



UNIVERSITAS INDONESIA

**ANALISIS STRUKTUR KRISTAL PADUAN
 $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ DENGAN MENGGUNAKAN
DIFRAKSI SINAR X
($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; \text{ dan } 0,12$)**

TESIS

JONNI BUTARBUTAR

0806420663

**PROGRAM PASCA SARJANA
PROGRAM STUDI ILMU MATERIAL
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS INDONESIA
JAKARTA**

2010

KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH

Segala Puji dan Syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yesus Kristus karena hanya pertolongan dan kasihNya limpahan rahmat serta karuniaNya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan Tesis ini. Saya mendedikasikan Tesis ini untuk kepentingan semua orang, semoga Tesis ini dapat memberikan manfaat dalam bentuk apapun bagi siapapun yang terlibat maupun tak terlibat dalam pembuatannya serta siapapun yang membacanya.

Skripsi ini berisi tentang analisis struktur kristal paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan menggunakan difraksi sinar X ($x=0,02;0,04;0,06;0,08;0,10$; dan $0,12$).

Tesis ini merupakan penerapan dan pengembangan ilmu yang telah didapat penulis sebelumnya. Namun, dalam penyusunan Tesis ini saya menyadari sepenuhnya bahwa saya tidak dapat menyelesaikannya sendiri tanpa bantuan yang telah diberikan dari berbagai pihak kepada saya. Oleh karena itu, pada kesempatan ini saya mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. Budhy Kurniawan selaku Pembimbing Tesis yang telah banyak meluangkan waktu untuk memberikan bimbingan penelitian dan penyusunan Tesis serta nasehat selama penulis mengikuti pendidikan .
2. Bapak Dr. Bambang Soegijono selaku Ketua Program Magister Material Science FPMIPA Universitas Indonesia .
3. Para dewan penguji , Bapak ,Dr.Azwar Manaf,M.Met ,Dr .Muhammad Hikam yang telah memberikan saran,masukan dan petunjuk untuk kesempurnaan Tesis ini.
4. Bapak Dr. M. Hikam,selaku dosen penasehat akademik yang telah banyak memberikan saran dan petunjuk yang sangat berarti selama pendidikan.
5. Seluruh Staf Dosen Program Magister Material Science FPMIPA UI yang telah mencurahkan ilmu pengetahuan kepada penulis .Seluruh Staf di Material Science .

6. Kasih sayang yang tak terukur besarnya bagi istri tercinta Rosumarlina Pasaribu MM yang telah berjuang dengan gigih memberikan demikian banyak dukungan semangat dan doa .
7. Carolina Novotna , Andrew Timothy anak anak ku yang selalu setia membantu memberikan dorongan moril,semangat dan pengertian ,semoga kalian menjadi anak bangsa yang besar dan berbudi pekerti luhur.Papi selalu berdoa untuk kalian .
8. Ibunda tercinta Ompung Carolina br Dolok saribu yang selalu setia berdoa dan memberikan dorongan.

Akhir kata , saya berharap Tuhan Yang Maha Kuasa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu . Semoga Tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Jakarta, 12 Juli 2010

Jonni Butarbutar

ABSTRAK

Nama : Jonni Butarbutar
Program Studi : Ilmu Material
Judul : Analisis Struktur kristal paduan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan Menggunakan Difraksi sinar X
($x=0,02;x=0,04;x=0,06;x=0,08;x=0,10 ; x=0,12$)

Analisis Struktur kristal paduan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ telah dilakukan sintesis dan karakterisasi paduan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.02 ; x=0.04 ; x=0.06 ; x=0.08 ; x=0.10 ; x=0.12$). Sintesa bahan menggunakan metode reaksi padatan (solid state method) dari oksida-oksida penyusun $\text{La}_2\text{O}_3, \text{CaCO}_3, \text{MnO}_2$ dan TiO_2 . Campuran ini di milling selama 5 jam, 15 jam dan 25 jam dan proses pemanasan dengan variasi suhu 1000°C , 1100°C dan 1200°C selama 12 jam. Hasil pengukuran dengan difraksi sinar-X (XRD) menunjukkan bahwa sintesa bahan atau paduan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ fasa tunggal (single phase) dengan struktur kristal Orthorombik, space group Pnma (No.62) dan parameter kisi untuk $x=0,08$ sebagai berikut : $a = 5,4786(4) \text{ \AA}$; $b = 7,7503(1) \text{ \AA}$; $c = 5,4837(6) \text{ \AA}$

Kata kunci : perovskite, magnetoresistance, struktur kristal

ABSTRACT

Name : Jonni Butarbutar
Study Program : Ilmu Material manganat
Title : Analysis of Crystal Structure on the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$
With X-Ray Diffraction
($x=0,02;x=0,04;x=0,06;x=0,08;x=0,10 ; x=0,12$)

Synthesis and characterization of the Giant Magnetoresistance on the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ compound have been performed. Synthesis on the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ material use solid state method from compiling oxides of La_2O_3 , CaCO_3 , MnO_2 dan TiO_2 . This mixture milled during 5 hour, 15 hour and 25 hour and sintered at 1000°C , 1100°C and 1200°C for 12 hour. The result of X-Ray diffraction measurement show that the materials is single phase i.e $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ with the crystal structure of orthorhombic, space group is *Pnma* (No.62) and lattice parameter for $x=0.008$ are $a = 5,4786(4) \text{ \AA}$; $b = 7,7503(1) \text{ \AA}$; $c = 5,4837(6) \text{ \AA}$

Keywords: perovskite, magnetoresistance, sintering, crystal structure

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	v
ABSTRAK	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
BAB. 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Pembatasan Masalah	3
1.3 Tujuan	3
1.4 Sistematika Penulisan.....	3
BAB. 2 TINJAUAN LITERATUR	5
2.1 Struktur kristal.....	5
2.2 Substitusi Ti ke dalam Mn dalam sistem ($\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)	11
2.3 Teori Double Exchange.....	12
2.4 Teori Dasar Magnetoresistance.....	13
BAB. 3 METODE PENELITIAN.....	19
3.1 Metode Penelitian.....	19
3.2 Persiapan sampel.....	19
3.3 Pembuatan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	21
3.4 Kalsinasi.....	22
3.5 Proses <i>Sintering</i>	23
3.6 Karakterisasi XRD.....	24
3.6.1. Kondisi alat XRD.....	25
3.6.2. Prosedur Pemakaian XRD.....	25
3.7. Diagram Alir Penelitian.....	27
BAB.4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	28
4.1 Karakterisasi pola difraksi sinar-x bahan dasar.....	28
4.2 Pengaruh waktu milling terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	30
4.3 Pengaruh suhu sintering terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	34
4.4. Pengaruh waktu sintering terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	38
4.5. Pengaruh komposisi terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	42
4.6. Hasil analisis dan diskusi.....	45

BAB.5 KESIMPULAN DAN SARAN.....	52
5.1 Kesimpulan.....	52
5.2 Saran.....	52
DAFTAR REFERENSI	53
LAMPIRAN.....	58



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1:	Material Perovskite Oxides Manganat.....	7
Gambar 2.2	: Contoh Material Perovskite Manganites: LaCaMnO_3	9
Gambar 2.3	: Skema Teori Double Exchange.....	13
Gambar 2.4	: Tabung sinar X.....	15
Gambar 2.5	: Pola difraksi bahan.....	16
Gambar 2.6	: Skematik XRD	17
Gambar 3.1	: Vial dari VBM dan bahan dasar siap dimilling	22
Gambar 3.2	: Furnace untuk kalsinasi 400°C	22
Gambar 3.3	: Alat kompaksi	23
Gambar 3.4	: Alat Furnace pada $1000^\circ\text{-}1200^\circ\text{C}$	24
Gambar 3.5	: Peralatan XRD	26
Gambar 4.1	: Pola difraksi Sinar-X Bahan Dasar La_2O_3	28
Gambar 4.2	: Pola difraksi Sinar-X Bahan Dasar CaCO_3	28
Gambar 4.3	: Pola difraksi Sinar-X Bahan Dasar MnO_2	29
Gambar 4.4	: Pola difraksi Sinar-X Bahan Dasar TiO_2 (Anatase)	29
Gambar 4.5	: Pola difraksi Sinar-X Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_3$..	30
Gambar 4.6	: Pola difraksi Sinar-X Sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$	30
Gambar 4.7	: Refinement pola XRD sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_3$ milling 5 jam	31
Gambar 4.8	: Refinement pola XRD sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ milling 5 jam	32
Gambar 4.9	: Refinement pola XRD sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_3$ milling 15 jam	32
Gambar 4.10	: Refinement pola XRD sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ milling 15 jam	32
gambar 4.11	: Refinement pola XRD sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_3$ milling 25 jam.....	33
Gambar 4.12	: Refinement pola XRD sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$	

milling 25 jam	33
Gambar 4.13 : Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$	34
Gambar 4.14 : Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$	34
Gambar 4.15 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$ Sintering 1000°C	35
Gambar 4.16 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ Sintering 1000°C.....	35
Gambar 4.17 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$ Sintering 1100°C	36
Gambar 4.18 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ Sintering 1100°C	36
Gambar 4.19 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$ Sintering 1200°C	37
Gambar 4.20 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ Sintering 1200°C	37
Gambar 4.21 : Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ waktu sintering 8 jam	38
Gambar 4.22 : Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$ waktu sintering 8 jam	38
Gambar 4.23 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ Sintering 8 jam	39
Gambar 4.24 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$ Sintering 8 jam	39
Gambar 4.25 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ Sintering 10 jam	40
Gambar 4.26 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$ Sintering 10 jam	40
Gambar 4.27 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ Sintering 12 jam	41
Gambar 4.28 : Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$ Sintering 12 jam	42
Gambar 4.29 : Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	

Gambar 4.30	: Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_3$	43
Gambar 4.31	: Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$	43
Gambar 4.32	: Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$	43
Gambar 4.33	: Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$	44
Gambar 4.34	: Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$	44
Gambar 4.35	: Hasil Refinement Pola Diffraksi Sinar X sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$	45
Gambar 4.36	: Pengaruh kristalinitas terhadap penambahan Ti ke dalam Sampel.....	45
Gambar 4.37	: Perubahan parameter kisi terhadap penambahan Ti.....	47
Gambar 4.38	: Perubahan volume unit sel dan kerapatan atom terhadap penambahan Ti.....	47
Gambar 4.39	: Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x =$ 0.02.....	48
Gambar 4.40	: Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x =$ 0.04.....	48
Gambar 4.41	: Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x =$ 0.06.....	49
Gambar 4.42	: Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x =$ 0.08.....	49
Gambar 4.43	: Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x =$ 0.10.....	49
Gambar 4.44	: Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x =$ 0.12.....	49
Gambar 4.45	: Hubungan antara panjang ikatan Mn-O-Mn terhadap komposisi x.....	45

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penelitian pada sistem $AMnO_3$ ($A = La, Ca$) telah banyak dilakukan orang ,begitu juga dengan campuran La dan Ca ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$).Ini disebabkan fakta bahwa senyawa –senyawa tersebut sangat menarik , baik besaran transpor maupun magnetiknya , seperti: Collosalmagneto resistensi (CMR) dan transisi metal insulator[1-8].

Berdasarkan penelitian struktur kristal dan magnetik pada sistem $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x= 0$ dan $x = 1$) [9,10] .Struktur kristal $LaMnO_3$ berbeda-beda pada suhu rendah , yaitu :monoklinik ,orthorombik ,dan rhombohedral. Masing-masing struktur ini telah banyak diamati dan diteliti oleh beberapa peneliti dengan metode preparasi yang berbeda- beda [11-14].Belakangan ini , substitusi pada posisi Mn dengan atom lain juga telah dan sedang banyak diteliti , substitusi ini secara mengagumkan memberi banyak efek pada besaran magnetik dan transpor pada senyawa perovskite [15-28].

Pada dewasa ini, terdapat banyak penelitian mengenai mineral dengan komposisi $A_{1-x}B_xMnO_3$ dengan A adalah *Triple Ionized Atom (rare earth element* atau elemen tanah jarang La, Nd, atau Pr) dan B adalah *Double Ionized Atom (rare earth alkaline* atau alkalin tanah jarang Ca atau Sr). Mineral ini 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) [29].

1

Penelitian dalam tesis ini menggunakan Lanthanum (La) sebagai elemen tanah jarang dan Ca sebagai alkalin tanah jarang. Penelitian ini dilakukan pertama kali oleh G.H Jonker dan J.H Van Santen yang telah menerbitkan review mengenai sistem biner $LaMnO_3-CaMnO_3$ pada tahun 1950. Penelitian Gross dkk [30] menggunakan sampel $RMnO_3$ ($R = La, Ca, dan Sr$) menghasilkan Giant Magneto resistance sebesar 16-18%.

2

Gross dkk kemudian melanjutkan penelitian dengan memasukkan Ca kedalam matriks LaMnO_3 yang kemudian membentuk fasa baru $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO). Melalui penelitian ini didapatkan bahwa penambahan dopan ke dalam matriks ini dapat meningkatkan rasio magnetoresistensi hingga 3-4 kali lebih besar dengan komposisi terbesar pada $x = 0.33$. 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 magnetoresistensi hingga 2 kali lebih besar yaitu 38% ($x=0$) menjadi 75% ($x = 0.07$) [31].

Tesis ini menindaklanjuti tesis sebelumnya oleh Y.E.Gunanto dkk(2007) [31] yang menganalisa struktur kristal pada paduan $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu O}_3$. Dari hasil penelitian Y.E. Gunanto dkk diperoleh bahwa semakin besar jumlah kandungan atom Cu yang menggantikan posisi atom Mn mengakibatkan parameter kisi semakin membesar, sehingga volume atomnya semakin besar juga. Substitusi ini mempengaruhi struktur kristal paduan mengalami perubahan panjang ikatan antar atom, terutama ikatan antar atom Mn-Mn dan Mn – O. Namun sebaliknya terjadi, semakin besar jumlah kandungan Cu yang menggantikan sebagian posisi atom Mn maka kerapatan atom dalam satu unit sel semakin menurun. Hal ini berarti bahwa struktur perovskite dari sistem ini mengalami perubahan yang disebut efek Jahn -Teller. Pengaruh dopan Titanium pada $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ sebelumnya pernah juga diselidiki oleh Yi Lua Hiu dkk (2003). Pada penelitian ini dikemukakan bahwa pada $x = 5.5\%$, rasio Magnetoresistivitas dapat mencapai 500% medan magnet 10kOe dan pada suhu 120 K yang merupakan 25 kali lipat LCMO yang tidak disisipi atom Ti ($x = 0$).

Dengan demikian, kegiatan penelitian di tesis ini dikhususkan pada analisa struktur kristal pada proses pondopongan atom Ti dalam posisi atom Mn pada sistem $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan variasi x ($x = 0,02;0,04; 0,06; 0,08;0,10; 0.12$, waktu milling, dan suhu sintering dimana dari hasil penelitian bahwa adanya hubungan yang kuat antara pengaruh waktu milling, suhu sintering terhadap struktur kristal dan sifat magnetoresistensi.

3

1.2 Pembatasan Masalah

Dalam penelitian, penulis membatasi permasalahan dengan parameter – parameter yang berdekatan langsung dengan tujuan penelitian, yaitu :

- a. Bagaimana pengaruh waktu milling terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

- b. Bagaimana suhu sintering pada pembentukan fasa fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ berdasarkan hasil terbaik yang diperoleh pada perlakuan pertama.
- c. Bagaimana pengaruh penahanan sintering terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ berdasarkan hasil terbaik yang diperoleh pada perlakuan pertama dan kedua.
- d. Mengetahui pengaruh komposisi penambahan Ti terhadap pembentukan fasa fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ berdasarkan hasil terbaik yang diperoleh pada perlakuan pertama, kedua dan ketiga.

1.3 Tujuan

Berdasarkan uraian permasalahan di atas maka tujuan penelitian ini adalah:

- a. Untuk mengamati pengaruh waktu milling terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.
- b. Untuk menyelidiki pola difraksi pada bahan dasar dan pada $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk setiap variasi nilai $x = 0; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10$, dan $0,12$, variasi waktu milling (5, 15, dan 25 jam), variasi suhu furnace (1000°C , 1100°C , 1200°C) serta variasi lama *sintering* (8, 10, dan 12 jam)
- c. Untuk menyelidiki pengaruh komposisi penambahan Ti terhadap pembentukan fasa fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ berdasarkan hasil terbaik yang diperoleh pada perlakuan pertama kedua dan ketiga.

1.4 Sistematika Penulisan

Adapun sistematika didalam penulisan tesis ini terdiri atas:

Bab 1: Pendahuluan

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

4

Bab 2 : Tinjauan literatur

Bab ini mencakup penjelasan mengenai beberapa penelitian terdahulu mengenai struktur kristal, XRD, resistivitas, magnetoresistensi, material manganate dan beberapa karakteristiknya yang menunjang pengetahuan dan hasil analisis penelitian .

Bab 3: Metode penelitian

Metode penelitian terdiri atas tempat, waktu, metode yang dipakai, alat-alat yang diperlukan serta diagram alur penelitian.

Bab 4: Hasil dan Pembahasan

Analisa data pada penelitian ini meliputi karakterisasi bahan dasar, karakterisasi sampel dan pembahasan.

Bab 5: Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan dan saran merupakan sebuah intisari dari seluruh kegiatan ini yang mengacu pada tujuan awal penelitian.



BAB II

TINJAUAN LITERATUR

2.1. Struktur kristal

Kristal merupakan suatu zat padat yang terdiri dari atom-atom yang tersusun secara berulang dalam pola tiga dimensi dengan rangkaian yang panjang. Dari sudut pandang kristalografi sinar $-X$, Kristal merupakan pola tiga dimensi kerapatan atom. Pengaturan internal atom dalam kisi Kristal ini menentukan arah dan intensitas hamburan sinar $-X$.

Adanya pengumpulan atom di dalam kristal memberikan simetri distribusi, kerapatan atom dan ukuran pengulangan translasi terkecil bagian tiga dimensi kristal. Bagian ini dikenal sebagai sel satuan, yang merupakan volume terkecil yang mengandung semua formasi struktur dan simetri kristal dan dapat digunakan untuk menggambarkan struktur kristal.

Volume sel satuan ditetapkan oleh tiga rusuk a , b , dan c dan tiga sudut α , β dan γ . Tujuh macam bentuk sel satuan yang berbeda dapat disusun dari parameter-parameter kisi yang dikenal sebagai sel satuan konvensional. Sel satuan ini bila dikombinasikan dengan posisi atom khusus akan menghasilkan 14 kisi Bravais, 7 sistem kristal dan 14 sistem Bravais.

Berdasarkan pengelompokan struktur kristal, zat padat di klasifikasikan kedalam tiga jenis [32], yaitu: Kristalin, Polikristalin, Amorfus. Pada padatan kristalin terdapat beberapa daerah kecil yang masing-masing mempunyai struktur yang tersusun dengan baik dan mempunyai perbedaan yang jelas dengan daerah tetangganya, sedangkan pada kristalin atom-atomnya tersusun dalam tiga dimensi secara sangat rapi dan mempunyai struktur periodik yang biasa disebut kisi. Didalam padatan ini kita dapat menentukan suatu sel satuan ini dapat digunakan untuk menggambarkan struktur kristal

Tabel II.1 Sel satuan konvensional [33]

Sistem Kristalografi	Panjang sumbu dan sudut	Kisi Bravais	Simbol Kisi
----------------------	-------------------------	--------------	-------------

Triklinik	$a \neq b \neq c$ 5 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta \neq 90^\circ \neq \gamma$ atau $\neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple Base – centered	
Ortorombik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Base centered Face centered Body centered	P C F I
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Body centered	P I
Trigonal/ Rombohedral	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	Simple	P
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Kubus	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Face centered Body centered	P F I

Struktur kristal suatu bahan menentukan pola difraksi bahan tersebut, lebih spesifik lagi bahwa bentuk dan besar sel satuan menentukan kedudukan sudut suatu garis atau puncak difraksi dan susunan atom (koordinat atom) dalam sel satuan yang menentukan intensitas relatif.

Beberapa batasan yang penting berkenaan dengan struktur kristal, yaitu :
Kisi kristal, dalam kristalografi setiap atom dalam kristal dianggap sebagai suatu titik, tepat pada kedudukan setimbang di dalam ruang.

Kisi Bravais, dalam suatu kristal yang khusus dimana semua titik kisi itu ekuivalen atau semua titik itu mempunyai lingkungan yang tepat sama.

Basis, pada setiap titik kisi ada suatu basis atom – atom yang identik dalam komposisinya, susunannya dan orientasinya. Vektor Basis, andaikan setiap titik dalam kisi dua dimensi dapat ditulis sebagai ujung dari vektor R , dengan $R = n_1 a + n_2 b$ dimana (n_1, n_2) bilangan bulat positif atau negatif maka a dan b dinamakan Vektor basis. Sel Satuan : luas jajaran genjang yang sisinya dibatasi oleh vektor basis. Apabila sel serupa itu digeser-geser ke ujung sel vektor translasi maka seluruh kisi kristal akan tercakup olehnya. Sel Primitif dan Tak Primitif, dimana sel primitif itu didefinisikan sel satuan yang hanya memiliki 1 satu titik kisi per sel, sedangkan sel tak Primitif memiliki lebih dari satu titik kisi per sel.

Ada tiga jenis struktur kristal sederhana yang banyak dijumpai pada logam, yaitu :

- a. Kubus pusat sisi (*Face-Centred cubic=FCC*) yang memiliki 4 atom/sel satuan.
- b. Kubus pusat ruang (*Body-centered cubic=BCC*) yang memiliki 2 atom/sel satuan.
- c. Heksagonal mampat (*Hexagonal close packaged=HCP*) .

Suatu sistem kristal adalah kategori atau golongan struktur kristal yang digunakan untuk mendeskripsikan kisi kristal tersebut. Dalam sebuah sistem kristal terdapat konstanta kisi atau biasa disebut parameter kisi yang merupakan jarak yang terulang dalam pola jangkauan kristal untuk menentukan sel satuan dalam kristal. Sistem

kristal kubik memiliki konstanta kisi a , sedangkan untuk sistem kristal yang lainnya konstanta kisinya adalah a , b , dan c . Bahan manganat merupakan material yang termasuk ke dalam jenis material perovskite, dimana perovskite merupakan material alami dengan formula umum ABX_3 dan oksida perovskite berasal dari tanah jarang dengan unsur transisi 3d. Nama perovskite sendiri berasal dari seorang kebangsaan Rusia yang bernama Count Perovski pada abad ke –19.

LaMnO_3 (figure 2) which is the parent compound of the most investigated manganites for potential application by partial substitution of La by Ca and Sr.

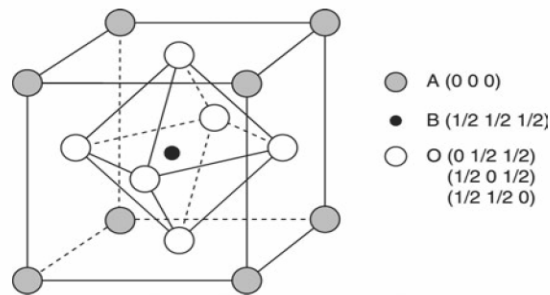


Figure 1. Schematic view of the cubic perovskite structure.



Gambar 2.1.1 : Material Perovskite Oxides Manganat
(telah diolah kembali)

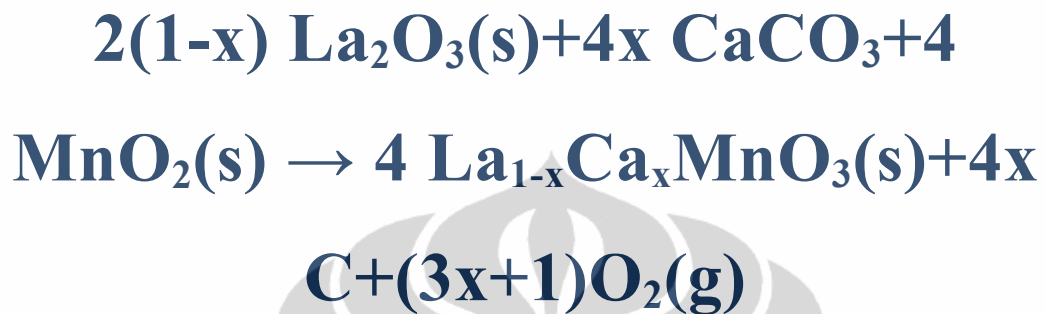
8

Material manganate dengan formula umum ABO_3 pada umumnya merupakan material yang mempunyai kristal dengan struktur orthorombic maupun simple cubic, seperti yang ditunjukkan gambar 2.1. A melambangkan ion yang berasal dari jenis rare earth (ion tanah jarang) dan merupakan trivalent ion. Contohnya ialah La (lantan), Nd (neodimium) dan Sm (samarium). Selain itu A juga dapat melambangkan ion yang berasal dari logam earth alkaline (logam alkali tanah) dan merupakan divalent ion. Logam alkali tanah merupakan logam yang termasuk dalam golongan II A, yang mempunyai 2 elektron valensi. Contohnya ialah logam Be (berilium), Mg (magnesium), Ca (kalsium), Sr (stronsium), Ba (barium) dan Ra (radium). Sedangkan B melambangkan ion Mn (mangan) dan O melambangkan atom O (oksigen).

Untuk membuat bahan manganat yaitu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ yang merupakan hasil dari proses pencampuran bahan

dasar : La_2O_3 , CaCO_3 dan MnO_2 .

Persamaan reaksinya ialah:

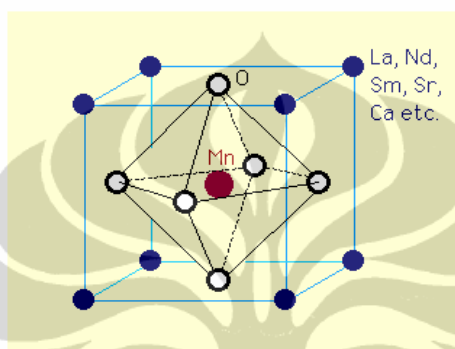


Semua material ini jika diberikan medan magnet beberapa tesla saja akan menunjukkan fenomena colossal magnetoresistance.

Fraksi x dalam hal ini jika diubah-ubah akan mempengaruhi sifat bahan manganat. Dalam persamaan reaksi untuk mendapat $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, jika bahan dasar CaCO_3 tidak ikut dimilling (fraksi $x = 0$), maka hasil akhirnya ialah LaMnO_3 dengan bilangan oksidasi $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$. Sebaliknya, jika La_2O_3 tidak ikut dimilling (fraksi $x = 1$), maka hasil akhirnya ialah CaMnO_3 dengan bilangan oksidasi $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$. Jadi, jika salah satu bahan ini didoping (LaMnO_3 didoping dengan Ca sedangkan CaMnO_3 didoping dengan La), akan terbentuk bahan perovskite oxides manganat yaitu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dengan bilangan oksidasinya $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$. Jadi, dapat disimpulkan bahwa saat didoping, Mn akan berubah bentuk menjadi ion, yaitu masing-masing ion Mn^{3+} dan Mn^{4+} dengan fraksi masing masing $1-x$ dan x [34,35]. Ion Mn^{3+}

dan Mn^{4+} ini ada dalam 1 unit sel tergantung pada banyaknya La atau Ca dalam unit sel tersebut. Melalui hasil-hasil eksperimen, dapat diketahui bahwa fraksi x sangat berpengaruh dalam bahan manganat. Dari hasil eksperimen, bahan akan bertransisi dari isolator menjadi konduktor (ferromagnet) saat nilai fraksi x diantara 0,2 hingga 0,4. Sedangkan diluar nilai itu, bahan akan bersifat isolator (antiferromagnetik) [34]

9



Gambar 2.1.2 : Contoh Material Perovskite Manganites: LaCaMnO₃

Berdasarkan Elemans et. al.[36], material perovskite LaMnO₃ memiliki sistem kristal orthorombik dengan space group Pnma yang memiliki $Z = 4$ (Z adalah jumlah unit formula dalam sel unit), dan parameter kisinya $a = 5.7046 \text{ \AA}$, $b = 7.7049 \text{ \AA}$ dan $c = 5.5353 \text{ \AA}$. Struktur magnetik CaMnO₃ dan LaMnO₃ dapat diketahui dengan menggunakan difraksi neutron metode serbuk.

Berdasarkan penelitian Z. Popovic et. al., LaMnO₃ merupakan bahan isolator antiferromagnetik dengan temperatur *Neel* (T_N) 140 K[37] dan menurut J.J. Neumeier et. al., CaMnO₃ bersifat antiferromagnetik dengan temperatur *Neel* (T_N) 131 K [38]. Temperatur *Neel* adalah temperatur ketika suatu bahan berubah magnetik dari paramagnetik pada temperatur tinggi menjadi antiferromagnetik pada temperatur rendah. Munculnya sifat magnetik pada CaMnO₃ dan LaMnO₃

adalah pada atom Mn. Pada atom Mn ini, ternyata terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, diperoleh bahwa pada MnO_2 , atom Mn memiliki ion Mn^{4+} akan tetapi setelah bercampur dengan La_2O_3 terjadi perubahan ion Mn dari Mn^{4+} menjadi Mn^{3+} . Sedangkan pada CaMnO_3 tidak terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, yaitu pada MnO_2 memiliki ion Mn^{4+} dan setelah bercampur dengan CaCO_3 dengan terbentuk fasa baru CaMnO_3 , tetap memiliki ion Mn^{4+} [39]. Peristiwa *charge ordered* ion Mn ini akan mempengaruhi struktur magnetik atom Mn pada CaMnO_3 dan LaMnO_3 . Pada penelitian ini kita akan menambahkan Ti dalam wujud oksida TiO_2 kepada *perovskite*, sehingga pada akhirnya di dapatkan fasa tunggal dari $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, dengan variasi x dan waktu milling. Juga akan dibandingkan hasil struktur kristalnya dengan tiga variable pada suhu pemanasan (*sintering*)

10

Banyak penelitian mengenai mineral dengan komposisi $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ dengan A adalah *Triple Ionized Atom (rare earth element)* atau elemen tanah jarang La, Nd, atau Pr) dan B adalah *Double Ionized Atom (rare earth alkaline)* atau alkalin tanah jarang Ca atau Sr). Mineral ini dikatakan memiliki sifat *Colossal Magnetoresistance (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*).

Penelitian dalam tesis ini akan menggunakan Lanthanum (La) sebagai elemen tanah jarang dan Ca sebagai alkalin tanah jarang. Penelitian ini dilakukan pertama kali oleh G.H Jonker dan J.H Van Santen yang telah menerbitkan review mengenai sistem biner $\text{LaMnO}_3\text{-CaMnO}_3$. Penelitian Gross dkk. menggunakan sampel RMnO_3 (R = La, Ca, dan Sr) menghasilkan Giant Magnetoresistance sebesar 16-18%.

Gross dkk kemudian melanjutkan penelitian dengan memasukkan Ca kedalam matriks LaMnO_3 yang kemudian membentuk fasa baru $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO). Melalui penelitian ini didapatkan bahwa penambahan dopan ke dalam matriks ini dapat meningkatkan rasio magnetoresistensi hingga 3-4 kali lebih besar dengan komposisi terbesar pada $x = 0.33$. 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 magnetoresistensi hingga 2 kali lebih besar yaitu 38% ($x=0$) menjadi 75% ($x = 0.07$).

Tesis ini menindaklanjuti tesis sebelumnya oleh Jazuli (2007) yang menganalisa pengaruh waktu milling terhadap rasio magnetoresistensi pada $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.93}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_3$ dengan menggunakan hasil penelitian Gross dkk dan Sahana dkk. Tesis 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 melalui milling selama 25 jam, maka resistivitas akan berkurang hingga mencapai 88.3% resistivitas semula. Dengan langkah eksperimen yang hampir sama, tesis ini akan menyelidiki pengaruh dopan Titanium 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).

11

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

2.2. Substitusi Ti ke dalam Mn dalam sistem ($\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)
.....Substitusi Ti pada $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ menghasilkan beberapa kesimpulan yaitu bahwa substitusi Ti tersebut berpengaruh pada magnet lokal, juga pada *weakening* interaksi *Double Exchange* antara Mn ion dan material. Parameter kisi naik secara linear, itu terlihat pada $a=0.3870$ nm berubah menjadi $a=0.3883$ nm ketika $x=0.17$. Artinya Ti telah mengambil tempat dalam sistem tersebut yakni pada Mn di sisi Dengan kenaikan substitusi Ti mengakibatkan sifat magnetnya menurun begitu juga suhu curie T_c . Tetapi hambatan naik secara drastis.

Magnetoresistancenya naik secara linear tapi akan menurun jika rasio MR sudah dicapai. Ketika jumlah Ti ditambah menjadi 5.5 % rasio MR menjadi 500 % pada 10 kOe di 120 K telah diperoleh.

Tak berbeda dengan penelitian L.Seetha Laksmi yang juga mengatakan substitusi Ti pada $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ akan mengalami peningkatan parameter kisi secara linear. yakni bertambahnya ukuran unit sel yang otomatis mengindikasikan volume juga bertambah besar. Ion Ti^{4+} mengambil tempat pada

ion Mn^{4+} pada sistem $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ ($x \leq 0.10$). Ferromagnetik berubah menjadi isolator pada saat $x \geq 0.05$. Substitusi Ti sangat penting pada kenaikan harga colossal magnetoresistance CMR. Suhu Currie menurun hingga 26 K sampai pada $x = 0.05$. Berdasarkan di atas bahwa setiap penambahan Ti, struktur kristal bahan campuran tetap, yaitu simetri ortorombik $Pnma$ dengan *space group* no.62.

12

Teori Double Exchange

Teori double exchange ialah teori yang memprediksi perpindahan elektron diantara dua spesies atau dua ion [35]. Teori ini mempunyai implikasi yang penting apakah material atau bahan itu bersifat ferromagnet, antiferromagnet atau sifat-sifat lainnya. Teori ini berdasarkan atas aturan Hund untuk membuat energi sistem menjadi seminimal mungkin, yaitu dari aturan

pertama Hund: energi akan minimum bila susunan spin-spin elektron saling sejajar satu dengan yang lainnya . Dalam hal ini susunan spin-spinnya akan menuju ke satu arah: arah atas atau ‘up’ terlebih dahulu. Teori ini serupa dengan teori superexchange, tetapi perbedaannya hanya 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.

Teori ini ialah salah satu dari sekian banyak teori pertukaran yang ada dalam material. Dalam hal ini pertukarannya ialah perpindahan elektron. Elektron tersebut berpindah dari satu ion ke ion yang lain dengan cara hopping (melompat). Sebagai contoh, dalam bahan LaCaMnO_3 , yang berperan sebagai ion ialah atom Mn karena atom Mn telah

menjadi ion Mn^{3+} dan Mn^{4+} akibat dari doping atom La pada CaMnO_3 atau doping atom Ca pada LaMnO_3 . Karena hal ini, maka ion Mn^{3+} dan Mn^{4+} akan berinteraksi, yaitu dengan adanya transfer atau perpindahan elektron dari ion Mn^{3+} ke Mn^{4+} .

Secara spesifik, elektron yang berpindah tersebut memerlukan waktu yang lama untuk sampai ke ion Mn^{4+} . Namun, teori double exchange mengemukakan bahwa elektron yang berpindah harus

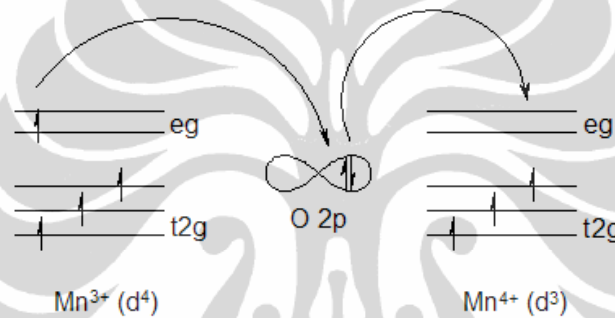
melewati suatu spesies atau atom perantara. Dalam hal ini elektron yang berpindah akan melewati atom O, yang berada di tengah-tengah tiap sisi pada bahan LaCaMnO_3 . Jadi, perpindahan elektron yang terjadi ialah dari ion Mn^{3+} ke atom O dan elektron dari atom O berpindah ke ion Mn^{4+} . Proses perpindahan ini terjadi secara bersamaan, sehingga proses ini dinamakan **double exchange** [36].

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 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

magneto-resistance, yaitu untuk menyearahkan spin-spin elektron.

13

Saat medan magnet diberikan pada bahan LaCaMnO_3 , maka spin-spin elektron valensinya akan menuju ke satu arah. Saat ini, arah spin elektron valensi di Mn^{3+} akan sama dengan arah spin elektron valensi di Mn^{4+} . Dengan demikian, akan terjadi perpindahan elektron dari Mn^{3+} ke Mn^{4+} dengan dua perpindahan: elektron dari Mn^{3+} berpindah ke atom O sedangkan elektron di atom O (yang arah spinnya sama dengan arah spin elektron dari Mn^{3+}) akan berpindah ke Mn^{4+} . Perpindahan elektron seperti ini akan terjadi terus menerus hingga ke ujung bahan.



Gambar 2.3 : Skema Teori Double Exchange

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.

2.3. Teori Dasar Magnetoresistance

Magnetoresistance atau yang lebih dikenal dengan magnetoresistansi yaitu gejala yang menggambarkan terjadinya perubahan resistansi suatu bahan bila diberikan medan magnet luar . Magnetoresistansi pertama kali diteliti oleh William Thomson yang lebih dikenal dengan sebutan Lord Kelvin pada 1856, tetapi gejala magnetoresistansi tidak dapat diamati jika resistansi listriknya kurang dari 5% . Efek ini kemudian dikenal dengan Ordinary Magnetoresistance (OMR). Untuk bahan ferromagnetik seperti besi, kobalt, dan nikel, magnetoresistansi tergantung dari arah medan magnet luar dari arus yang melewati medan magnet. Aplikasi magnetoresistansi dalam kehidupan sehari-hari diantaranya untuk magnet penyimpanan data dan sebagai sensor magnetik.

14

Ada dua jenis sifat magnetoresistansi yaitu magnetoresistansi positif dan magnetoresistansi negatif. Secara umum magnetoresistansi yang bersifat positif memiliki resistivitas bahan yang akan semakin meningkat jika diberikan medan magnet luar. Sebaliknya, magnetoresistansi yang bersifat negatif memiliki resistivitas bahan yang semakin menurun jika diberikan medan magnet luar. Magnetoresistansi yang bersifat negatif yang banyak diteliti dan digolongkan ke dalam OMR dan GMR berdasarkan besar turunnya presentase resistansi dari bahan tersebut.

Pada tahun 1988 ditemukan suatu material yang memiliki magnetoresistansi yang sangat tinggi, kemudian dikenal dengan Giant Magnetoresistance (GMR). GMR pertama kali ditemukan pada struktur lapisan tipis Fe/Cr[7] . Struktur lapisan tipis ini terdiri dari lapisan Fe yang memiliki

momen magnet dan disisipi atom logam Cr sebagai spacer. Bahan dalam bentuk lapisan tipis magnetic secara spontan memiliki sifat antiferromagnetik dan memunculkan gejala GMR. Sifat tahanan listriknya berkurang ketika medan magnet mengimbaskan bahan.

GMR digunakan untuk penyimpanan data dan IBM merupakan perusahaan pertama yang menggunakan hard disk berteknologi GMR walaupun sekarang mulai banyak perusahaan yang menggunakan teknologi GMR. Aplikasi lain dari GMR antara lain sebagai sensor otomotif, memori magnetik, dan alat pendeteksi ranjau darat.

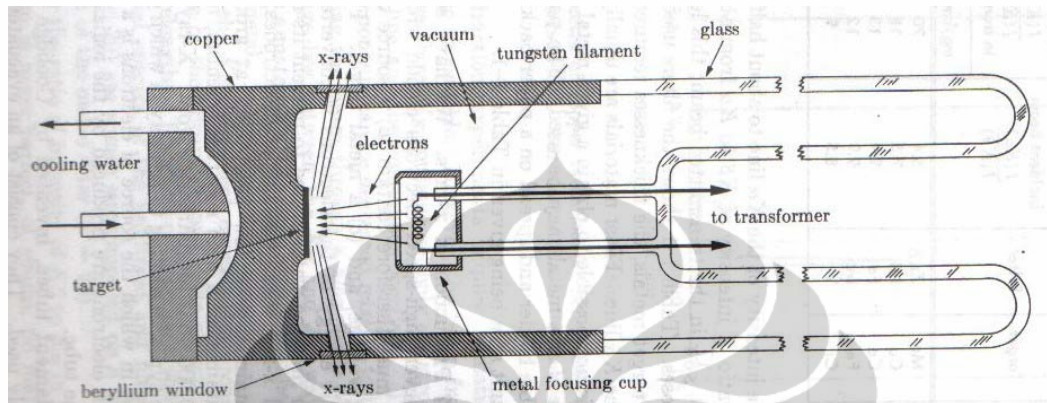
Sifat kemagnetan dan kelistrikan material manganat tanah jarang didapat dengan mendoping Ca pada LaMnO_3 dan juga dengan mendoping La pada CaCO_3 . Proses ini mengakibatkan terjadinya perubahan sifat antiferromagnetik ke ferromagnetik. Dalam magnetoresistansi, perubahan sifat magnetik ditunjukkan dengan adanya perubahan fasa magnetik dari material paramagnetik menjadi material ferromagnetik sebagai akibat pendopongan tanah jarang pada parental compound ABO_3 , dengan A adalah Ca, Sr, Ba sedangkan B adalah Mn.

15

2.4. Diffraksi Sinar-X

Sinar-x ditemukan pertama kali oleh Röntgen (8 Nov 1895) secara tidak sengaja ketika dia melewatkan muatan listrik melalui

tabung dengan kevakuman tinggi.



Gambar 2.4 : Tabung sinar X

Sinar X tidak merusak pada material maupun manusia sehingga digunakan pada aplikasi kesehatan.

Sinar X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 100 pm dan

ini dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron energi tinggi. Elektron itu mengalami perlambatan ketika masuk ke logam dan menghasilkan radiasi dengan jarak panjang gelombang kontinu yang disebut **Bremstrahlung**.

Pada perlambatan ini, tertumpuk beberapa puncak tajam berintensitas tinggi. Puncak ini berasal dari interaksi antara electron datang dengan electron pada kulit dalam atom logam.

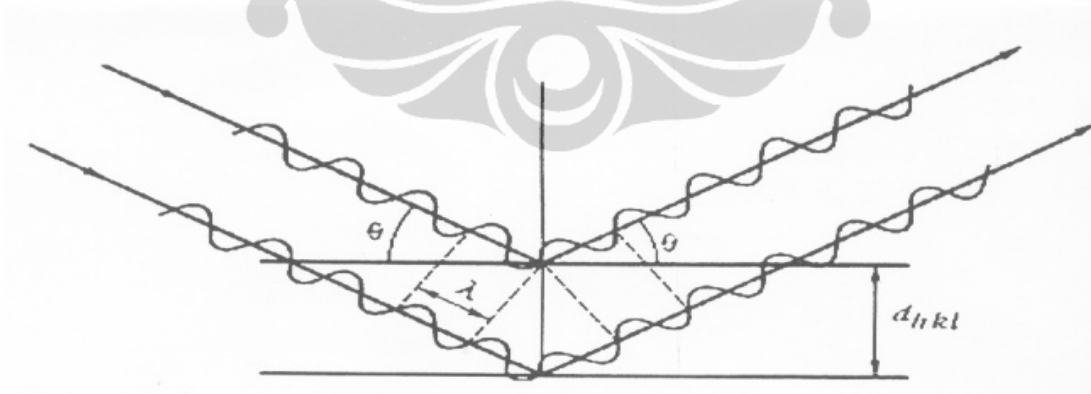
Tumbukan itu mengeluarkan sebuah elektron dan elektron dengan energi lebih tinggi masuk ke tempat kosong, dengan memancarkan kelebihan energinya sebagai foton sinar X. Tidak lama setelah sinar X ditemukan oleh Wilhem Rontgen, Max Van Laue berpendapat bahwa sinar X dapat didifraksikan melalui sebuah kristal, karena panjang gelombangnya hampir sama dengan jarak bidang kisi. Pendapat Van Laue ini diperkuat

oleh Walter Frenderich dan Paul Knipping dan sejak itu penelitian sinar X berkembang.

Difraksi sinar X menghasilkan pola difraksi tertentu yang dapat digunakan dalam analisa kualitatif dan kuantitatif material.

16

Hubungan antara panjang gelombang, jarak atom dan sudut dirumuskan secara geometri oleh Bragg.



Gambar 2.5 : Pola difraksi bahan

Pola – pola diffraksi akan terjadi pada pola :

$$2d \sin\theta = m\lambda$$

- n : nomor orde hamburan (pada penelitian ini digunakan nilai n = 1)
 λ : panjang gelombang sinar-X ($\lambda_{Cu} = 1.540562 \text{ \AA}$)
 θ : sudut difraksi yang menggambarkan posisi puncak
 d_{hkl} : panjang antar bidang yang menggambarkan sistem ukuran sel

dan indeks Miller bidang tersebut., pendekatan paling awal pada analisa pola difraksi yang dihasilkan oleh kristal, yaitu dengan menganggap bidang kisi sebagai cermin dan kristal sebagai tumpukan bidang kisi dengan jarak antar kisi d. Untuk nilai d_{hkl} pada gambar dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad [41]$$

dimana : h k l itu merupakan bidang kristalografi atau indeks Miller

2.5.1. Pengukuran Sudut Bragg dan Konstanta Kisi

...Data Diffraksi Sinar-X berupa sudut theta (2θ), besar Intensitas (I), dan profil garis refleksi Bragg. Pada posisi sudut pada garis diffraksi menentukan konstanta kisi (a, b, c), jarak antar bidang (d), volume (V), dan sistem kristal. Besaran-besaran tersebut dapat ditentukan menggunakan persamaan Bragg.

Sebagai contoh paling sederhana, pada sebuah sistem kristal kubus dapat kita tentukan konstanta kisi a dengan cara :

17

$$2d \sin\theta = \lambda \quad \rightarrow \quad \sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad \rightarrow \quad \sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2(h^2 + k^2 + l^2)}$$

dengan mengambil $d = S$
Maka,

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \sqrt{S}$$

→

2.5. Metode XRD (X-Ray Diffraction) [41]

2.6.1. Metode Difraktometer

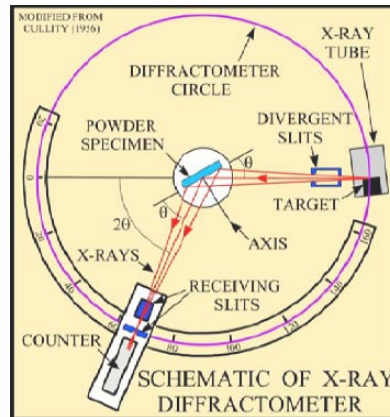
**Sumber : sinar-x
monokromatis**

**Kristal : polikristal □ bubuk,
lempengan**

**Detektor : SSD (Solid State
Detector)**

**Prinsip Kerja : Untuk mesin
difraktometer**

**Phillips yang ada di
Jl. Salemba 4.**



Gambar 2.6 : skematik XRD

= Menyalakan Tegangan Tinggi:

- **Sistem pendingin (air) dinyalakan dulu .**
 - **Sumber Tegangan Utama dinyalakan**
 - **High Voltage pada panel depan XRD dinyalakan**
-

- **Tunggu beberapa saat sampai sistem siap (ada bunyi “kleg”) ,artinya ada kenaikan arus dan tegangan**
- **Naikkan arus dan tegangan pelan-pelan , tegangan sampai sekitar 35 kV; arus sampai 40 mA**

= Loading Sample

18

Pengaman ruang sampel dibuka

- **Sampel diletakkan pada specimen holder, letakkan tegak**

- **Pengaman ruang sampel
ditutup**
-

= Preparasi pengambilan data

- **Komputer dinyalakan,
program APD dijalankan**
 - **Atur sudut awal, sudut akhir,
step size dll.**
-

= Pengambilan data

- **Shutter-on (dari panel depan
sumber tegangan)**
 - **Acquisisi data (dari
komputer)**
-

➤ **Tunggu sampai selesai ,
shutter off**



BAB III.

METODE PENELITIAN

3.1 Metode Penelitian

Proses pembuatan sampel dilakukan di Laboratorium Fisika di Universitas Indonesia, Depok (pembuatan preparat, proses milling, kalsinasi dan sebagian sintering), sebagian proses sintering dilakukan juga di BATAN Bandung dan Fakultas Teknik Metalurgi UI. Selanjutnya karakterisasi XRD dilakukan di Laboratorium Fisika Salemba dan BATAN tangerang. Percampuran bahan dengan high energy milling, pemanasan (furnace). Pembuatan sampel dan penelitian dilaksanakan antara bulan November 2009 hingga Mei 2010.

3.2 Persiapan sampel

Berikut ini adalah bahan dasar sampel

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

Tabel 3. : Bahan dasar penelitian

Massa relatif (Ar) 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

19

Titanium = 47.900 g

Pada penelitian ini akan dibuat lima buah sampel dengan $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$ dan $0,12$ sehingga akan dibuat lima penimbangan stoikiometri sebagai berikut:

- Untuk $x = 0.02$

Mr dari $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3 = 209.0886 \text{ g}$

Bila hendak dibuat sampel $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_{3(s)}$ sebanyak 2 gram maka:



massa $\text{La}_2\text{O}_3 = 13 \times 2 \text{ gram}$ $\text{Mr La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3 \times \text{Mr La}_2\text{O}_3 \times 1 \text{ kemurnian}$

massa $\text{CaCO}_3 = 13 \times 2 \text{ gram}$ $\text{Mr La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3 \times \text{Mr CaCO}_3 \times 1 \text{ kemurnian}$

massa $\text{MnO}_2 = 2,943 \times 2 \text{ gram}$ $\text{Mr La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3 \times \text{Mr MnO}_2 \times 1 \text{ kemurnian}$

massa $\text{TiO}_2 = 0,213 \times 2 \text{ gram}$ $\text{Mr La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3 \times \text{Mr TiO}_2 \times 1 \text{ kemurnian}$

Bila dianggap kemurniannya adalah 99% maka didapatkan bahwa:

massa $\text{La}_2\text{O}_3 = 1.04942 \text{ gram}$ massa $\text{CaCO}_3 = 0.32235 \text{ gram}$

massa $\text{MnO}_2 = 0.82321 \text{ gram}$ massa $\text{TiO}_2 = 0.05404 \text{ gram}$

- 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 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3 = 208.666 \text{ g}$



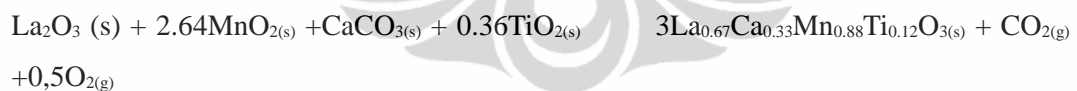
- Untuk $x = 0.10$

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 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3 = 208.3846 \text{ g}$



Dengan cara yang sama, maka didapatkan untuk semua sampel:

Number of atom in a unit cell					Mass / g	Mass / g	Mass / g	Mass / g
La	Ca	Mn	Ti	O	La2O3	CaCO3	MnO2	TiO2
0.67	0.33	0,02	0,98	3	1.04942	0.32235	0.82321	0.01525
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



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

Setelah bahan dicampur menggunakan *vibrasi ball mill* dengan variasi waktu milling 5, 15 dan 25 jam, sampel kemudian dikarakterisasi dengan XRD bagaimana fasanya pada tahap tersebut. Lalu dilanjutkan dengan proses kalsinasi.

3.4 Kalsinasi

Proses kalsinasi berarti memanaskan sampel (pada suhu 400°C selama 5 jam) dengan tujuan untuk menghilangkan kerak atau impuritas pada sampel 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 $40^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ lalu kemudian ditahan pada suhu 400°C selama lima jam kemudian diturunkan dengan laju penurunan suhu $40^{\circ}\text{C}/\text{menit}$.



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 sudah berwujud pellet, akan dipanaskan (*sintering*) dengan *tube furnace* dengan variasi suhu masing masing 1000° C, 1100° C, 1200° C dengan variasi 10, 11, dan 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 yang bercampur menghasilkan fasa tunggal atau bahan baru yang baik



Gambar 3. 4: Alat furnace

3.6 Karakterisasi XRD

Sinar-X merupakan radiasi elektromagnet energi tinggi. Sinar-X mempunyai panjang gelombang antara 0.01 nm sampai 1.15 pm. Panjang gelombang tersebut berada pada range jarak antar atom dalam sistem kristal. Oleh karena itu sinar-X dapat digunakan untuk memahami struktur dari bahan. (Beiser,1987).

Sepanjang proses penelitian akan dilakukan beberapa kali karakterisasi dengan menggunakan XRD. Karakterisasi XRD yang pertama digunakan untuk melihat perubahan fase yang bisa terjadi setelah bahan digerus (*milling*), lalu kemudian yang kedua ketika proses kalsinasi yakni ketika bahan dasar dibersihkan dari kotoran (*impurities*). Masing-masing bahan dasar sampel akan dilihat apakah masih ada pengotor yang terikut didalam bahan dasar. Karakterisasi XRD yang berikutnya dilakukan setelah proses sintering untuk melihat apakah telah terbentuk fase $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ pada masing-masing sampel atau yang muncul masih bahan penyusun sampel. Untuk sampel yang belum terbentuk fase yang diinginkan maka ada dua kemungkinan yang dilakukan:

- Bila tidak terlihat perbedaan dengan hasil XRD hasil *milling*, maka dipersiapkan sampel lain dengan komposisi sama lalu diulang *milling* dan proses pemanasannya
- Bila tidak terlihat perbedaan dengan hasil XRD yang kalsinasi, maka diulang proses pemanasannya.

3.6.1. Kondisi alat XRD

1. diffractometer type	: XRD Phillips PW 3710 Based
2. tube anode	: Co
3. generator tension (kV)	: 40
4. generator current (mA)	: 30
5. wavelength Alpha1 (Å)	: 1.78896
6. wavelength Alpha2 (Å)	: 1.79285
7. intensity ratio (alpha2/alpha1)	: 0.500
8. divergence slit	: 1/4°
9. receiving slit	: 0.2
10. monochromator	: tidak digunakan
11. start angle (°2 Θ)	: 20.010
12. end angle (°2 Θ)	: 99.970
13. step size (°2 Θ)	: 0.020
14. maximum intensity	: 707.5600
15. time per step (s)	: 0.5000
16. type of scan	: continuous
17. minimum peak tip width	: 0.00
18. maximum peak tip width	: 1.00
19. peak base width	: 2.00
20. minimum significance	: 0.75
21. number of peak	: 25
22. software	: PC-APD Software Phillips

3.6.2. Prosedur Pemakaian XRD

- 1, Nyalakan trafo di bawah jendela
2. Nyalakan saklar otomatis ke atas (tombol 3 / paling kanan) diruang sebelah
3. Nyalakan air, hingga menunjukkan tekanan air 2,6-2,8
4. Naikkan voltage di tembok
5. Pasang steker PW control dibelakang bawah meja PC (warna abu-abu)
6. Pasang Nagoya stabilisator dibelakang pintu
7. Nyalakan komputer (PC)
8. Nyalakan XRD tombol merah putih tunggu sampai terdengar bunyi klik yang cukup keras
9. Naikkan arus (mA) dan voltage (kV) bergantian. Biasanya 2x menaikkan arus diikuti 1x menaikkan voltage. Tunggu sebentar baru naikkan kembali hingga mencapai 20 mA, 35 kV
10. Pasang specimen pada sample holder dan letakkan pada penjepit specimen di goniometer
11. Pengatur PC
 - a. Tekan tombol untuk mulai
 - b. System preparation
 - c. System parameter untuk mencari directory dan file
 - d. Utilities
 - e. Diffracto,eter command, enter muncul C = sin
 - f. Ketik par akan muncul data parameter
 - g. Sesuaikan data dengan data yang ada dibelakang buku biru

12. Edit, pilih program (*identify program*) tentukan program sesuai keperluan
13. Data collection, identify measurement
14. Pasang shutter dengan memutar tombol 4 ke penunjukkan tak terhingga, tekan tombol 4 yang berwarna merah
15. Tekan F1 untuk memulai pengukuran
16. Pengukuran berjalan, untuk melihat pola yang terjadi selama pengukuran tekan *Data Collection, Display Scan* dan pengukuran terlihat pada layar monitor
17. Setelah pengukuran selesai, matikan shutter dengan memutar tombol 4 ke pertunjukkan 0
18. Peak hasil XRD dapat dicari dengan melihat peak search
19. Pola XRD dapat dihaluskan dengan Smooth Data
20. Catatlah pemakaian peralatan XRD ini pada buku biru. Data penting untuk pemakaian yang berikutnya.



Gambar 3. 5: Peralatan XRD

3.7. Diagram Alir Penelitian

Kalsinasi (400°C; 4 jam)

Kompaksi

Karakterisasi XRD kalsinasi

Literature

Persiapan bahan dasar:

- La_2O_3
- MnO_2
- CaCO_3
- TiO_2

Karakterisasi XRD bahan dasar

Milling bahan dasar untuk komposisi masing-masing x (5, 15 dan 25) jam)

Karakterisasi XRD hasil milling

Sintering 1000°C , 1100°C ; dan 1200°C selama 8, 10 atau 12 jam untuk komposisi tertentu

Karakterisasi XRD hasil sintering

Fasa baru ($\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)

- Pengolahan data
- Analisa hasil dan pembahasan
- Kesimpulan
-

Tabel 3. 3 Susunan sampel penelitian



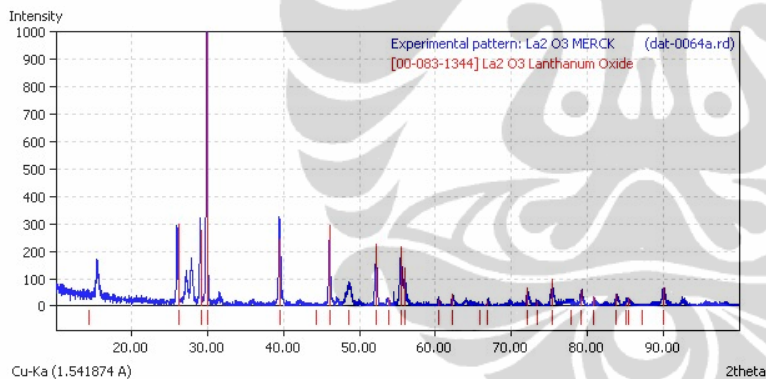


BAB IV

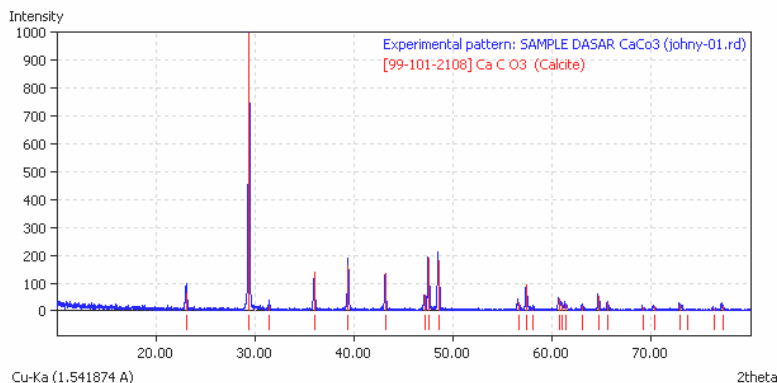
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Karakterisasi pola difraksi sinar-x bahan dasar

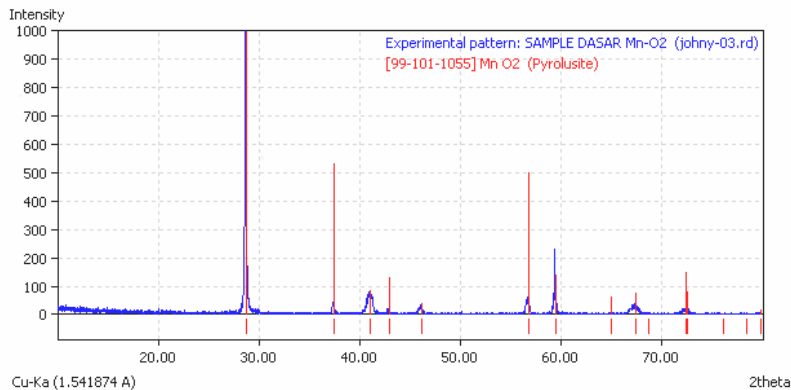
Pembuatan paduan sistem $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; \text{ dan } 0,12$) dengan menggunakan reaksi padatan (*solid state reaction*) menggunakan oksida-oksida penyusun antara lain : La_2O_3 , CaCO_3 , MnO_2 , dan TiO_2 (Anatase). Keempat bahan tersebut memiliki kemurnian yang tinggi dan faktor kelayakan guna yang baik. Faktor kelayakan guna ini dapat ditunjukkan dari hasil pengukuran difraksi sinar-x masing-masing bahan dasar dan telah diidentifikasi dengan menggunakan program Match. Hasil identifikasi fasa dari masing-masing bahan dasar tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.1, Gambar 4.2, Gambar 4.3, dan Gambar 4.4 yang berturut-turut adalah La_2O_3 , CaCO_3 , MnO_2 , dan TiO_2 (Anatase).



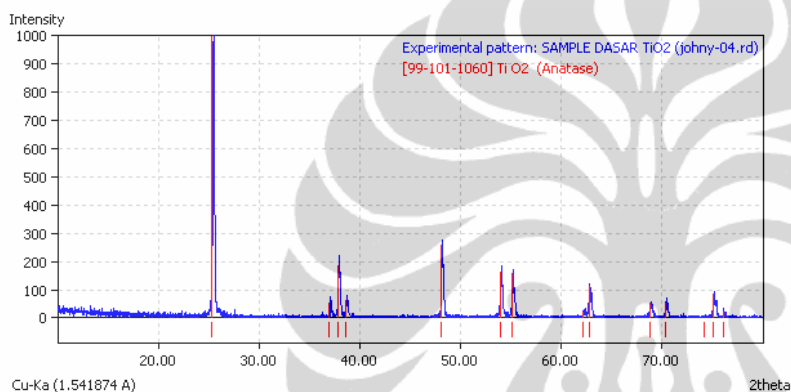
Gambar 4.1. Pola difraksi sinar-X bahan dasar La_2O_3 .



Gambar 4.2. Pola difraksi sinar-X bahan dasar CaCO_3 .



Gambar 4.3. Pola difraksi sinar-X bahan dasar MnO_2 .



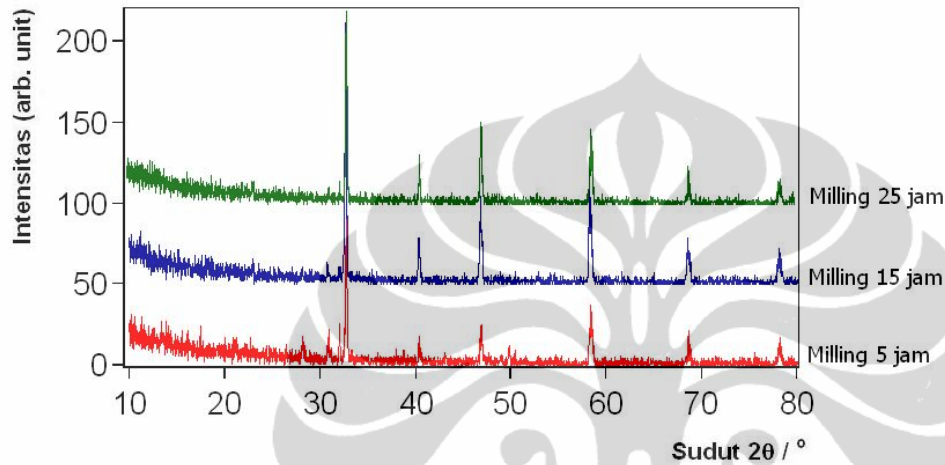
Gambar 4.4. Pola difraksi sinar-X bahan dasar TiO_2 (Anatase).

Keempat bahan dasar ini kemudian dicampur sesuai komposisi stoikiometri dengan beberapa parameter perlakuan. Ada empat parameter perlakuan yang akan dilakukan pada penelitian ini, yaitu :

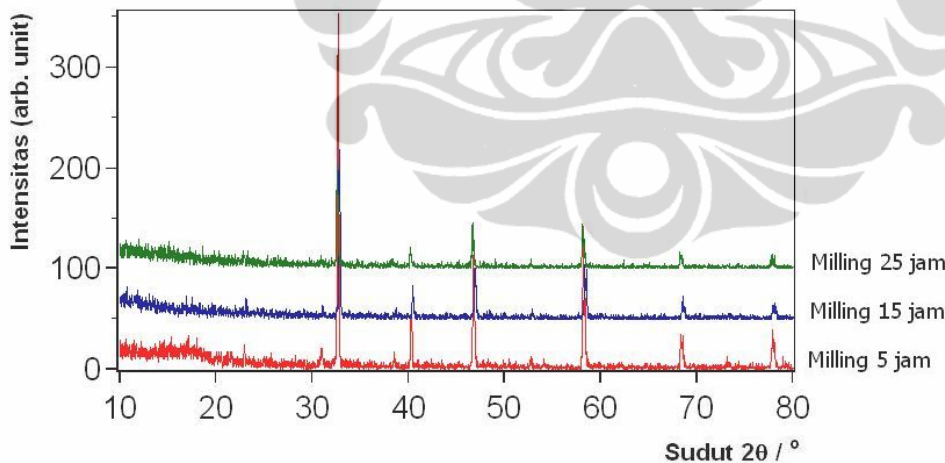
- Pengaruh waktu milling terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$
- Pengaruh suhu sintering pada pembentukan fasa fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ berdasarkan hasil terbaik yang diperoleh pada perlakuan pertama,
- Pengaruh waktu penahanan sintering terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ berdasarkan hasil terbaik yang diperoleh pada perlakuan pertama dan kedua
- Mengetahui pengaruh komposisi penambahan Ti terhadap pembentukan fasa fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ berdasarkan hasil terbaik yang diperoleh pada perlakuan pertama, kedua dan ketiga.

4.2. Pengaruh waktu milling terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Hasil pengukuran pola difraksi sinar-x sampel dengan variasi waktu milling untuk pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ selama 5, 15, dan 25 jam pada komposisi $x = 0,02$ dan $x = 0,08$ kemudian disintering pada suhu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam ditunjukkan berturut-turut pada Gambar 4.5 dan Gambar 4.6.

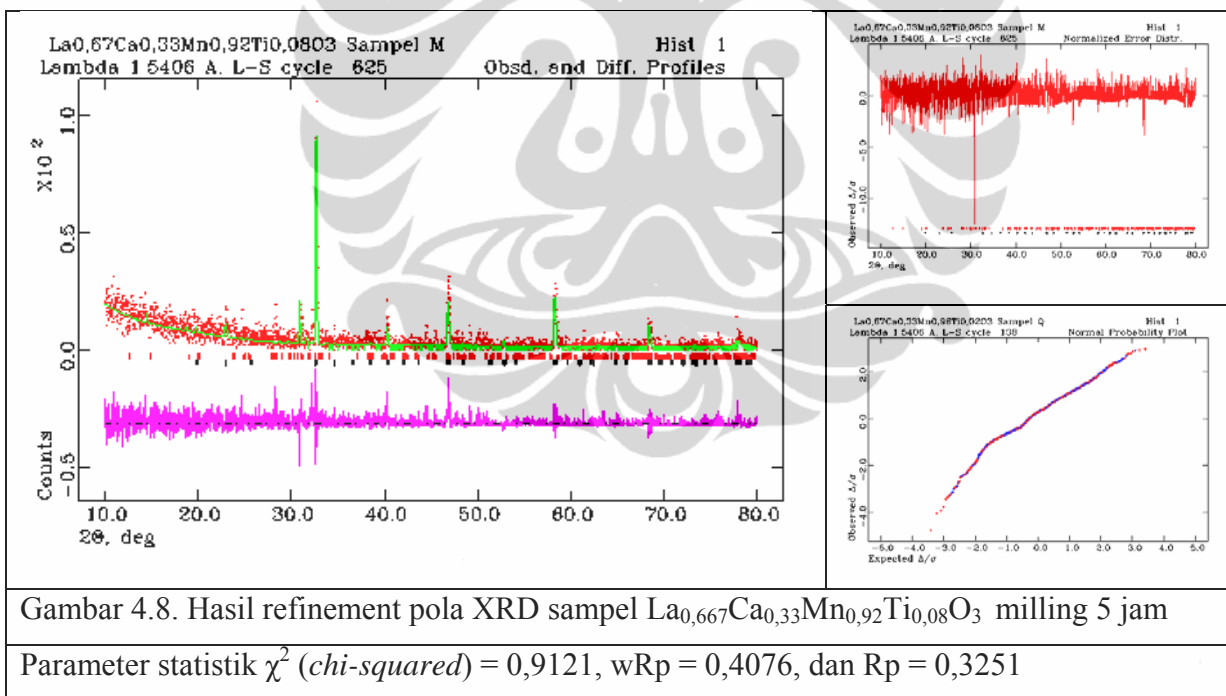
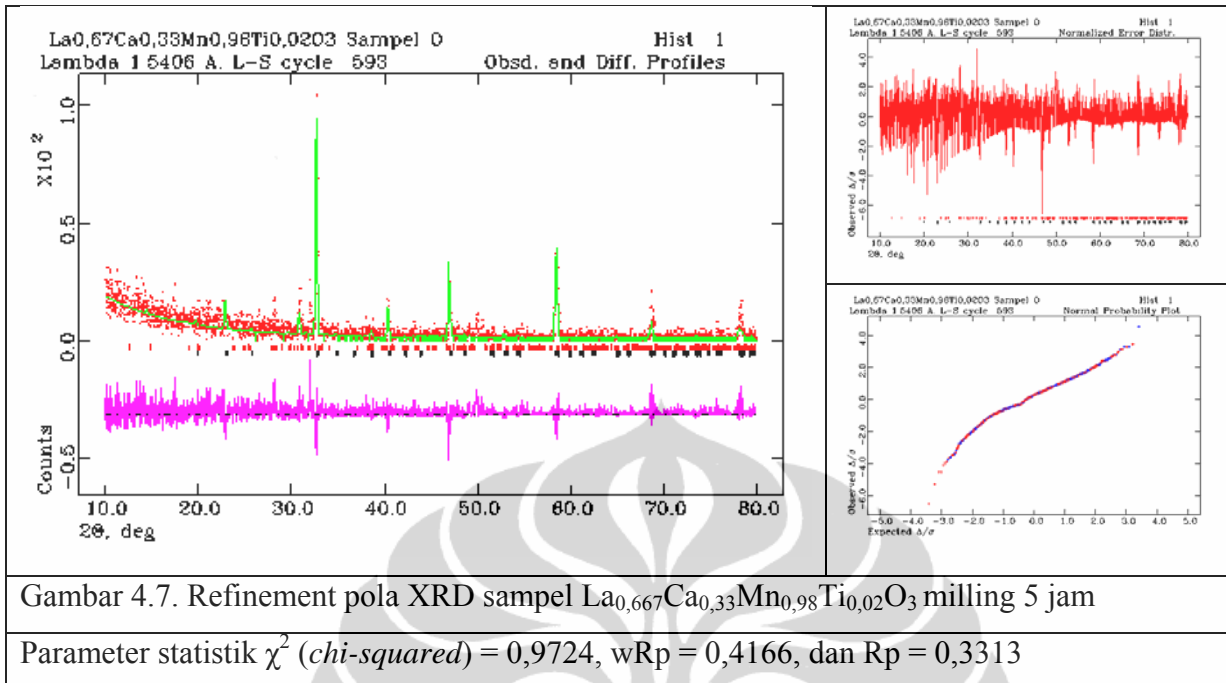


Gambar 4.5. Pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3$

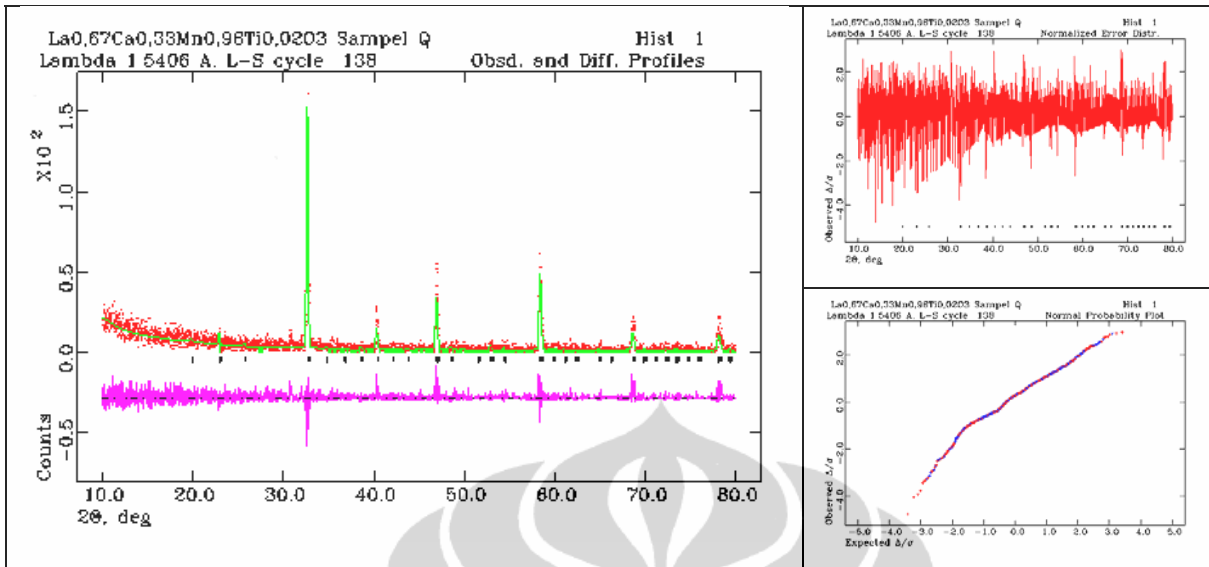


Gambar 4.6. Pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$

Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel berdasarkan variasi waktu milling selama 5 jam ditunjukkan pada Gambar 4.7 dan Gambar 4.8, waktu milling selama 15 jam ditunjukkan pada Gambar 4.9 dan Gambar 4.10, dan untuk waktu milling selama 25 jam ditunjukkan pada Gambar 4.11 dan Gambar 4.12.

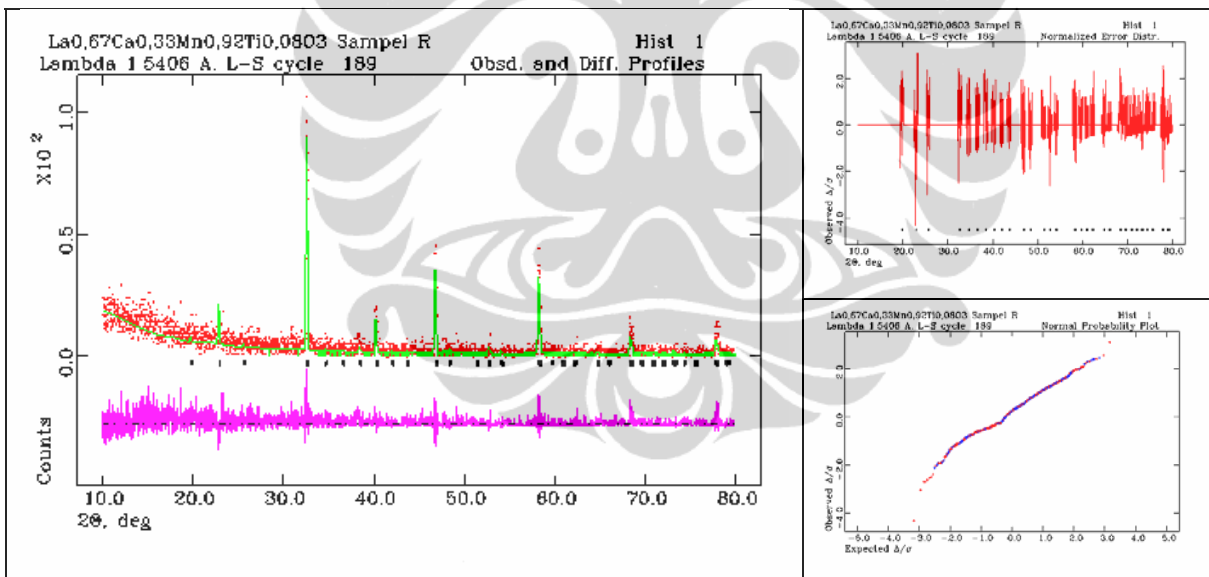


Berdasarkan hasil refinement pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7 dan Gambar 4.8, tampak bahwa milling selama 5 jam belum memberikan hasil campuran yang homogen. Hal ini dibuktikan masih terdapat fasa La₂O₃ yang diduga belum bereaksi sempurna membentuk paduan La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{1-x}Ti_xO₃.



Gambar 4.9. Hasil refinement pola diraksi sinar-x sampel La_{0,667}Ca_{0,33}Mn_{0,98}Ti_{0,02}O₃

Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 0,9003, wRp = 0,3896, dan Rp = 0,3083

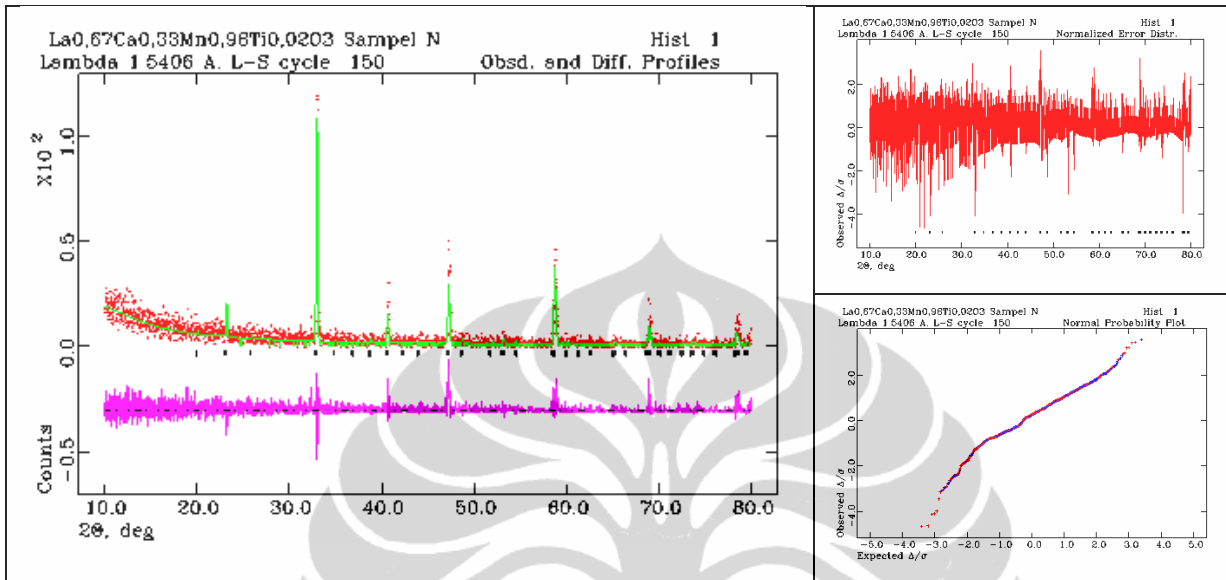


Gambar 4.10. Hasil refinement pola diraksi sinar-x sampel La_{0,667}Ca_{0,33}Mn_{0,92}Ti_{0,08}O₃

Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 0,8570, wRp = 0,3940, dan Rp = 0,3248

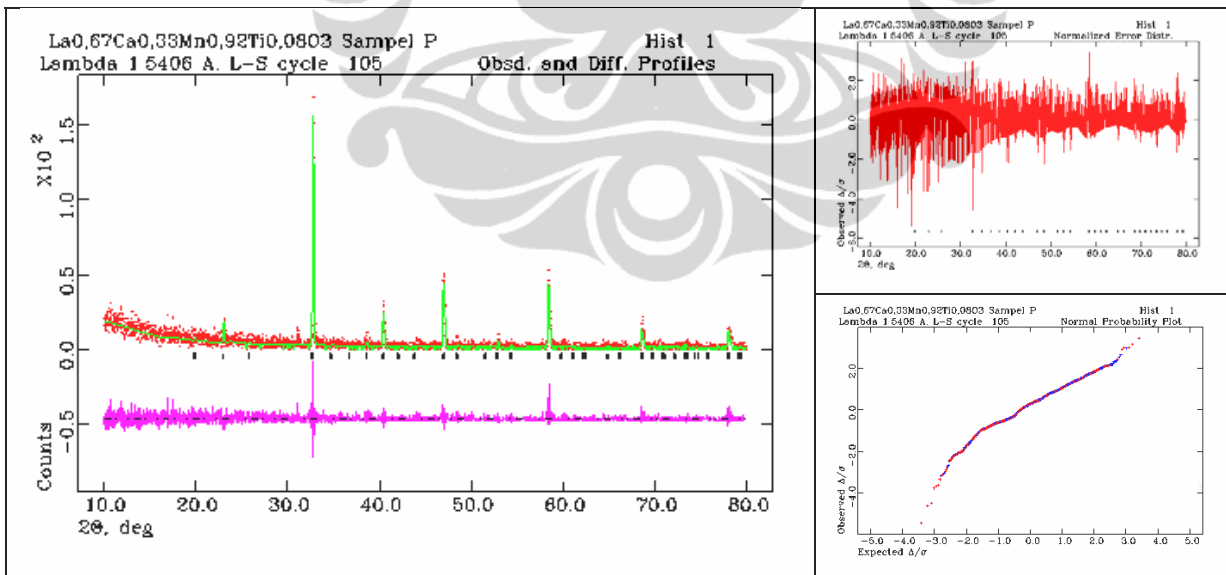
Berdasarkan hasil refinement pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.9 dan Gambar 4.10, tampak bahwa milling selama 15 jam juga masih belum memberikan hasil campuran yang homogen. Hal ini juga dibuktikan masih terdapat fasa La₂O₃ walaupun

sangat sedikit (jumlah fraksi massa $\text{La}_2\text{O}_3 < 3\%$) yang diduga belum bereaksi sempurna membentuk paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.



Gambar 4.11. Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3$

Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 0,8386, wRp = 0,3945, dan Rp = 0,3177

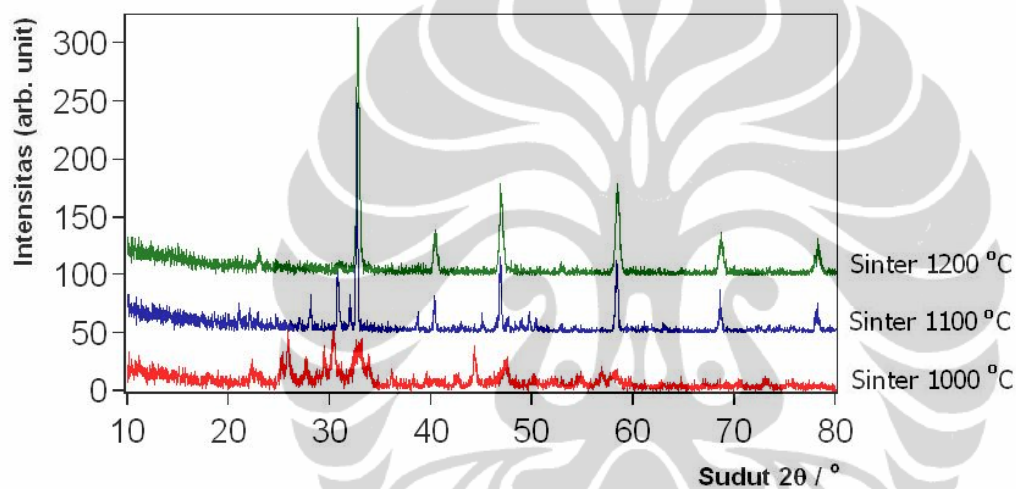


Gambar 4.12. Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_3$

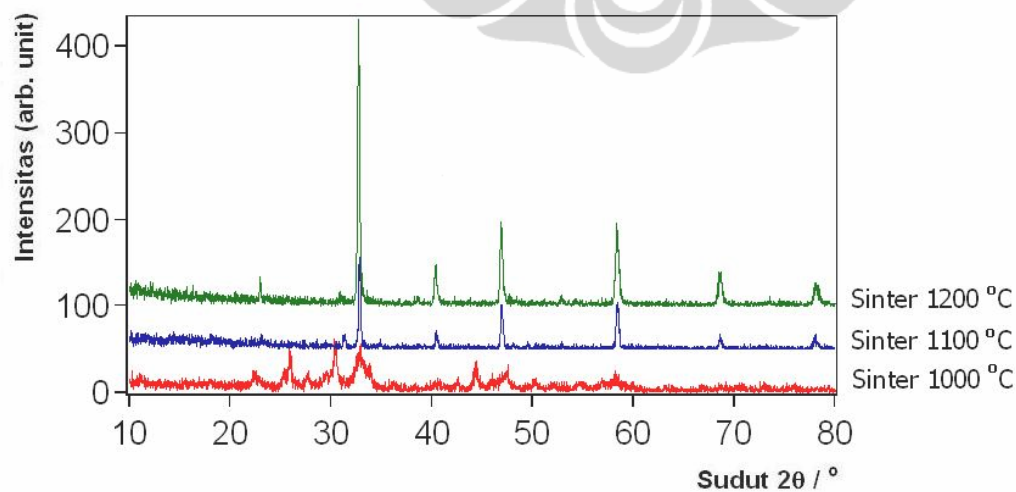
Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 0,8260, wRp = 0,3836, dan Rp = 0,2991

Berdasarkan hasil refinement pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.11 dan Gambar 4.12, tampak bahwa milling selama 25 jam sudah memberikan hasil campuran yang homogen. Hal ini juga dibuktikan telah terbentuk dengan sempurna fasa paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Dengan demikian pada tahapan ini diperoleh bahwa waktu milling selama 25 jam merupakan waktu milling yang terbaik untuk membuat paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

4.3. Pengaruh suhu sintering terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

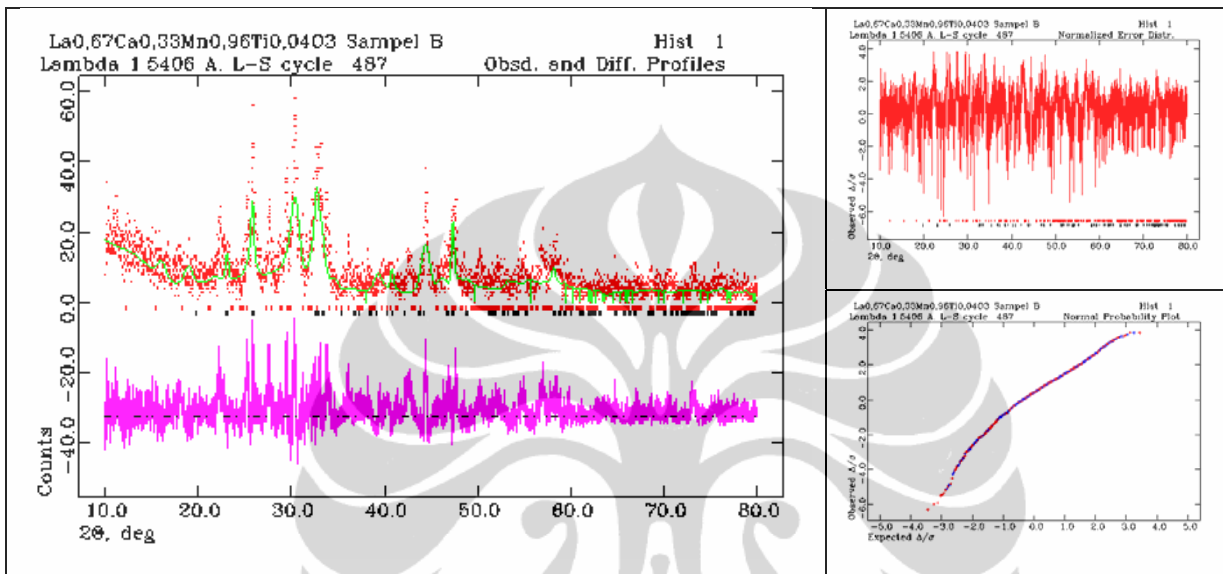


Gambar 4.13. Pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$



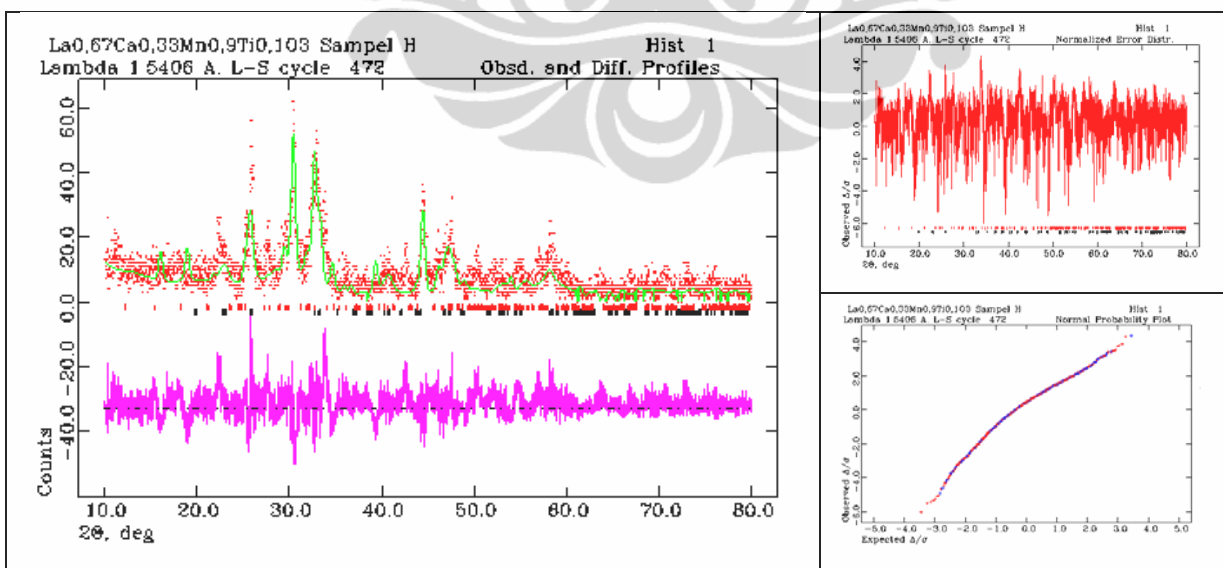
Gambar 4.14. Pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$

Hasil pengukuran pola difraksi sinar-x sampel dengan variasi suhu sintering untuk pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ pada $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1100\text{ }^\circ\text{C}$, dan $1200\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam menggunakan komposisi $x = 0,04$ dan $x = 0,10$ hasil milling selama 25 jam ditunjukkan berturut-turut pada Gambar 4.13 dan Gambar 4.14.



Gambar 4.15. Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$

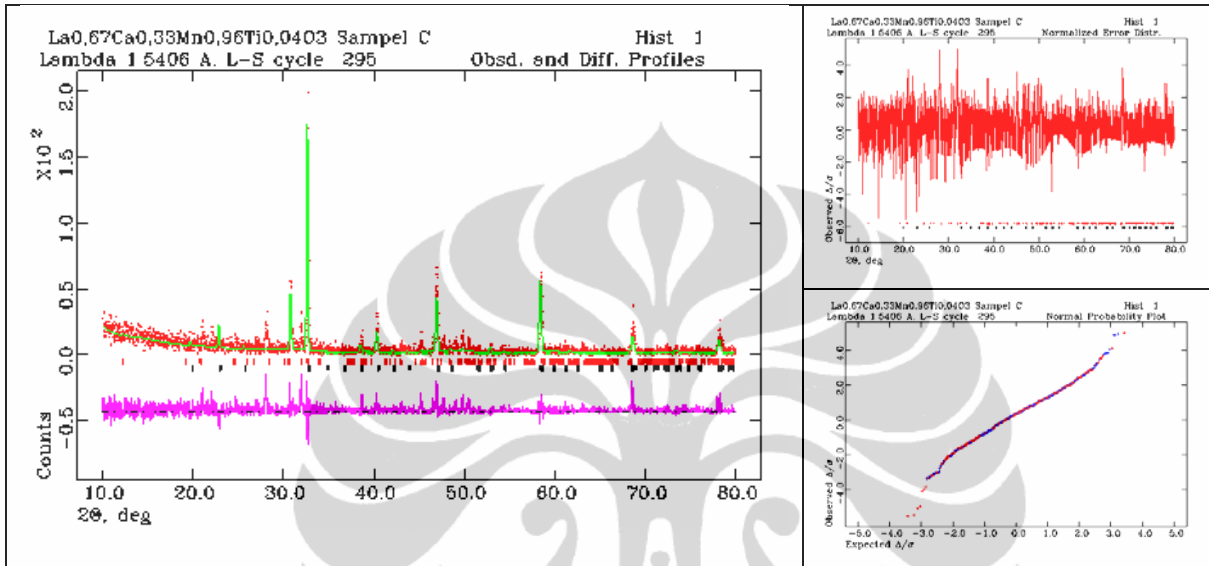
Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 1,795, wRp = 0,4458, dan Rp = 0,3487



Gambar 4.16. Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$

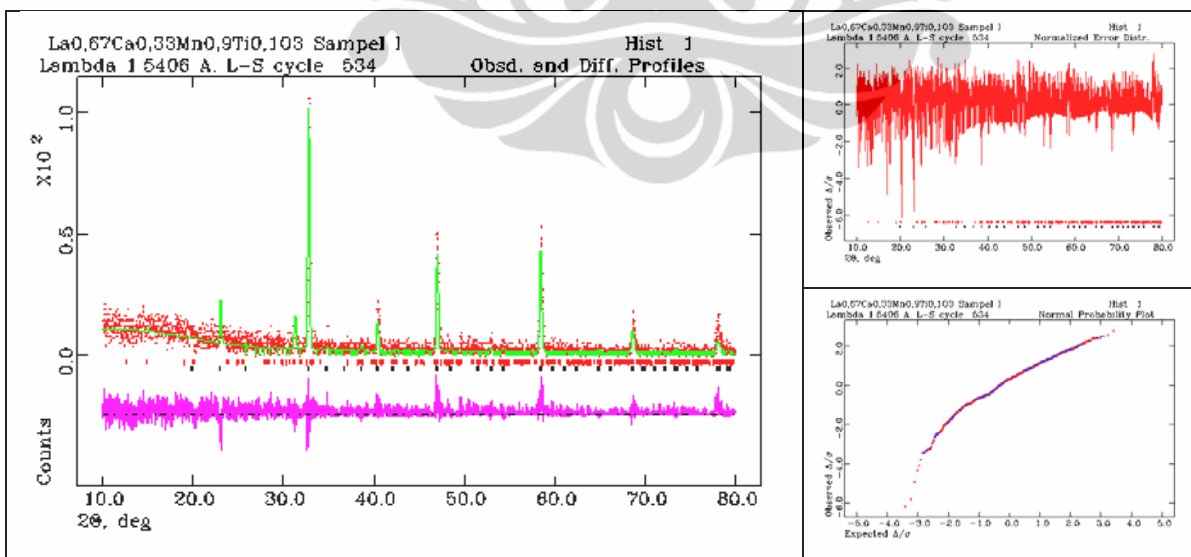
Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 1,0808, wRp = 0,4486, dan Rp = 0,3490

Berdasarkan hasil refinement pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.15 dan Gambar 4.16, tampak bahwa sintering pada suhu 1000 °C belum memberikan hasil proses difusi dalam pembentukan fasa yang baik. Hal ini dibuktikan masih terdapat fasa La_2O_3 yang diduga belum bereaksi sempurna membentuk paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.



Gambar 4.17. Hasil refinement pola diraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$

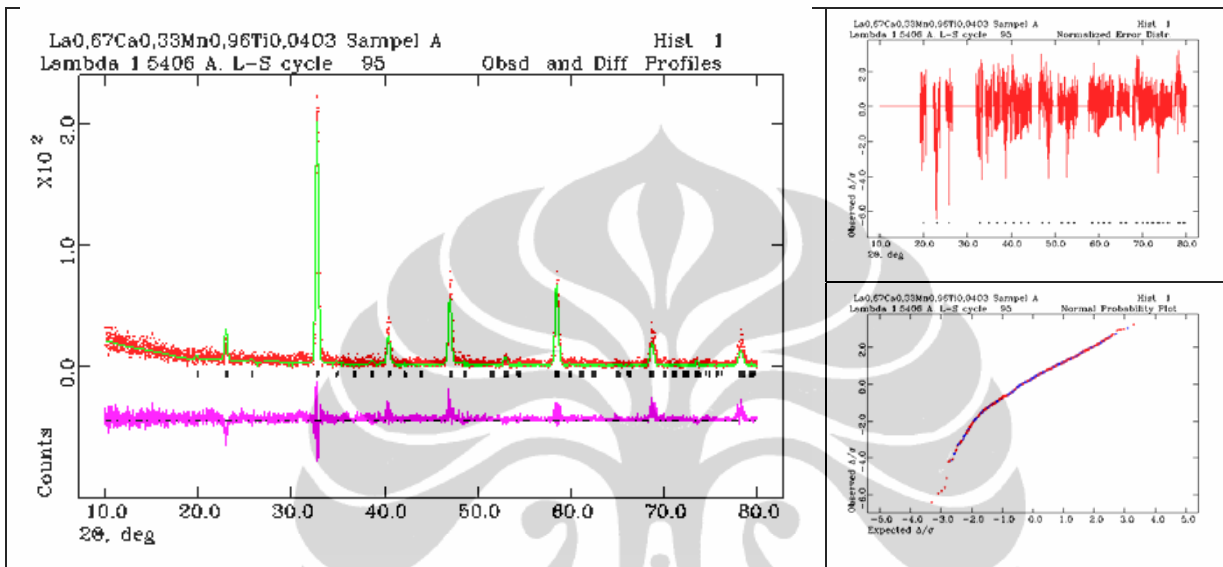
Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 1,297, wRp = 0,4317, dan Rp = 0,3367



Gambar 4.18. Hasil refinement pola diraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$

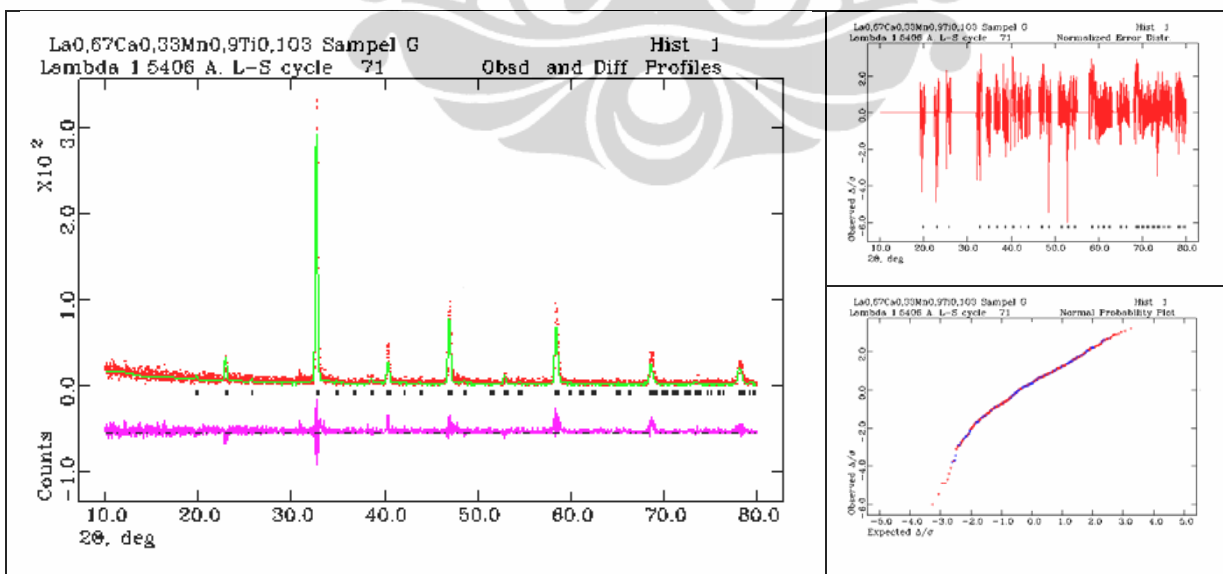
Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 0,9146, wRp = 0,4098, dan Rp = 0,3253

Berdasarkan hasil refinement pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.17 dan Gambar 4.18, tampak bahwa sintering 1100 °C juga masih belum memberikan hasil proses difusi yang baik. Hal ini juga dibuktikan masih terdapat fasa La_2O_3 yang diduga belum terdifusi sempurna membentuk paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.



Gambar 4.19. Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_3$

Parameter statistik χ^2 (chi-squared) = 1,151, wRp = 0,3801, dan Rp = 0,2825



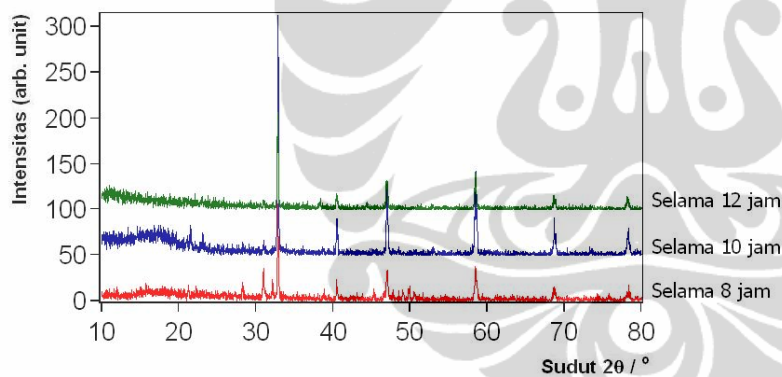
Gambar 4.20. Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$

Parameter statistik χ^2 (chi-squared) = 1,115, wRp = 0,3748, dan Rp = 0,2864

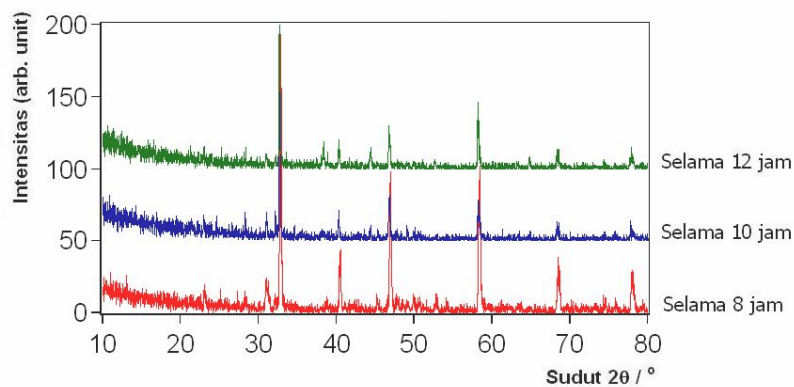
Berdasarkan hasil refinement pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.19 dan Gambar 4.20, tampak bahwa sintering 1200 °C sudah memberikan hasil proses difusi yang baik. Hal ini juga dibuktikan telah terbentuk dengan sempurna fasa paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Dengan demikian pada tahapan kedua ini diperoleh bahwa suhu sintering pada 1200 °C merupakan suhu sintering yang terbaik untuk membuat paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

4.4. Pengaruh waktu sintering terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

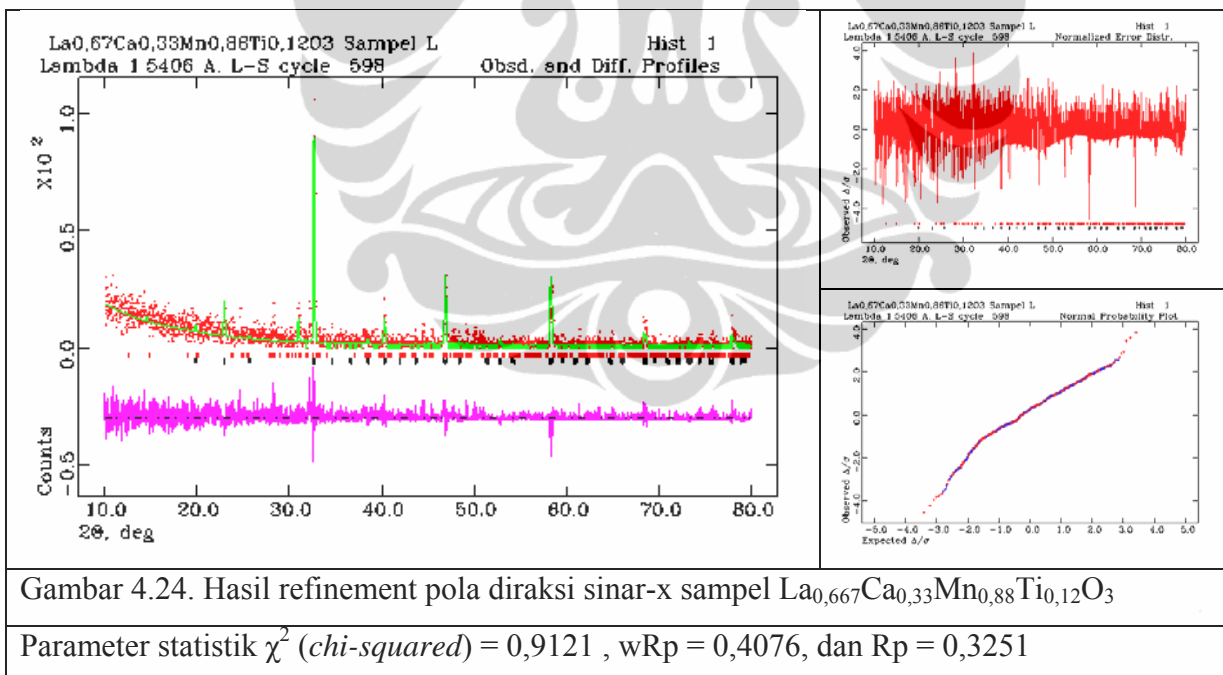
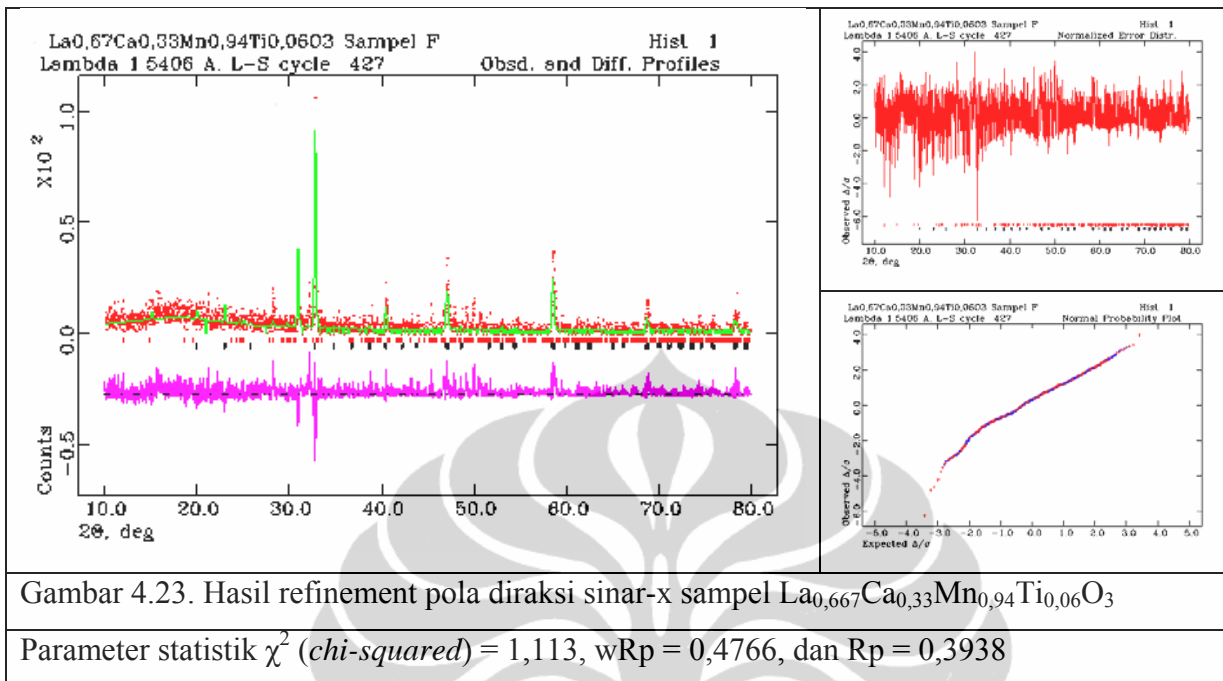
Hasil pengukuran pola difraksi sinar-x sampel dengan variasi waktu sintering untuk pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ selama 8, 10, dan 12 jam pada komposisi $x = 0,06$ dan $x = 0,12$ yang disintering pada suhu 1200 °C selama 12 jam hasil proses milling selama 25 jam ditunjukkan berturut-turut pada Gambar 4.21 dan Gambar 4.22.



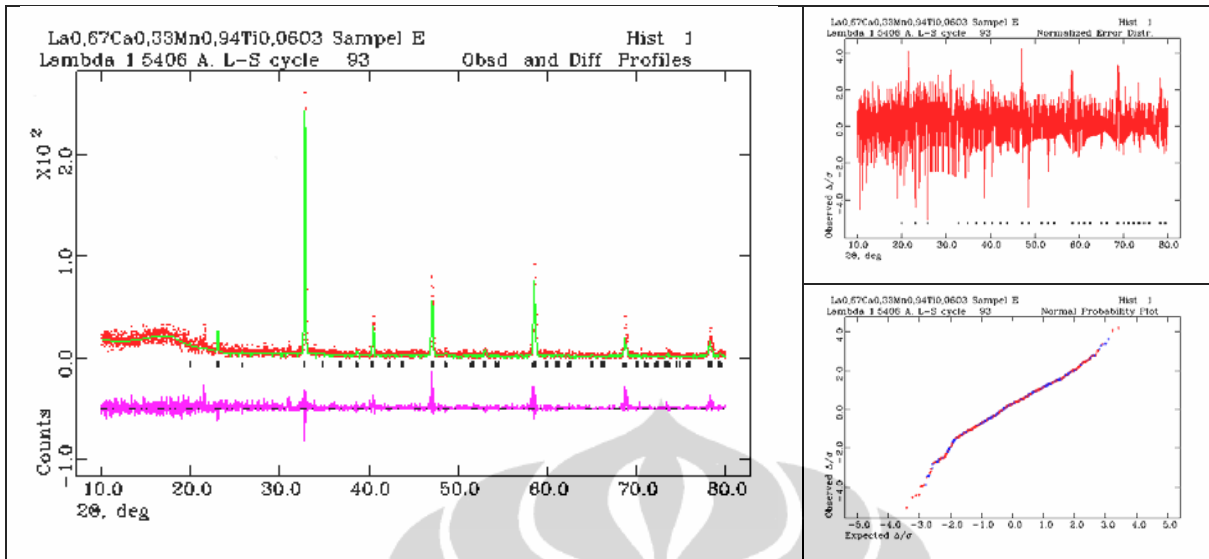
Gambar 4.21. Pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3$



Gambar 4.22. Pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3$

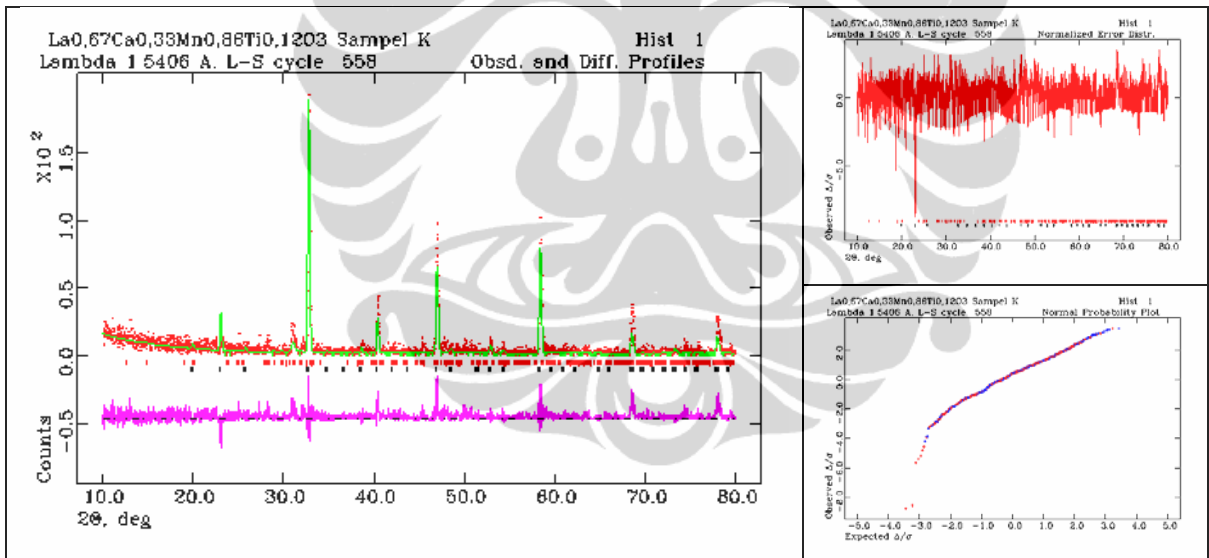


Berdasarkan hasil refinement pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.23 dan Gambar 4.24, tampak bahwa waktu sintering selama 8 jam belum memberikan hasil proses difusi dalam pembentukan fasa yang baik. Hal ini dibuktikan masih terdapat fasa La_2O_3 yang diduga belum bereaksi sempurna membentuk paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.



Gambar 4.25. Hasil refinement pola diraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3$

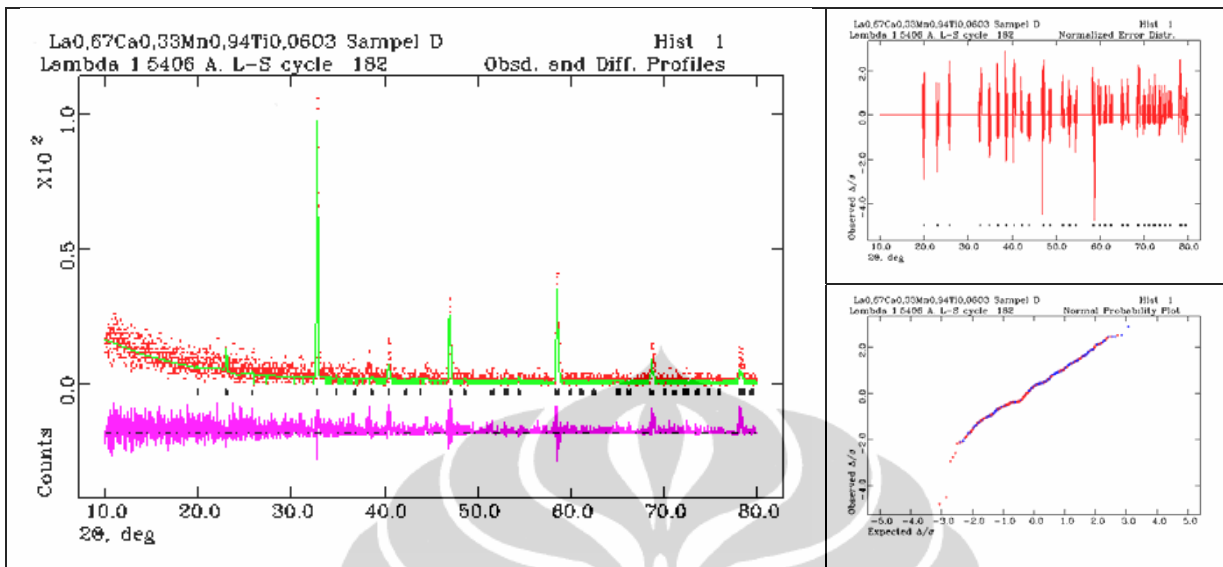
Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 1,027, wRp = 0,3629, dan Rp = 0,2741



Gambar 4.26. Hasil refinement pola diraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3$

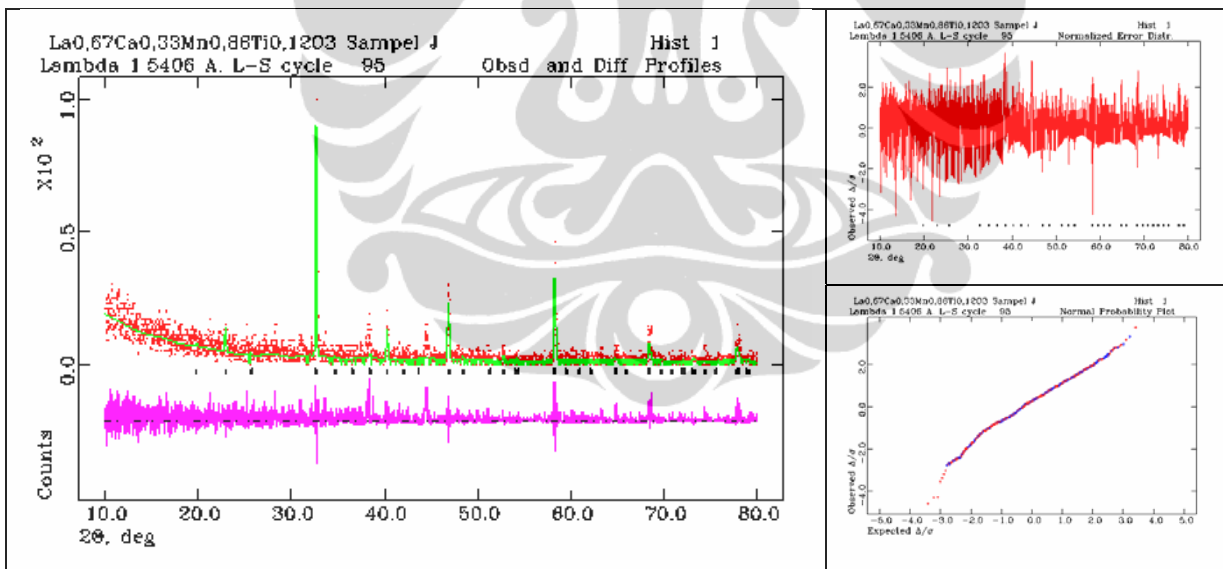
Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 1,280, wRp = 0,4317, dan Rp = 0,3364

Berdasarkan hasil refinement pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.25 dan Gambar 4.26, tampak bahwa waktu sintering selama 10 jam juga belum memberikan hasil proses difusi yang baik. Hal ini juga dibuktikan masih terdapat fasa La_2O_3 walaupun fraksi massanya $< 3\%$ yang diduga belum terdifusi sempurna membentuk paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.



Gambar 4.27. Hasil refinement pola diraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_3$

Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 0,8427, wRp = 0,4046, dan Rp = 0,3185



Gambar 4.28. Hasil refinement pola diraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_3$

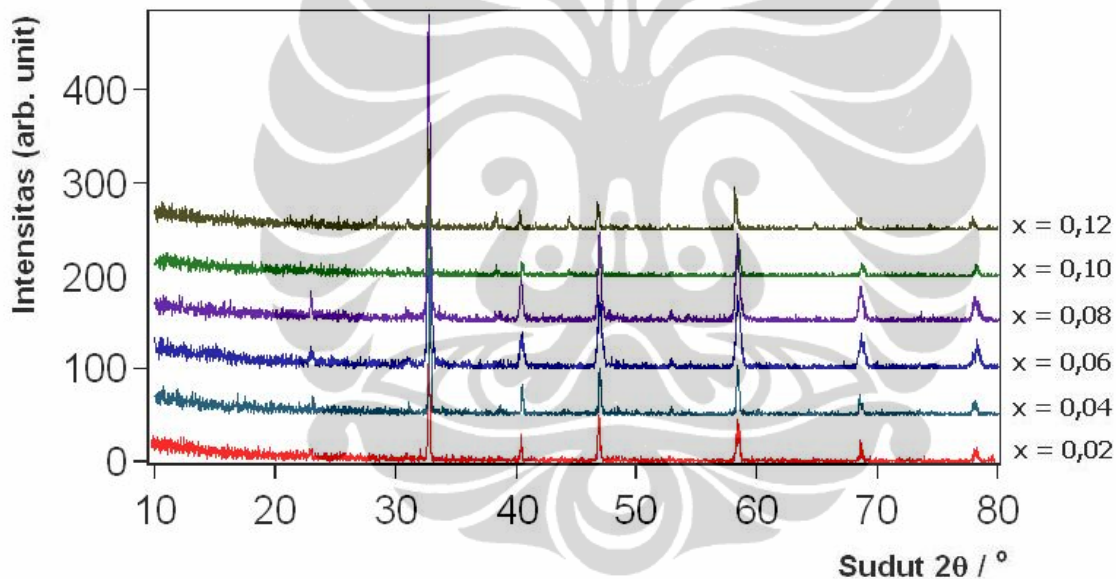
Parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) = 0,9146 , wRp = 0,4098, dan Rp = 0,3253

Berdasarkan hasil refinement pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.27 dan Gambar 4.28, tampak bahwa waktu sintering 12 jam sudah memberikan hasil proses difusi yang baik. Hal ini juga dibuktikan telah terbentuk dengan sempurna fasa paduan

$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Dengan demikian pada tahapan ketiga ini diperoleh bahwa waktu sintering selama 12 jam merupakan waktu sintering yang terbaik untuk membuat paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

4.5. Pengaruh komposisi terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

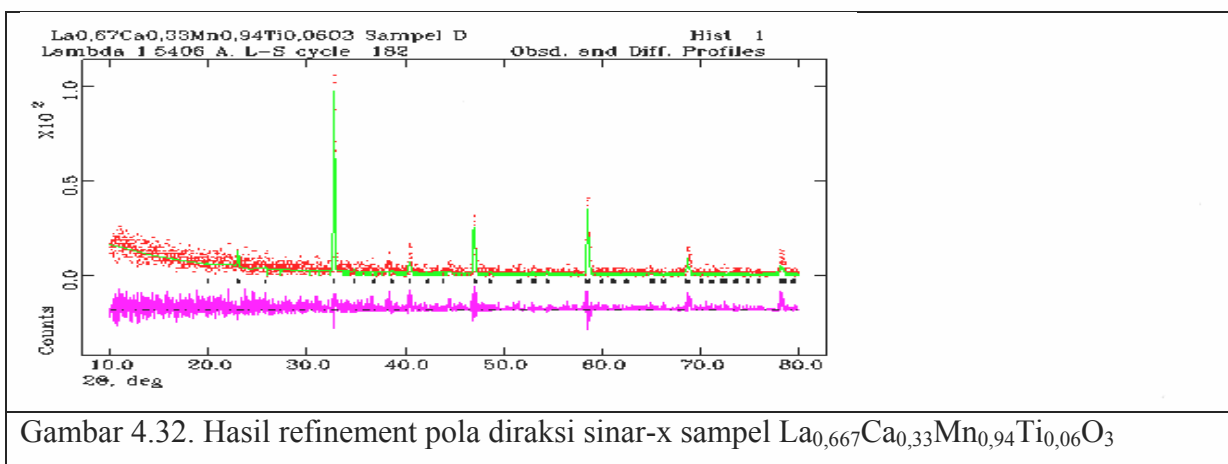
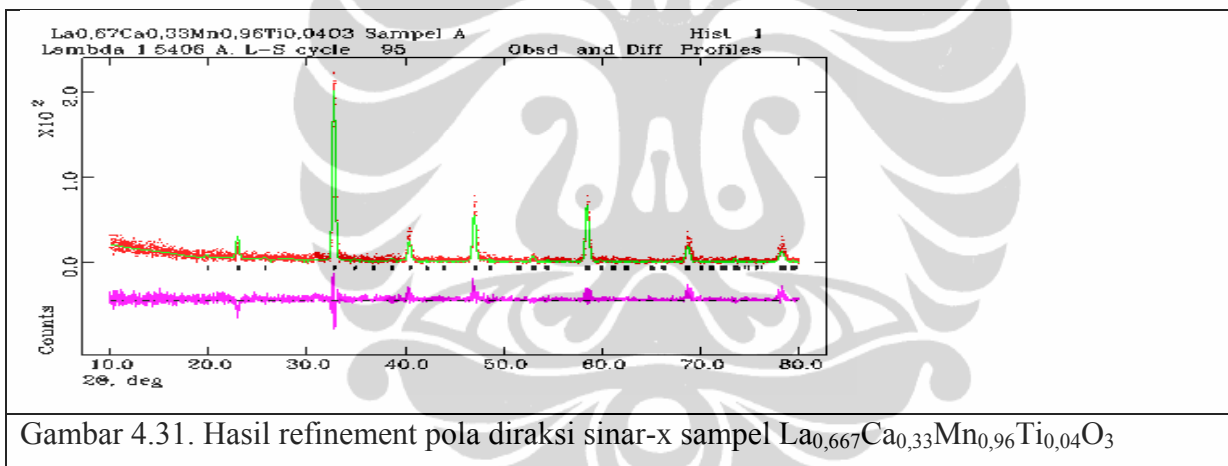
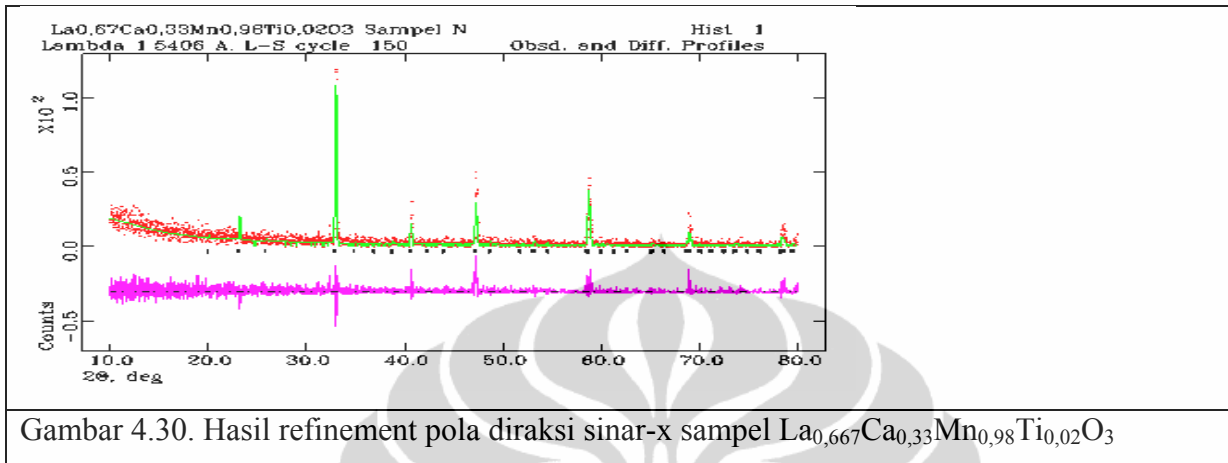
Hasil pengukuran pola difraksi sinar-x sampel dengan variasi komposisi untuk pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan komposisi $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$ dan $x = 0,12$ yang telah dimilling selama 25 jam kemudian disintering pada suhu 1200°C selama 12 jam ditunjukkan berturut-turut pada Gambar 4.29.

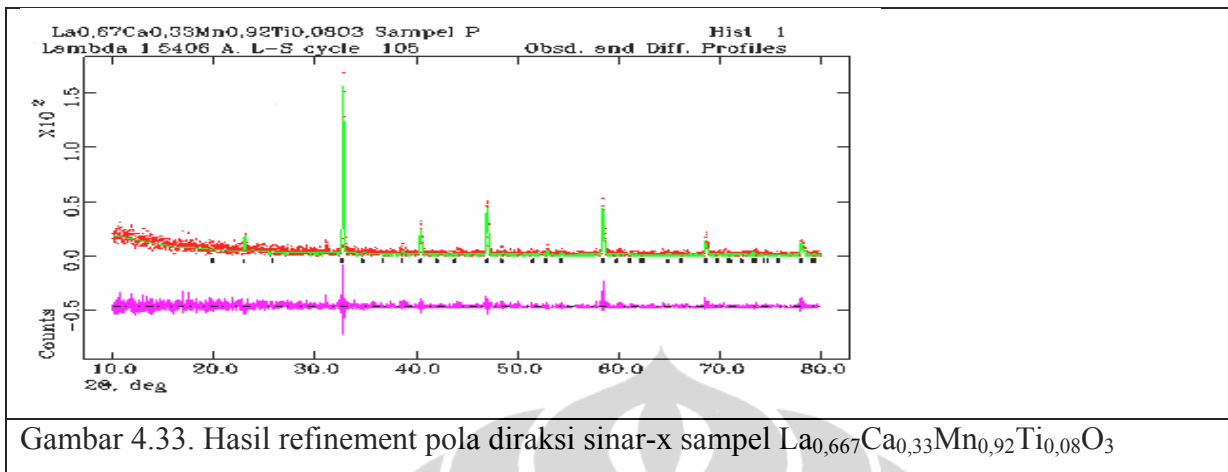


Gambar 4.29. Pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

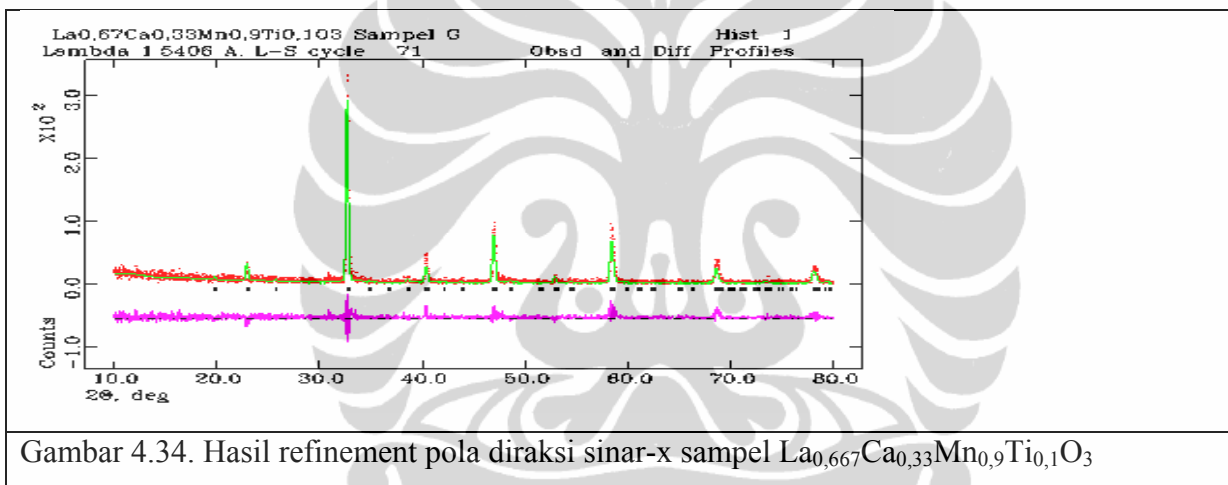
Pada tahapan perlakuan keempat ini melalui proses perlakuan pertama, kedua, dan ketiga yang terbaik, telah diperoleh paduan *single phase* $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$; dan $x = 0,12$) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.29. Hal ini menunjukkan bahwa unsur Ti dengan keenam variasi tersebut telah tersubsitusi sempurna ke dalam unsur Mn. Sedangkan hasil refinement dari pola difraksi sinar-x sampel $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$; dan $x = 0,12$)

berturut-turut ditunjukkan pada Gambar 30, Gambar 31, Gambar 32, Gambar 33, Gambar 34, dan Gambar 35.

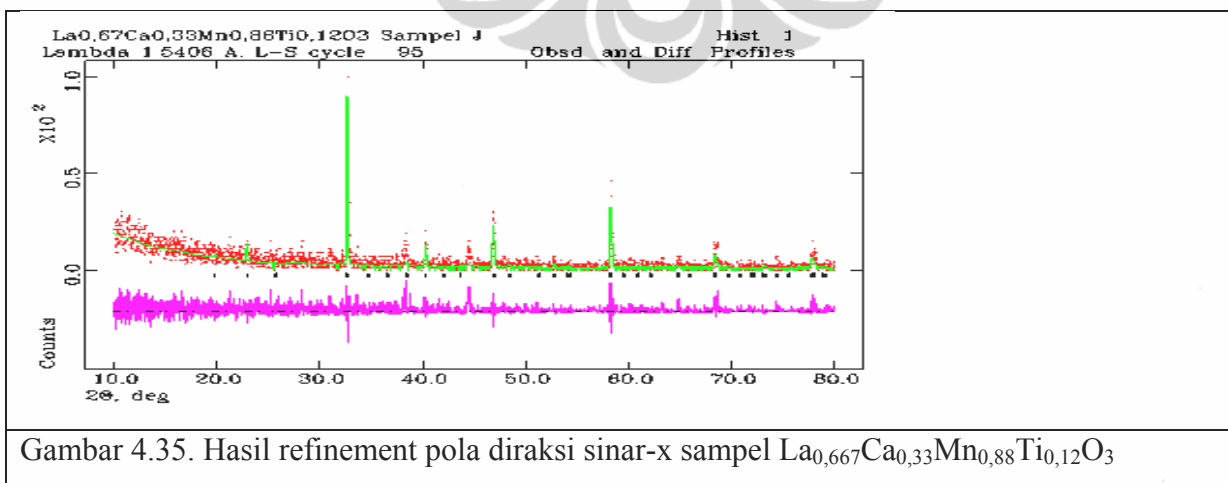




Gambar 4.33. Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel La_{0,667}Ca_{0,33}Mn_{0,92}Ti_{0,08}O₃



Gambar 4.34. Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel La_{0,667}Ca_{0,33}Mn_{0,9}Ti_{0,1}O₃



Gambar 4.35. Hasil refinement pola difraksi sinar-x sampel La_{0,667}Ca_{0,33}Mn_{0,88}Ti_{0,12}O₃

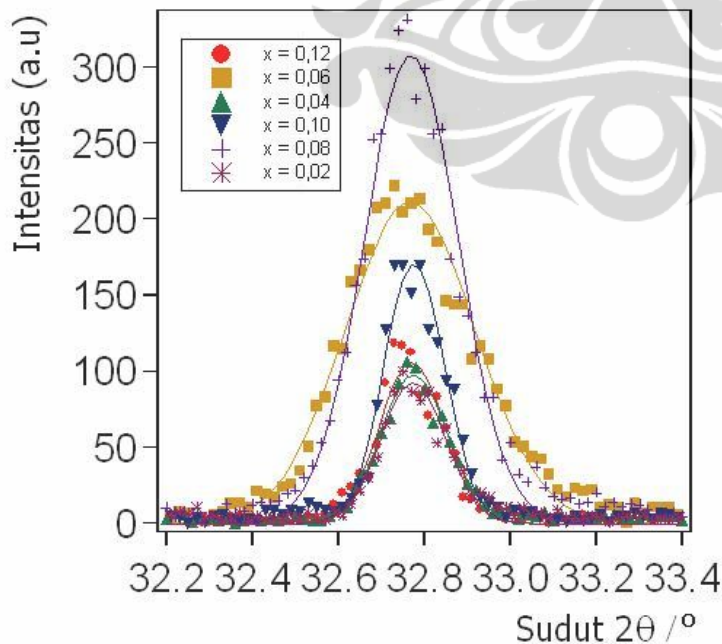
Hasil *refinement* ini menghasilkan kualitas *fitting* sangat baik, dimana faktor R yang merupakan *criteria of fit* juga faktor parameter statistik χ^2 (*chi-squared*) yang merupakan *goodness of fit* bernilai relatif kecil, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1. Faktor R (*criteria of fit*) dan parameter statistik χ^2 (*chi-squared*)

x	χ^2	Fitting		Background		Fasa (%)
		wRp	Rp	wRp	Rp	
0.02	0.8386	0.3945	0.3177	0.745	0.4053	100%
0.04	1.157	0.3801	0.2825	0.687	0.3121	100%
0.06	0.8307	0.4015	0.3168	0.8499	0.4138	100%
0.08	0.8305	0.3847	0.2996	0.7727	0.3654	100%
0.10	1.147	0.3748	0.2864	0.5768	0.3088	100%
0.12	0.9163	0.4102	0.3251	0.8012	0.4317	100%

4.6. Hasil analisis dan diskusi

Pada Gambar 4.29 terlihat adanya pengaruh penambahan unsur Ti terhadap pembentukan fasa $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan komposisi $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$ dan $x = 0,12$.

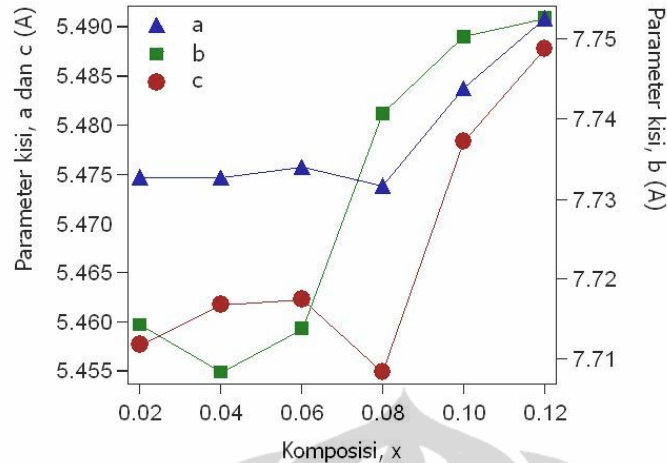


Gambar 4.36. Pengaruh kristalinitas terhadap penambahan Ti ke dalam sampel

Namun ada hal yang sangat menarik tampak pada Gambar 4.29 bahwa derajat kristalisasi dari masing-masing komposisi berbeda. Hal ini dapat dilihat pada besarnya ketinggian intensitas puncak masing-masing komposisi berbeda seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.36.

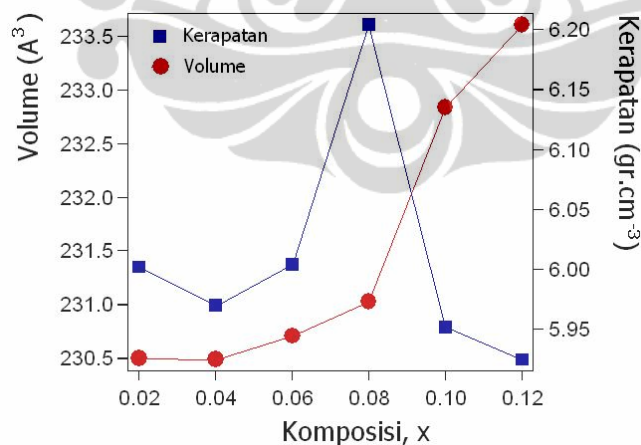
Pada Gambar 4.36 menunjukkan adanya peningkatan tingkat kristalisasi pada bidang (200) dari bahan setelah sampel ditambahkan Ti. Pada penambahan Ti = 0,02, intensitas puncak bidang (200) cukup rendah dan dengan meningkatnya kandungan Ti hingga sebesar 0,08, kemudian intensitas kembali menurun setelah penambahan kandungan Ti selanjutnya. Titik optimum peningkatan intensitas puncak bidang (200) terjadi setelah sampel ditambahkan Ti sebesar 0,08 % berat. Penambahan Ti ini dapat menggeser posisi atom Mn sehingga diduga pada penambahan Ti < 0,08 dan Ti > 0,08 posisi atom Mn sangat tidak stabil, karena sebagian dari posisi atom Mn diduduki oleh atom-atom Ti dalam kondisi tidak setimbang. Namun setelah penambahan Ti sebesar 0,08, diduga posisi atom Mn mulai setimbang, sehingga menghasilkan puncak dengan intensitas optimum. Hasil ini bersesuaian dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Sahana dan kawan-kawan. Mereka melaporkan bahwa dengan penambahan dopan Ti ke dalam atom Mn pada paduan $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Mn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dapat meningkatkan rasio *magnetoresistance* hampir 2 kali lebih besar yaitu dari 38 % ($x = 0$) menjadi 75 % ($x = 0,07$). Begitupula yang telah dilakukan oleh Jazuli, dia melaporkan bahwa dengan penambahan Ti sebesar 0,07 ke dalam atom Mn pada paduan $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_3$ menghasilkan rasio magnetoresistan hingga 3 kali lipat dari sebelumnya.

Peningkatan intensitas puncak ini juga dapat ditinjau dari perubahan parameter kisi terhadap penambahan Ti ke dalam atom Mn pada sistem $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.37.



Gambar 4.37. Perubahan parameter kisi terhadap penambahan Ti.

Pada Gambar 4.37 tampak bahwa parameter kisi a dan b, pada awalnya relatif tetap tidak berubah hingga $x = 0,06$, namun setelah $x = 0,08$, kedua parameter kisi tersebut turun dan setelah ditambahkan kembali kedua parameter kisi baik a dan b terus meningkat. Sedangkan parameter kisi c relatif terus meningkat dengan bertambahnya kandungan Ti ke dalam atom Mn. Perubahan drastis ini terjadi pada $x = 0,08$. Hasil ini juga didukung dari hasil perhitungan volume unit sel dan kerapatan atomik bahan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.38.

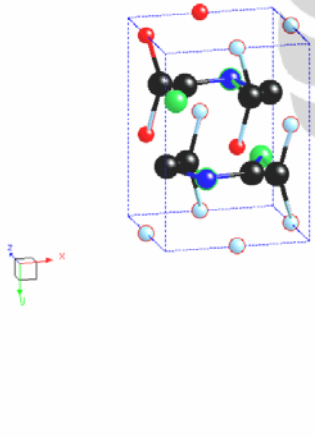


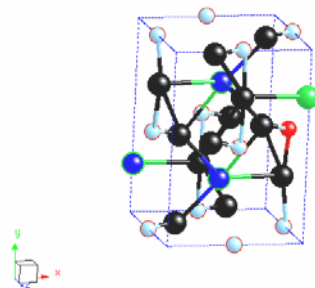
Gambar 4.38. Perubahan volume unit sel dan kerapatan atom terhadap penambahan Ti.

Pada Gambar 4.38 bahwa penambahan Ti mengakibatkan volume unit sel dari struktur ini meningkat terus, namun berbeda dengan kerapatan atomiknya. Pada awalnya kerapatan atomiknya relatif tetap kemudian pada saat $x = 0,08$ kerapatan atomik

meningkat tajam dan kemudian penambahan selanjutnya, kerapatan menurun kembali. Hal ini berarti bahwa pada saat $x = 0,02$, posisi atom Mn telah bergeser dan mengakibatkan struktur tidak seimbang hingga $x = 0,06$, akibatnya volume unit sel meningkat sedangkan kerapatan atomik tetap, sehingga banyak ruang kosong di dalam struktur. Kemudian setelah $x = 0,08$, volume unit sel tetap meingkat namun penambahan atom Ti sebesar 0,08 memberi dampak keseimbangan pada atom Mn walaupun posisi telah bergeser, sehingga akibatnya struktur rapat. Dengan demikian kerapatan menjadi meningkat. Penambahan x selanjutnya menyebabkan posisi atom Mn mulai tidak seimbang kembali sehingga terjadi pergeseran atom Mn yang berakibat terjadi banyak kekosongan pada struktur yang pada akhirnya menyebabkan kerapatan atomik menjadi turun.

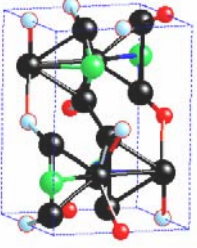
Pada Gambar 4.39, Gambar 4.40, Gambar 4.41, Gambar 4.42, Gambar 4.43, dan Gambar 4.44 diperlihatkan struktur kristal sampel dengan penambahan Ti kedalam atom Mn berturut-turut untuk $x = 0,02$; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; dan 0,12.

	Atom	Occ.	x	y	z
	Ca ²⁺	0.33	0.0797(3)	0.25	0.0079(2)
	La ³⁺	0.67	0.0797(3)	0.25	0.0079(2)
	Mn ⁴⁺	0.98	0	0	0.5
	Ti ⁴⁺	0.02	0	0	0.5
	O ₂ (-1)	1	0.5927(4)	0.25	-0.9897(5)
	O ₂ (-2)	1	0.7513(1)	-0.2525(3)	0.5747(1)
Gambar 4.39. Struktur kristal dan posisi atom La _{0,67} Ca _{0,33} Mn _{1-x} Ti _x O ₃ untuk $x = 0,02$					

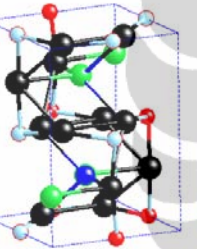
	Atom	Occ.	x	y	z
	Ca ²⁺	0.33	0.0091(2)	0.25	0.0114(6)
	La ³⁺	0.67	0.0091(2)	0.25	0.0114(6)
	Mn ⁴⁺	0.96	0	0	0.5
	Ti ⁴⁺	0.04	0	0	0.5
	O ₂ (-1)	1	0.4819(1)	0.25	-0.9621(4)

			2)		
			0.7042(
	O2-(2)	1	6)	0.0220(4)	0.0250(1)

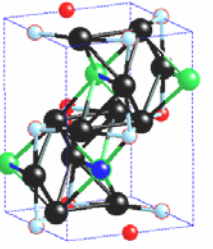
Gambar 4.40. Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x = 0,04$

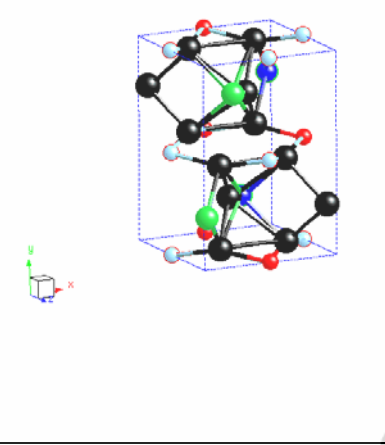
	Atom	Occ.	x	y	z
	Ca ²⁺	0.33	0.0084(1)	0.25	-0.0655(2)
	La ³⁺	0.67	0.0084(1)	0.25	-0.0655(2)
	Mn ⁴⁺	0.94	0	0	0.5
	Ti ⁴⁺	0.06	0	0	0.5
	O2-(1)	1	-0.0887(1)	0.25	-0.2768(6)
	O2-(2)	1	0.4621(1)	-0.0778(3)	0.3567(4)

Gambar 4.41. Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x = 0,06$

	Atom	Occ.	x	y	z
	Ca ²⁺	0.33	0.0092(3)	0.25	-0.0137(9)
	La ³⁺	0.67	0.0092(3)	0.25	-0.0137(9)
	Mn ⁴⁺	0.92	0	0	0.5
	Ti ⁴⁺	0.08	0	0	0.5
	O2-(1)	1	0.4848(1)	0.25	-0.0489(3)
	O2-(2)	1	0.7108(1)	-0.0323(9)	0.7309(2)

Gambar 4.42. Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x = 0,08$

	Atom	Occ.	x	y	z
	Ca ²⁺	0.33	0.0196(6)	0.25	0.0121(1)
	La ³⁺	0.67	0.0196(6)	0.25	0.0121(1)
	Mn ⁴⁺	0.9	0	0	0.5
	Ti ⁴⁺	0.1	0	0	0.5
	O2-(1)	1	0.5154(3)	0.25	-0.9446(5)
	O2-(2)	1	0.7276(1)	-0.0130(5)	-0.2705(1)

Gambar 4.43. Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x = 0,10$


Atom	Occ.	x	y	z
Ca ²⁺	0.33	0.0283(4)	0.25	-0.0049(1)
La ³⁺	0.67	0.0283(4)	0.25	-0.0049(1)
Mn ⁴⁺	0.88	0	0	0.5
Ti ⁴⁺	0.12	0	0	0.5
O2-(1)	1	0.4318(5)	0.25	-0.4916(1)
O2-(2)	1	0.7434(3)	0.0457(1)	0.7454(4)

Gambar 4.44. Struktur kristal dan posisi atom $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ untuk $x = 0,12$

Struktur kristal dibuat dengan menggunakan program crystal maker software machintos. Dan panjang ikatan (bond length) Mn-O(1)-Mn dan Mn-O(2)-Mn ditunjukkan pada Tabel 4.5.

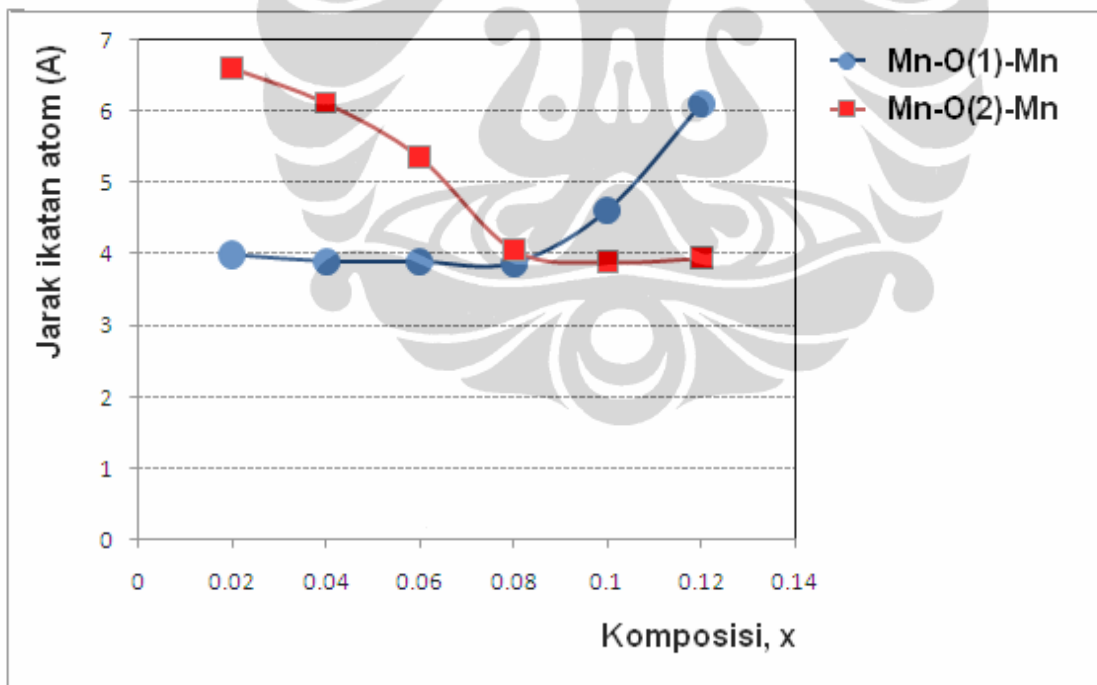
Tabel 4.5. Panjang ikatan (bond length) Mn-O(1)-Mn dan Mn-O(2)-Mn

Komposisi x	Mn-O(1)-Mn (Å)	Mn-O(2)-Mn (Å)
0.02	4.0034	6.6072
0.04	3.9116	6.119
0.06	3.9046	5.3598
0.08	3.8846	4.0684
0.1	4.6318	3.8958
0.12	6.1108	3.9538

Berdasarkan hasil penelitian C. H. Yang dan N. Kallel [42, 43] bahwa panjang ikatan antara atom Mn dan atom O memberikan kontribusi pada sifat magnetik pada bahan ini. Koupling $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ditentukan dari panjang ikatan antara kedua atom ini. Semakin kecil jarak ikatan antar atom Mn dan atom O ini berakibat interaksi spin antara Mn^{3+} dengan Mn^{4+} menjadi semakin baik. Kondisi ini biasanya lazim didekati dengan teori yang disebut dengan efek Jahn Teller yang mengindikasikan bahwa panjang ikatan ini berkaitan dengan bentuk octahedral MnO_6 . Interaksi superexchange dari atom Mn^{3+} dengan atom Mn^{4+} merupakan konsep dari fenomena magnetoresistance yang

didefinisikan sebagai interaksi di mana distribusi muatan dari ion magnetik saling melengkapi (*overlap*). Kation yang bersebelahan saling berhubungan melalui perantara anion. Transfer muatan dapat terjadi antara valensi tercampur ion Mn melalui kisi-kisi anion O^{2-} sebagai bagian yang normal dari ikatan kovalen dimana mobilitas pembawa muatan ini terutama ditentukan oleh derajat saling melengkapi antara kation dan anion suatu orbital. Sifat saling melengkapi dari distribusi muatan terjadi melalui sebuah perantara yaitu ion non magnetic.

Dengan demikian berdasarkan pendekatan teori Jahn Teller dapat disimpulkan bahwa penambahan dopan atom Ti kedalam atom Mn yang terbaik diperoleh pada komposisi $x = 0,08$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.45. Adapun data parameter kisi, suhu, dan faktor R untuk fasa $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,92}Ti_{0,08}O_3$ berturut-turut adalah $a = 5,4786(4) \text{ \AA}$; $b = 7,7503(1) \text{ \AA}$; $c = 5,4837(6) \text{ \AA}$; Sampel $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{0,92}Ti_{0,08}O_3$ memiliki struktur kristal ortorombik dengan group ruang/space group $Pnma$ (No. 62).



Gambar 4.45. Hubungan antara panjang ikatan Mn-O-Mn terhadap komposisi x



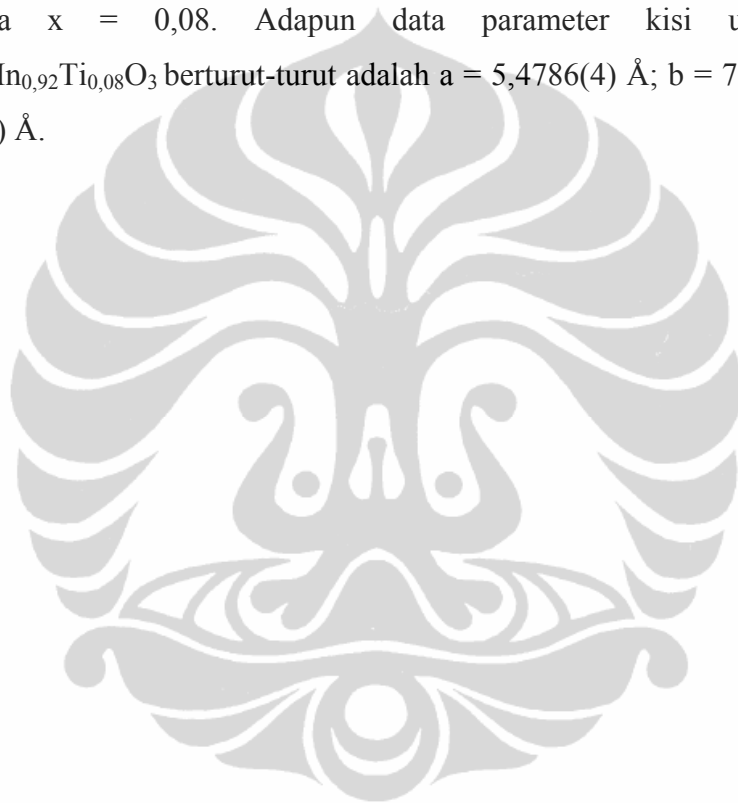
BAB V KESIMPULAN

Dalam penelitian ini telah dilakukan sintesis paduan sistem $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan komposisi $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$ dan $x = 0,12$. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-x menunjukkan bahwa hasil *fitting* antara observasi dan kalkulasi sudah cukup baik. Sehingga dari hasil sintesis tersebut dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Sintesis dari single phase paduan sistem $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan komposisi $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$ dan $x = 0,12$ dapat dilakukan dengan minimal waktu milling selama 25 jam sehingga akan terbentuk campuran yang homogen.
2. Sintesis dari single phase paduan sistem $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan komposisi $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$ dan $x = 0,12$ dapat dilakukan dengan minimal suhu sintering pada 1200 oC sehingga akan proses difusi partikel dapat tercapai dengan baik.
3. Sintesis dari single phase paduan sistem $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan komposisi $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$ dan $x = 0,12$ dapat dilakukan dengan

minimal waktu penahanan sintering selama 12 jam sehingga akan proses difusi partikel dapat tercapai dengan baik pula.

4. Identifikasi fasa paduan sistem $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dengan komposisi $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$ dan $x = 0,12$ hasil milling selama 25 jam disinter pada suhu 1200 oC selama 12 jam memiliki struktur kristal ortorombik dengan group ruang/space group $P n m a$ (No. 62).
5. Penambahan Ti ke dalam atom Mn pada sistem $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ terbaik terjadi pada $x = 0,08$. Adapun data parameter kisi untuk fasa $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_3$ berturut-turut adalah $a = 5,4786(4)\text{ \AA}$; $b = 7,7503(1)\text{ \AA}$; $c = 5,4837(6)\text{ \AA}$.



DAFTAR REFERENSI

- [1] M.S.KIM,J.B.YANG,Q.CAI,X.D.ZHOU,W.J. JAMES,W.B.PARRIS,
D.BUDDHIKOT,S.K. MALIK.arXiv:cond-mat/0502225,(2005)
- [2] L.SUDHEENDRA and C.N.R.RAO.J.Phys.condens Matter,15(2003)3029-
3040.
- [3] M.ROY,J.F.MITCHEL,P.SCHIFFER,,arXiv:cond-mat/0001064,(2000)
Perovsky dan J. Z. Sun, 1998. *IBM Journal of Research and Development*,
vol. 42 Number 1
- [4] L. SUDHEENDRA and C.N.R.RAO, arXiv:cond-mat-/001064
- [5] J.J. HAMILTON, E.L KEATLY, H.L.JU,A.K.RAYCHAUDURI,
V.N.SMOLYANINOVA, and R.L.GREEN, *Phsy.Rev.B*,54(1996) 14926
- [6] A.IGNOTOV, S.KHALID, R.SUJOY, and N.ALI, *J.Synchrotron
Rad.*,8(2001)898-900
- [7] VON HELMOLT et all., *J.Appl.Phys.*,76 (10) (1994) 6925-6928
- [8] JIN.S.S et all., *Science*, 264 (413-415) (1994) 5157
- [9] E.O.WOLLAN and W.C.KOEHLER, *Phys.Rev.*,100 (1995) 545
- [10] J.B.GOUDENENOUGH *Phys.Rev.*,100(1955) 564
- [11] GROSS et, all., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 211
(2000) 150-159
- [12] DAMAY, F et all, *J. Appl. Phys* 82 (12)(1997)
- [13] SAHANA, M et all, *Materials Research Bulletin*, 32 (7)(1997) 831-837
- [14] G.H.JONKER and J.H.VAN SANTEEN, *Physica*, 16 (1950) 337
- [15] C.MARTIN, A.MAIGNAN, and B.RAVEAU, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996)
1245

- [16] J.BLASCO, J.GRACIA, J.M. DE TERESA, M.R. IBARRA, J. PEREZ, P.A.ALGARABEL, and, C.MARQUINA *Phys.Rev.B*, 55 (1997) 8905
- [17] K.H.AHN, X.W.WU, K.LIU and C.L.CHIEN, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997) 5505
- [18] S.L. YUAN, Y.JIANG, G.LI, J.Q.LI, Y.P.YANG, MX.Y.ZHANG, P.TANG, Z.HUANG. *Phys.Rev.B* 61 (2004) 3211
- [19] J.YANG, W.H.SONG, Y.Q.MA, R.L.ZHANG, B.C.ZHAO, Z.G.SHENG, G.H.ZHENG, J.M.DAI, and Y.P.SUN arXiv:cond-mat/0408303 (2004)
- [20] CHANGJING ZHANG, J.S.KIM, B.H.KIM, and Y.W.PARK, *Phys.Rev.B* 70 (2004)
- [21] E.GRANADO, Q.HUANG, J.W.LYNN, J.GOPALAKRISHAN, and K.RAMESHA arXiv:cond-mat/0412621, (2004)
- [22] M.PISSAS and G.KALLIAS., *Phys.Rev.B* 68 (2003)
- [23] X.G.LI, R.K.ZHENG, G.LI, H.D.ZHOU, R.X.HUANG, J.Q.XIE, and Z.D.WANG. arXiv:cond-mat/0212012 (2002)
- [24] R.K.ZHENG, R.X.HUANG, A.N.TANG, G.LI, X.G.LI, J.N.WEI, J.P.SHUI, and Z.YAO arXiv:cond-mat/02012013(2002)
- [25] K.Y.WANG et, all. *Physica status solidi.*, 184 (2) (2001) 515-522
- [26] S.L.YUAN et all., *J.Phys.: Condensed Matter*, 12 (13) (200)
- [27] F.RIVADULLA, M.A. LOPEZ-QUINTELLA, L.E.HUESO, P.SANDE, J.RIVAS, and R.D.SANCHEZ, *Phys.Rev.B*, 62 (9) (2000)
- [28] J.SACANELL, F.PARISI, P.LEVY, and L.GHIVELDER. arXiv:cond-mat/0412499,(2004)
- [29] FOSTER, BOB (2004) *Explorasi Sains Fisika*. Jilid 3. Jakarta : Erlangga

- [30] INAMI, T.HINO, O.NOHDO, KANAO, N.YAMADA, KATANO, Charge order Low Doping rate $A_{x-1} B_x M_n O_3$ Adv Science Rescenter, JAERI
- [31] Y.E.GUNANTO, BUDHY KURINAWAN, A.PURWANTO dan WISNU, Analisis Struktur Kristal Pada Panduan $La_{0,1} Ca_{0,9} Mn_{1-x} Ca_x O_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$)
- [32] B.D CULLITY, Ellement of X – Ray diffraction 2nd ed. Addison Wesley 1978
- [33] EDWARD.S.YANG, Fundamentals of Semiconductor Devices, Mc Graw Hill 1978
- [34] Cullity.B.D, *Elements of X-Ray Diffraction*, second edition, Addison Wesley, 1978
- [35] M. B. Salomon dan M. Jaime, Reviews Of Modern Physics Vol. **73** (Juli 2001).
- [36] C. Zener, Phys.Rev. **81**, 440 (1951).
- [37] J.B.A.A Elemens et. al, 1971. *J. Solid State Chemistry* 3, 238
- [38] Z. Popovic and S. Sathpaty, 2000. *Physical Review B, Lett.* 84 1603 , The American Physical Society
- [39] JJ. Neumeier et.al., 2000. *Physical Review B, volume 61, number 21*, The American Physical Society
- [40] Q. Huang et.al., 1997. *Physical Review B, volume 55, number 22*, The American Physical Society
- [41] Hikam,M.(1997).*Catatan kuliah Kristalografi dan Teknik Difraksi*. Program studi Ilmu Material . Departemen Fisika FMIPA. Universitas Indonesia
- [42] C.H.Yang,J.H.Song ,S.H.Park ,Y.H.Yeong (2004).*Journal the Physical Society of Japan Vol.73.no 11*.Nov 2004 pp 3051-3058
- [43] N.Kallel, M.Oumezine,H.Vincent(2008).*Journal of Magnetism and Magnetic Material* 330.1810-1816

