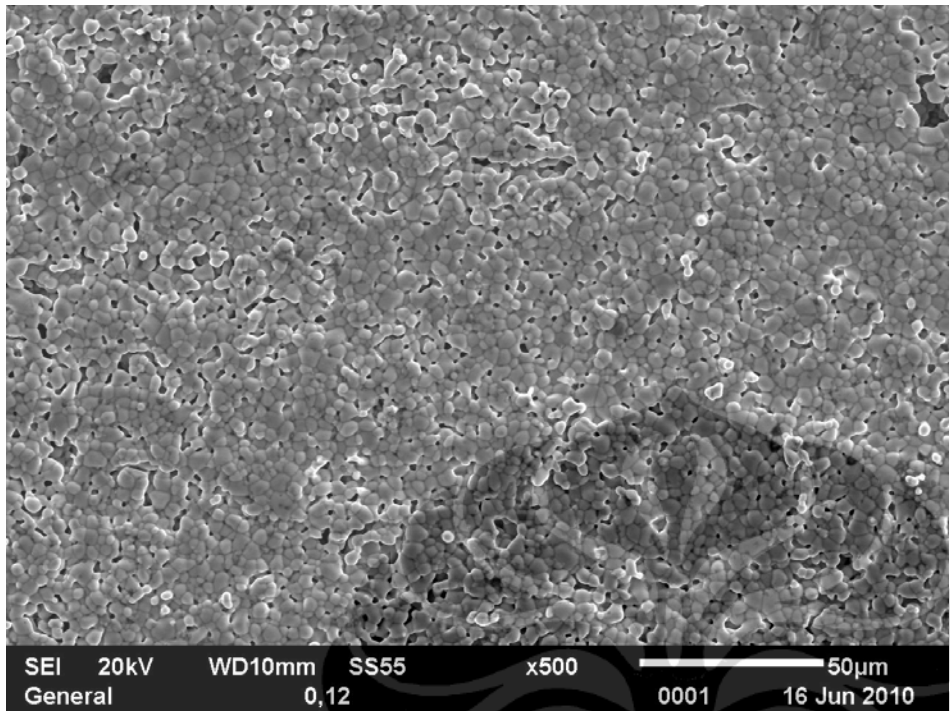
\*Title1,B ID. KARAKT. DAN ANALISIS NUKLIR - PTBIN,/
   
 \*Title2,- -----,/
   
 \*DiffTyp e,PW1710,/
   
 \*DiffNum ber,1,/
   
 \*Anode,Cu ,/
   
 \*LabdaAlp ha1, 1.54060,/
   
 \*LabdaAlp ha2, 1.54439,/
   
 \*RatioAlp ha21, 0.50000,/
   
 \*Divergen ceSlit,Automatic, 12,/
   
 \*Receivin gSlit,0.2,/
   
 \*Monochro matorUsed,YES ,/
   
 \*Generato rVoltage, 40,/
   
 \*TubeCurr ent, 20,/
   
 \*FileDate Time,20-Jul-2007 13:32,/
   
 \*DataAngl eRange, 20.0100, 69.9900,/
   
 \*ScanStep Size, 0.020,/
   
 \*ScanType ,CONTINUOUS,/
   
 \*ScanStep Time, 1.00,/
   
 \* 2500 10.01000022888184 1.999999955296516E-002

No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	31.2822	0.3149	3.54	2	2.85945	11.38	13.44
2	33.004	0.3149	26.31	1	2.7141	84.71	100
3	40.7241	0.3149	5.28	1	2.21565	17.01	20.08
4	47.3456	0.2755	13.89	1	1.92008	51.11	60.33
5	53.2476	0.4723	1.98	1	1.72034	4.25	5.02
6	58.7901	0.3149	18.97	1	1.57069	61.09	72.11
7	68.9371	0.1181	3.67	0	1.36219	31.5	37.18
8	78.5682	0.48	12.94	0	1.21658	20.22	23.87

Lampiran 2 : Data SEM sampel pada perbesaran 500x

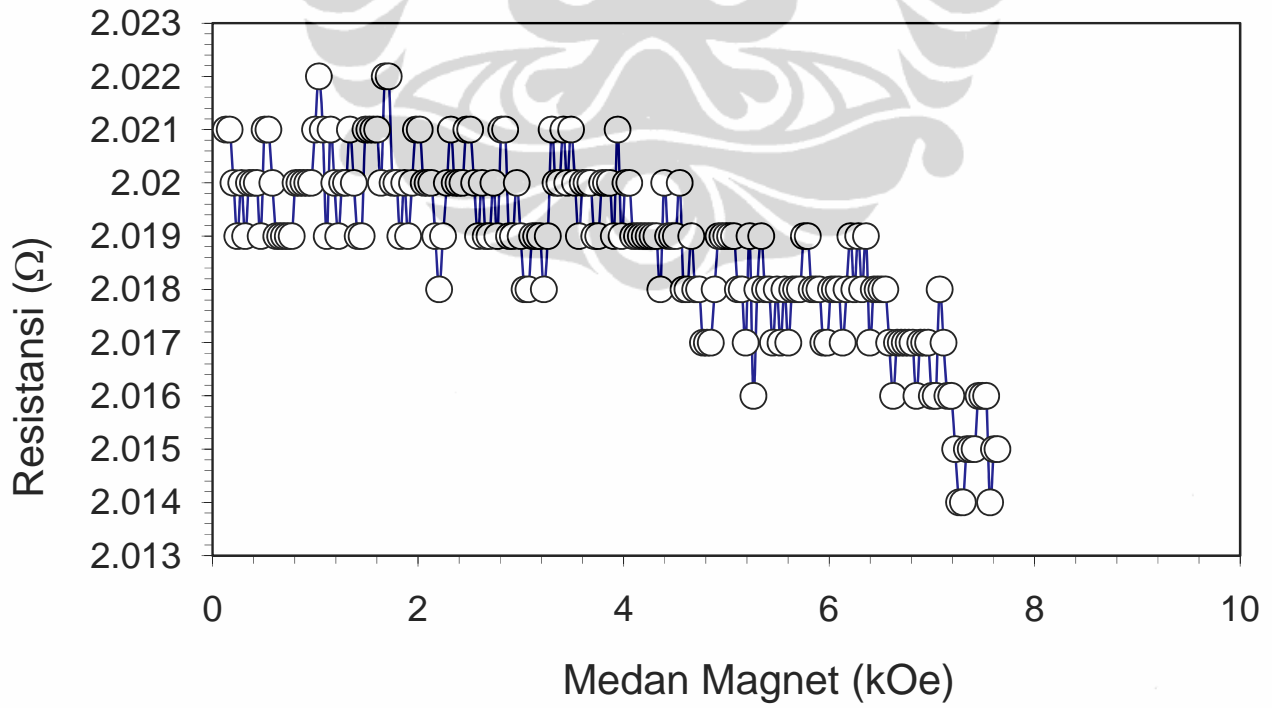






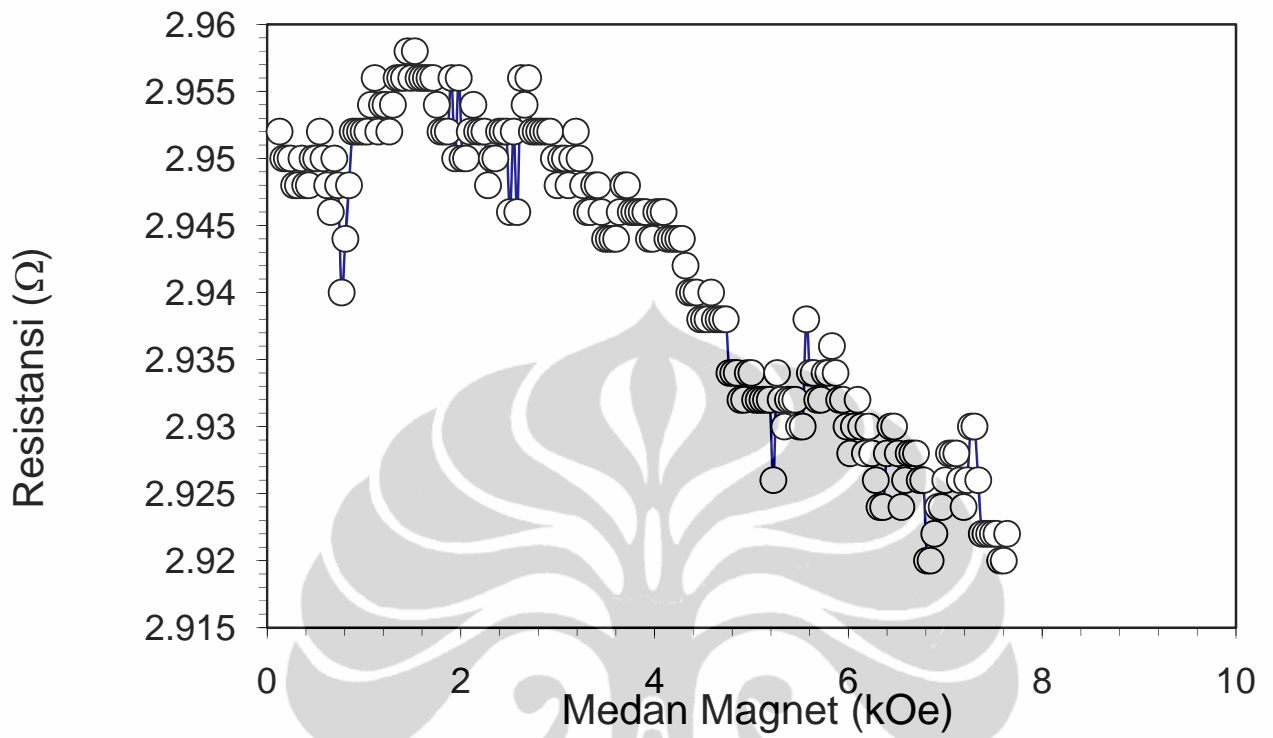
Lampiran 3: Data GMR

Resistansi vs medan magnet pada  $x = 0,04$

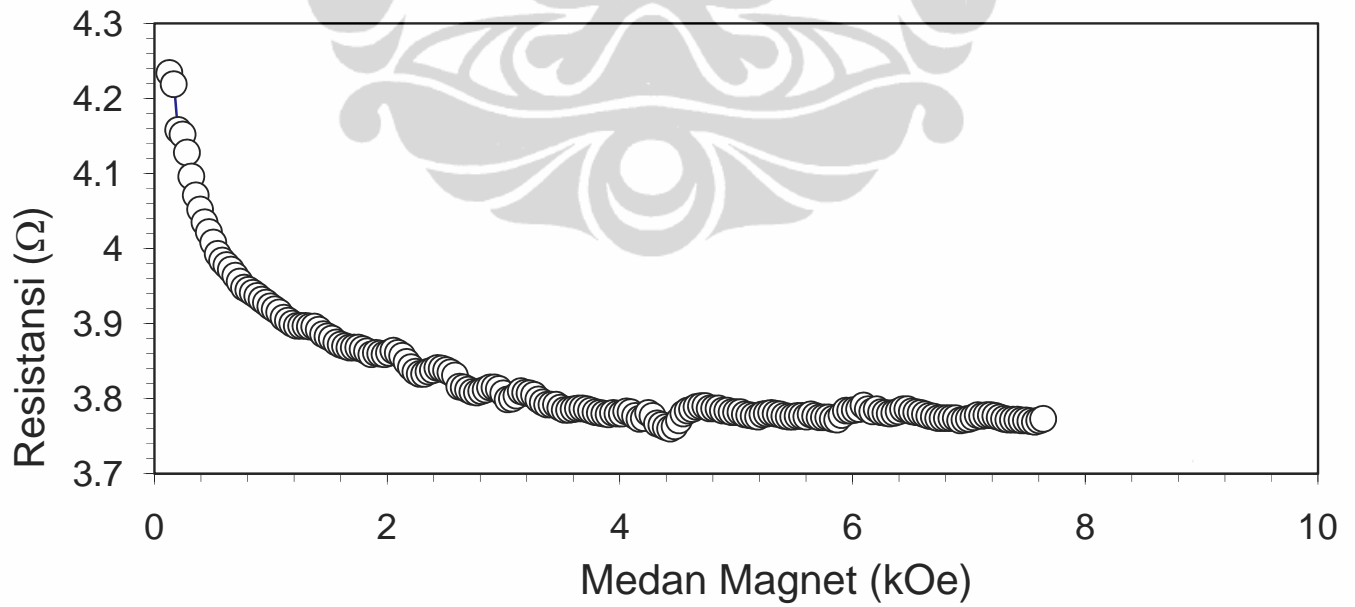




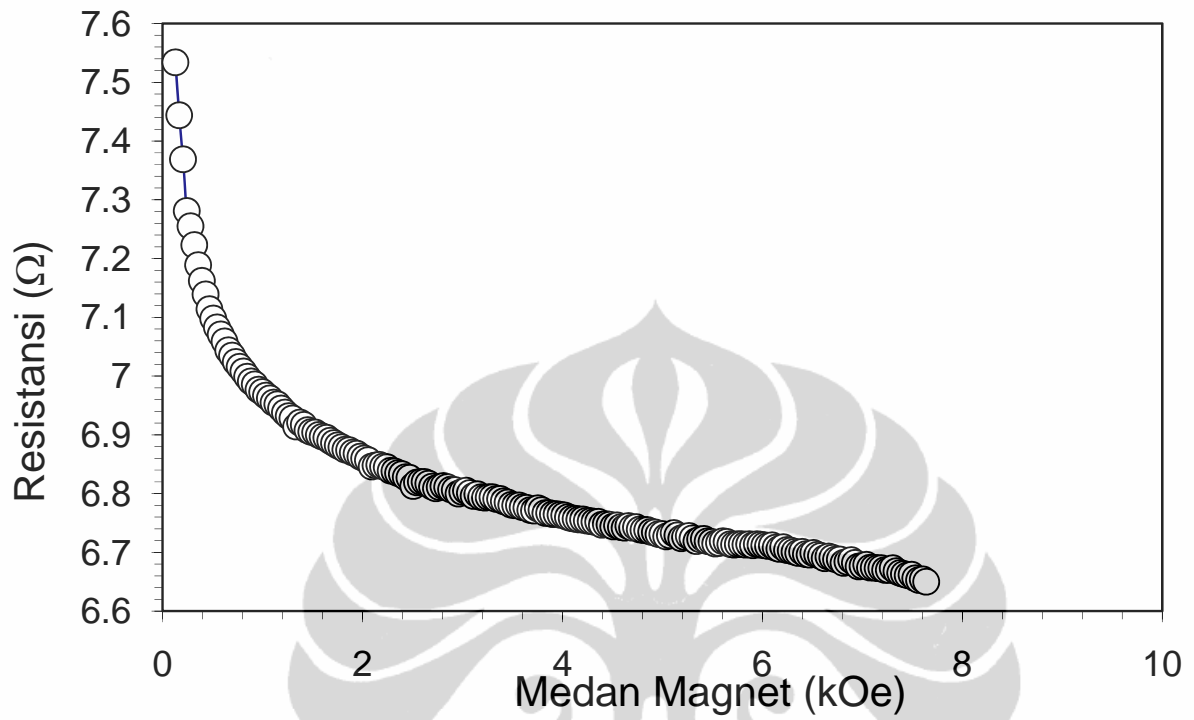
Resistansi vs medan magnet pada  $x = 0,06$



Resistansi vs medan magnet pada  $x = 0,08$



Resistansi vs medan magnet pada  $x = 0,10$



Resistansi vs medan magnet pada  $x = 0,12$

