

UNIVERSITAS INDONESIA

EFEK SUBSTITUSI BISMUTH (Bi) PADA SAMPEL La_{1-x}Bi_xMnO₃ TERHADAP SIFAT MAGNETORESISTANSI MELALUI PROSES PADUAN MEKANIK

SKRIPSI

NIKENSASHI ARUMANINGGAR 0806326241

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM PROGRAM STUDI FISIKA DEPOK JUNI 2012

Efek substitusi..., Nikensashi Arumaninggar, FMIPA UI, 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

EFEK SUBSTITUSI BISMUTH (Bi) PADA SAMPEL La_{1-x}Bi_xMnO₃ TERHADAP SIFAT MAGNETORESISTANSI MELALUI PROSES PADUAN MEKANIK

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains

NIKENSASHI ARUMANINGGAR 0806326241

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM PROGRAM STUDI FISIKA DEPOK JUNI 2012

Efek substitusi..., Nikensashi Arumaninggar, FMIPA UI, 2012

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip

maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

)、
	Nama :	Nikensashi Arumaning	gar
	NPM :	0806326241	
E,	Tanda Tangan :	Think	E
	Tanggal :	9 Juni 2012	E
	26		

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

: Nikensashi Arumaninggar	
: 0806326241	
: Fisika	
: Fisika Material	
: Efek Substitusi Bismuth (Bi) pada Sampel La _{1-x} Bi _x MnO ₃	
terhadap Sifat Magnetoresistansi Melalui Proses Paduan	
Mekanik	

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Budhy Kurniawan

Penguji

: Dr. Azwar Manaf, M.Met

Pembimbing : Dr. Muhammad Hikam

Ditetapkan di : Salemba Tanggal : 9 Juni 2012

iii

KATA PENGANTAR

Puji Syukur saya panjatkan kepada Allah SWT yang senantiasa memberikan rahmat dan nikmat sehat sehingga saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains Jurusan Fisika pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa tanpa bantuan dan dukungan dari beberapa pihak sejak masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

- Dr. Budhy Kurniawan selaku pembimbing skripsi yang telah meluangkan waktu, pikiran dan tenaga untuk mengarahkan saya dalam menyusun skripsi ini
- Dr. Azwar Manaf, M.Met dan Dr. Muhammad Hikam selaku penguji I dan II atas kesediaannya menguji dan memberikan masukan-masukan positif untuk saya
- Ibu dan Ayah yang senantiasa mendukung dan teman diskusi terbaik, adik-adikku, Sundari, Yugo dan Langlang yang selalu memberikan keceriaan dalam hidup saya selama ini
- 4) Rino Yudiargo, terimakasih atas segala bantuan, semangat, motivasi dan saran-saran yang membangun untuk saya.
- 5) Teman-teman material 2008 yang telah mengisi hari-hari saya di Lab. Milling dengan penuh canda tawa, Wiwin, Adam, Donny, Hinu, Maryam, Seto, Rizka, Ismah dan juga seluruh teman-teman Fisika 2008.
- 6) Teman-teman yang selalu ada saat suka dan duka penyelesaian skripsi ini, Yunita Putri, Nila Sigi, Suci Trisnaeni, Widhia Herdayanti dan juga kepada Dita Ayu Suhari terimakasih ya atas stok Running Mannya
- 7) Pak Heri, Bu Frila, Bu Eka, Pak Vekky, Pak Rahmat yang telah mengajari banyak hal mengenai proses preparasi sampel yang baik dan

benar, Pak Maykel yang telah mengajari saya menggunakan software GSAS serta seluruh mahasiswa S2 dan S3 lainnya

- Pak Wisnu BATAN yang telah membantu saya untuk melakukan pengujian FPP dan Pak Parno yang membantu mengoperasikan alat di Laboratorium
- 9) Kepada seluruh pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu, terimakasih atas bantuan, doa dan dukungan yang telah diberikan kepada saya

Akhir kata, saya berharap Allah SWT berkenan membalas semua kebaikan semua pihak yang telah membantu saya. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi.



HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama	: Nikensashi Arumaninggar	
NPM	: 0806326241	
Program Studi	: Fisika Material	
Departemen	: Fisika	
Fakultas	: Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam	
Jenis karya	: Skripsi	

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

EFEK SUBSTITUSI BISMUTH (Bi) PADA SAMPEL LA_{1-X}Bi_XMNO₃ TERHADAP SIFAT MAGNETORESISTANSI MELALUI PROSES PADUAN MEKANIK

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok Pada tanggal : 9 Juni 2012 Yang menyatakan

(Nikensashi Arumaninggar)

ABSTRAK

Nama	: Nikensashi Arumaninggar
Program Studi	: Fisika
Judul	: Efek Substitusi Bismuth (Bi) pada Sampel La _{1-x} Bi _x MnO ₃
	terhadap Sifat Magnetoresistansi Melalui Proses Paduan
	Mekanik

Paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ (x= 0,05; 0,15; 0,2; 0,25 dan 0,35) telah berhasil dibuat melalui proses paduan mekanik. Penilitian ini bertujuan untuk mengetahui bagaimana pengaruh substitusi Bismuth (Bi) terhadap sifat magnetoresistansi bahan. Substitusi Bi pada *site* La diharapkan dapat terbentuk karena jari-jari ion yang hampir sama. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ memiliki struktur kristal *perovskite orthorombic*. Secara umum hasil pengujian *Four Point Probe* pada suhu ruang menunjukkan penambahan Bi meningkatkan resistansi bahan. Rasio MR optimum mencapai -1,7% pada komposisi La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃, paduan tersebut tidak mengalami transisi fasa magnetik, melainkan hanya diakibatkan oleh perubahan orientasi spin yang menjadi teratur karena medan magnet luar. Untuk komposisi Bi diatas 0,2, resistansi meningkat dengan penambahan medan magnet luar yang menyebabkan terjadinya fenomena *Positive Magnetoresistance* (PMR).

Kata kunci: Magnetoresistance, magnetoresistansi, perovskite, La_{1-x}Bi_xMnO₃

ABSTRACT

Name: Nikensashi ArumaninggarStudy Program: PhysicsJudul: Bismuth (Bi) Substitution Effects on the
Magnetoresistance Properties in La_{1-x}Bi_xMnO₃ Prepared by
Mechanical Alloying

La_{1-x}Bi_xMnO₃ compounds (x= 0,05; 0,15; 0,2; 0,25 and 0,35) has been made by mechanical alloying method. The objective of this research is to understand the Bi-substitution effects on the magnetoresistance properties. Bi is expected to substitute the La site due to their ionic radii similarity and it's isovalence. The XRD characterization shows that La_{1-x}Bi_xMnO₃ compound has perovskite orthorhombic crystal structure. The main finding of Four Point Probe characterization at the room temperature is that the Bi substitution increases the resistance of the material. The optimum value of magnetoresistance is up to -1,7% (Negative Magnetoresistance) found at La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ compound and it does not involve the magnetic phase transition but only caused by the change of spin orientation under the influence of magnetic field. Positive Magnetoresistance are observed for the Bi composition above 0,2 which exhibits the enhancement of resistance by increasing of magnetic field.

Keywords: Magnetoresistance, perovskite, La_{1-x}Bi_xMnO₃

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMAKASIH	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	XV
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Pembatasan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Metodologi Penelitian	5
1.5 Sistematika Penulisan	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Magnetoresistansi	7
2.1.1 Anisotropic Magnetoresistance	7
2.1.2 Giant Magnetoresistance	8
2.1.3 Collosal Magnetoresistance	10
2.2 Perovskite	10
2.3 Paduan R _{1-x} A _x MnO ₃	12
2.3.1 BiMnO ₃ dan LaMnO ₃	12
2.4 Paduan La _{1-x} Bi _x MnO ₃	15
2.5 Superexchange Interaction	22
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	25
3.1 Metode Penelitian	25
3.2 Diagram Alir Penelitian	25
3.3 Persiapan Sampel	26
3.4 Penggerusan Mekanik (<i>Milling</i>)	29
3.5 Kalsinasi	30
3.6 Sintering	31
3.7 Karakterisasi X-Ray Diffractometer	32
3.8 Karakterisasi Four Point Probe	33
	24
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	34
4.1 Hasil Karakterisasi XRD	34
4.1.1 Karakterisasi XKD Paduan La _{0.95} Bi _{0.05} MnO ₃	39 12
4.1.2 Karakterisasi XKD Paduan $La_{0.85}Bi_{0.15}MnO_3$	42

4.1.3 Karakterisasi XRD Paduan La _{0.8} Bi _{0.2} MnO ₃	45
4.1.4 Karakterisasi XRD Paduan La _{0.75} Bi _{0.25} MnO ₃	47
4.1.5 Karakterisasi XRD Paduan La _{0.65} Bi _{0.35} MnO ₃	49
4.2 Karakterisasi Magnetoresistansi dengan Four Point Probe	53
4.2.1 Pengaruh Komposisi Bi terhadap Resistansi	53
4.2.2 Pengaruh Komposisi Bi terhadap Rasio MR	56

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan	64
5.2	Saran	65

DAFTAR REFERENSI 66 LAMPIRAN 68



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 (a)	Lapisan Trilayer Fe/Cr/Fe dan (b) Lapisan		
Mu	ıltilayer Fe/Cr	8	
Gambar 2.2 Ku	rva MR pada (a) Lapisan Trilayer Fe/Cr/Fe dan (b) Lapisan		
Mu	ıltilayer Fe/Cr	9	
Gambar 2.3 Ske	ema electron spin valve pada Trilayer Fe/Cr/Fe	9	
Gambar 2.4 Stru	uktur <i>perovskite</i> ideal LaMnO ₃	11	
Gambar 2.5 Per	rovskite Terdistorsi menjadi (a) Orthorombic		
dan	n (b) Tetragonal	11	
Gambar 2.6 (a)	Ilustrasi Unit Cell BiMnO3 dan (b) Bagian Kristal Perovskit	е	
yan	ng terdiri dari Octahedra MnO ₆ dan Kation Bismuth	13	
Gambar 2.7 Ku	rva difraksi paduan La _{1-x} Bi _x MnO ₃ pada Suhu		
Ru	1ang	15	
Gambar 2.8: Gra	afik Parameter Kisi γ (= c/a) sebagai		
Fun	igsi Komposisi Bi	16	
Gambar 2.9: Grafik Magnetisasi paduan terhadap temperatur 17			
Gambar 2.10: Grafik Hasil Pengukuran Resistivitas terhadap Temperatur			
pa	ada Paduan La _{1-x} Bi _x MnO ₃	18	
Gambar 2.11: G	rafik Resistivitas terhadap Temperatur pada		
Р	Paduan La _{1-x} Bi _x MnO ₃	19	
Gambar 2.12: G	rafik Saturasi magnetik dan Bohr Magneton per satuan Mole	ekul	
S	ebagai Fungsi Komposisi Bi	20	
Gambar 2.13: G	rafik Temperatur Currie sebagai Fungsi Komposisi		
Bi	i	21	
Gambar 2.14: Grafik Magnetoresitansi Paduan La _{1-x} Bi _x MnO ₃ sebagai			
K	Composisi Bi	22	
Gambar 2.15: Ke	onfigurasi elektron Mn ⁺³ dalam medan elektronik	23	

xi

Gambar 2.16 Ilustrasi Superexchange Interaction antar			
Ion Mn^{3+} melalui O^{2-}			
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian			
Gambar 3.2 Gambar Alat <i>Planetary Ball Mill</i> 29			
Gambar 3.3 Alat Pencetak Pellet dan Sampel yang Telah Dipadatkan 30			
Gambar 3.4 (a) Alat <i>Furnace</i> Untuk Proses Kalsinasi dan (b) Kurva			
Heat Rate Proses Kalsinasi			
Gambar 3.5 (a) Alat Furnace Untuk Proses Sintering dan (b) Kurva			
Heat Rate Proses Sintering			
Gambar 3.6 Alat XRD 32			
Gambar 3.7 Skema Konfigurasi Alat Four Point Probe 33			
Gambar 4.1 Kurva XRD Bahan Dasar Oksida 34			
Gambar 4.2 Kurva Difraksi La _{1-x} Bi _x MnO ₃ (<i>Bulk</i>) 10 Jam Sinter 36			
Gambar 4.3 Kurva Difraksi La _{1-x} Bi _x MnO ₃ (<i>Bulk</i>) 20 Jam Sinter 37			
Gambar 4.4 Kurva XRD La _{0.95} Bi _{0.05} MnO ₃ Beberapa Perlakuan			
Gambar 4.5 Kurva Difraksi La _{0.95} Bi _{0.05} MnO ₃ dan Bahan Dasar			
Gambar 4.6 Refinement Pola Difraksi Paduan La _{0.95} Bi _{0.05} MnO ₃ 40			
Gambar 4.7 Ilustrasi Struktur Kristal Berdasarkan Hasil Refinement 42			
Gambar 4.8 Kurva Difraksi La _{0.85} Bi _{0.15} MnO ₃ dan Bahan Dasar 43			
Gambar 4.9 Refinement Pola Difraksi Paduan La _{0.85} Bi _{0.15} MnO ₃			
Gambar 4.10 Kurva Difraksi La _{0.8} Bi _{0.2} MnO ₃ dan Bahan Dasar 45			
Gambar 4.11 <i>Refinement</i> Pola Difraksi Paduan La _{0.8} Bi _{0.2} MnO ₃ 46			
Gambar 4.12 Kurva Difraksi La _{0.75} Bi _{0.25} MnO ₃ dan Bahan Dasar 47			
Gambar 4.13 <i>Refinement</i> Pola Difraksi Paduan La _{0.75} Bi _{0.25} MnO ₃ 48			
Gambar 4.14 Kurva Difraksi La _{0.65} Bi _{0.35} MnO ₃ dan Bahan Dasar			
Gambar 4.15 <i>Refinement</i> Pola Difraksi Paduan La _{0.65} Bi _{0.35} MnO ₃ 50			
Gambar 4.16 Grafik Parameter Kisi terhadap Komposisi Bi 52			
Gambar 4.17 Kurva Resistansi terhadap Medan Magnet Eksternal 53			
Gambar 4.18 Grafik Pengaruh Komposisi Bi terhadap Resistansi 54			
Gambar 4.19 Grafik Volume Unit Cell dan Densitas Teoritis			
terhadap Komposisi Bi 55			
Gambar 4.20a Kurva Magnetoresistansi La _{0.95} Bi _{0.05} MnO ₃			

xii

Gambar 4.20b Kurva Magnetoresistansi La _{0.85} Bi _{0.15} MnO ₃	57
Gambar 4.20c Kurva Magnetoresistansi La _{0.8} Bi _{0.2} MnO ₃	57
Gambar 4.20d Kurva Magnetoresistansi La _{0.75} Bi _{0.25} MnO ₃	57
$Gambar \ 4.20e \ Kurva \ Magnetores istansi \ La_{0.65}Bi_{0.35}MnO_3 \ldots $	58
Gambar 4.21a Kurva Histerisis Paduan La _{0,95} Bi _{0,05} MnO ₃	60
$Gambar \ 4.21b \ Kurva \ Histerisis \ Paduan \ La_{0,85}Bi_{0,15}MnO_3 \ldots$	60
Gambar 4.21c Kurva Histerisis Paduan La _{0,8} Bi _{0,2} MnO ₃	61
Gambar 4.21d Kurva Histerisis Paduan La _{0,75} Bi _{0,25} MnO ₃	61
Gambar 4.21e Kurva Histerisis Paduan La _{0,65} Bi _{0,35} MnO ₃	62
Gambar 4.22 Ilustrasi fenomena pertukaran ion Mn ⁺³ dan Mn ⁺³ melalui	
anion O ⁻² [Sukirman et al, 2010]	63



Universitas Indonesia

xiii

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1 Beberapa Penelitian Perovskite Manganites di Indonesia 2
Tabel 3.1 Bahan Dasar Penelitian
Tabel 3.2 Banyaknya Oksigen dan Karbon dalam Bahan Dasar
Tabel 3.3 Total Massa Bahan Dasar yang Dibutuhkan
Tabel 4.1 Pencocokan Kurva XRD Bahan Dasar dengan Data ICDD 35
Tabel 4.2 Karakteristik Bahan Dasar
Tabel 4.3 Parameter Kisi La _{0,95} Bi _{0,05} MnO ₃ Hasil Refinement GSAS 41
Tabel 4.4 Posisi Atom La _{0,95} Bi _{0,05} MnO ₃ Hasil Refinement GSAS
Tabel 4.5 Parameter Kisi $La_{0,85}Bi_{0,15}MnO_3$ Hasil Refinement GSAS
Tabel 4.6 Posisi Atom La _{0,85} Bi _{0,15} MnO ₃ Hasil Refinement GSAS 44
Tabel 4.7 Parameter Kisi La _{0,8} Bi _{0,2} MnO ₃ Hasil Refinement GSAS46
Tabel 4.8 Posisi Atom La _{0,8} Bi _{0,2} MnO ₃ Hasil Refinement GSAS47
Tabel 4.9 Parameter Kisi La _{0,75} Bi _{0,25} MnO ₃ Hasil Refinement GSAS 48
Tabel 4.10 Posisi Atom La0,75Bi0,25MnO3 Hasil Refinement GSAS 49
Tabel 4.11 Parameter Kisi La _{0,65} Bi _{0,35} MnO ₃ Hasil Refinement GSAS 51
Tabel 4.12 Posisi Atom La0,65Bi0,35MnO3 Hasil Refinement GSAS 51
Tabel 4.13 Ringkasan Hail Pengolahan Data XRD menggunakan GSAS 52

DAFTAR LAMPIRAN



BAB 1 **PENDAHULUAN**

1.1 Latar Belakang

Penelitian mengenai bahan *perovskite manganites* telah banyak dilakukan karena sifat bahan yang unik dan dapat dimanfaatkan sebagai sensor magnetik dan absorber gelombang elektromagnetik. Formula umum dari bahan perovskite manganites adalah R_{1-x}A_xMnO₃ yang mana R adalah unsur/kation rare earth bervalensi tiga, seperti La, Nd, dan Pr dan A adalah unsur alkali tanah yang memiliki valensi dua seperti Ba, Ca, dan Sr. Fokus peneliti adalah sifat magnetoresistansi dari material tersebut.

Magnetoresistansi adalah perubahan resistansi karena adanya aplikasi medan magnet eksternal (Nickel, 1995). Pada dasarnya sifat magnetoresistansi terdapat pada hampir semua logam, hanya saja rasio nilai magnetoresitansi pada logam sangat kecil dan membutuhkan medan magnet eksternal yang cukup besar. Secara eksperimen, perhitungan magnetoresistansi dapat bernilai positif atau bernilai negatif. Apabila MR bernilai positif, maka resistivitas bahan akan meningkat dengan diberikannya medan magnet eksternal. Sedangkan rasio MR akan bernilai negatif apabila material tersebut resistivitasnya menurun dengan penambahan medan magnet eksternal.

Pada tahun 1856, William Thomson telah menemenukan adanya perubahan resistivitas sebesar 5%. Fenomena tersebut disebut sebagai Ordinary Magnetoresistance yang mana fenomena tersebut dapat dijelaskan oleh teori fisika klasik, yaitu gaya Lorentz (Edikresnha, 2010). Beberapa penelitian dikembangkan setelah penemuan tersebut, salah satunya pada tahun 1988 Baibich et al meneliti material antiferomagnetik multilayer Fe/Cr yang rasio magnetoresistansinya mencapai 50% pada temperatur rendah, fenomena tersebut kemudian disebut sebagai Giant Magnetoresistance (Nickel, 1995). Sedangkan untuk fenomena Colossal Magnetoresistance (CMR) pertama kali ditemukan pada tahun 1950-an oleh G. H. Jonker dan J. H. van Santen. Pelitian tersebut berkembang dengan menggunakan sampel bulk $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Ca, Sr) menujukkan adanya efek CMR mencapai 99,99% pada temperatur yang rendah. Saat awal ditemukannya CMR, fenomena ini terjadi pada temperatur yang rendah dan membutuhkan 1 Universitas Indonesia

medan magnet eksternal yang cukup besar. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk menurunkan temperatur Currie dan magnetisasi material dengan cara melakukan adisi maupun *doping* unsur tertentu terhadap bahan-bahan basis tersebut.

Penelitian mengenai bahan *perovskite manganites* juga telah dikembangkan di Indonesia khususnya oleh para peneliti dari Universitas Indonesia. Beberapa *parent compound* seperti La_{1-x}Ba_xMnO₃, La_{1-x}Ca_xMnO₃ dan seterusnya telah dikembangkan, bahkan mereka mencoba untuk melakukan *doping* Fe dan Ti terhadap *parent compound* tersebut. Secara spesifik kita dapat mengetahui beberapa penelitian mengenai *perovskite manganites* yang telah dilakukan di Indonesia dapat dilihat pada tabel 1.1.

No	Tahun	Peneliti	Judul
		- NI/	Sintesa dan Karakterisasi Rasio
1	2008	Markorijasti	Magnetoresistansi pada Bahan
			LaMnO ₃
100			Analisis Struktur Kristal Paduan
h.,	- A	[0 / C	La0,67Ca0,33Mn1-xTixO3 dengan
2	2009	Maykel T.E. Manawan	Menggunakan Difraksi Sinar X
	-16		(x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10;
	6		dan 0,12)
			Struktur kristal La0.67 Ca0.33Mn1.
	2009		xTix03 denagn (x=0.04;x=0.10)
3		009 Maryana Sipayung	dan variasi suhu pemanasan
			(1000°C, 1100°C, 1200°C selama
			12 jam)
	2010 Engkir Sukirman, Wisnu Ari Adi, Yustinus Purwamargapratala	Engkir Sukirman,	Analisis Struktur Kristal
4		Wisnu Ari Adi, Yustinus	I a MnO , dengan Teknik Difraksi
-			Sinor V don Motodo <i>Diatvield</i>
		Purwamargapratala	Smar-A dan Melode Kielvlela

Tabel 1.1: Beberapa Penelitian Perovskite Manganites di Indonesia

(lanjutan)

No	Tahun	Peneliti	Judul
5	2010		Analisis Struktur Kristal Paduan
			La _{0,67} Ca _{0,33} Mn _{1-x} Ti _x O ₃ dengan
		Jonni Butarbutar	Menggunakan Difraksi Sinar X
			(x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10;
			dan 0,12)
6	2010	Dhewa Edikresnha	Pengaruh Dopan Ti terhadap
			Rasio Magnetoresistensi pada
			Bahan $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x
			= 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12)

Dari tabel 1.1, kita dapat melihat parent compound yang berbasis Lantanum. Pembahasan mengenai rasio magnetoresistansi dari *parent compound* tersebut juga telah banyak dilakukan. Hal itu mendorong peneliti untuk mencoba membuat *parent compound* baru, yang dalam hal ini dipilih paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ untuk diselidiki bagaimana struktur dan sifat magnetoresistansinya. *Parent compound* ini diharapkan dapat dikembangkan lagi dengan *doping-doping* lainnya untuk meningkatkan sifat yang kita inginkan.

Pada penelitian ini, material $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ dibuat dengan harapan peneliti dapat menyelidiki pengaruh substitusi Bi terhadap resistivitas dan sifat magnetik material tersebut. Pada dasarnya $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ adalah gabungan dari $LaMnO_3$ dan BiMnO_3. Bahan $LaMnO_3$ adalah material antiferomagnetik yang bersifat insulator. Pada temperatur ruang, $LaMnO_3$ memiliki struktur *orthorhombic*, dan ketika La didoping oleh kation divalen, kita dapat melihat adanya fenomena transisi dari paramagnetik insulator menjadi metal feromagnetik. Fenomena ini muncul pada temperatur dibawah temperatur Currie (T_c). Sedangkan BiMnO_3 adalah material insulator feromagnetik dan pada temperatur ruang memiliki struktur triklinik. Dapat dilihat bahwa $LaMnO_3$ dan BiMnO_3 memiliki struktur dan sifat yang berbeda, lalu bagaimana kita dapat mensubstitusi kedua bahan tersebut? Ion Bi³⁺ diharapkan dapat sepenuhnya mensubstitusi La^{3+} karena

memiliki sifat isovalensi dan juga besarnya jari-jari ion terukur oleh percobaan yang dilakukan oleh Y.D Zhao ternyata memiliki kemiripan antara La^{3+} dan Bi^{3+} yaitu (La^{3+}) = 0,122nm dan (Bi^{3+}) = 0,124 nm.

Penelitian ini diharapkan bermanfaat sebagai acuan penelitian awal untuk material CMR berbasis LaBiMnO₃ untuk kemudian dikembangkan lagi demi meningkatkan rasio magnetoresistansi bahan, maupun menurunkan magnetisasi bahan.

1.2 Pembatasan Masalah

Pada kesempatan ini akan dilakukan penelitian bahan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ dengan nilai rasio molaritas x yang berbeda-beda, yakni x = 0,05; 0,15; 0,2; 0,25; dan 0,35 pemilihan nilai-nilai x ini didasarkan pada hasil penelitian sebelumnya bahwa nilai magnetoresistansi mencapai maksimum ketika doping Bi rendah (Zhao et.al., 2004). Garis besar perumusan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut,

a. Proses pembuatan sampel La_{1-x}Bi_xMnO₃ dibuat dari bahan dasar La₂O₃, Bi₂O₃, dan MnCO₃ dengan metode penghalusan mekanik (*mechanical alloying*)

Bagaimana struktur kristal dari sampel La_{1-x}Bi_xMnO₃ dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD)

Bagaimana pengaruh variasi dopan Bi terhadap rasio magnetoresistansi pada bahan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ pada temperatur ruang.

1.3 Tujuan Penelitian

b.

c.

Penelitian ini bertujuan untuk:

- 1. Mengetahui sistem dan struktur kristal La_{1-x}Bi_xMnO₃
- Mempelajari pengaruh nilai substitusi Bi terhadap sifat magnetoresistansi bahan La_{1-x}Bi_xMnO₃
- 3. Mengetahui nilai doping Bi manakah yang memiliki nilai magnetoresistansi maksimum

1.4 Metodologi Penelitian

Penelitian ini merupakan penelitian eksperimental yang dilakukan di laboratorium yang mana sebelumnya telah dilakukan tinjauan literatur yang berhubungan dengan penelitian. Adapun eksperimen dilakukan di laboratorium yang terletak di kampus Universitas Indonesia Depok dan Salemba serta laboratorium BATAN.

1.5 Sistematika Penulisan

Skripsi ini terdiri atas:

Bab I Pendahuluan

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

Bab II Tinjauan Pustaka

Bab ini menjelaskan mengenai teori magnetoresistansi, *perovskite*, paduan R_{1-x}A_xMnO₃, Paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ dan *Superexchange Interaction*

Bab III Metode Penelitian

Bab ini menjelaskan metode yang digunakan dalam membuat sampel La₁. _xBi_xMnO₃ dan karakterisasi XRD untuk mengetahui struktur kristal sampel serta karakterisasi *Four Point Probe* (FPP) untuk pengukuran magnetoresistansi sampel.

Bab IV Hasil dan Pembahasan

Bab ini menjelaskan hasil pengujian dengan menggunakan X-Ray Diffractometer (XRD) pada setiap variasi rasio molar yang dibandingkan

dengan kurva bahan dasar untuk mengetahui apakah paduan tersebut telah membentuk fasa yang baru. Selain itu, bab ini juga membahas hasil karakterisasi *Four Point Probe* (FPP) untuk mengetahui berapa besar rasio magnetoresistansi sampel pada suhu ruang.

Bab V Kesimpulan dan Saran

Bab ini adalah intisari dari seluruh kegiatan penelitian yang telah dilakukan yang mengacu pada tujuan penelitian yang akan dicapai dan juga berisi saran-saran untuk penelitian selanjutnya.



BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Magnetoresistansi

Magnetoresistansi adalah fenomena perubahan resistansi ketika diberikan medan magnet luar. Pada dasarnya magnetoresistansi muncul pada semua material logam. Secara klasik, efek magnetoresistansi bergantung pada besarnya medan magnet eksternal yang diberikan dan juga arah medan magnet eksternal terhadap arus (Nickel, 1995). Respon Magnetoresistansi didefinisikan sebagai perbandingan antara resistansi bahan dalam lingkungan medan magnet relatif terhadap resistansi bahan tanpa pengaruh medan magnet. Besarnya rasio magnetoresistansi secara umum dinyatakan sebagai berikut

R(H) adalah resistansi dengan pengaruh medan magnet luar H, sedangkan R(0) adalah resistansi tanpa medan magnet luar

Magnetoresistansi dapat bernilai negatif maupun positif. Rasio MR akan bernilai positif apabila resistansi meningkat dengan penambahan medan magnet luar, sedangkan rasio MR akan bernilai negatif apabila resistansi menurun dengan meningkatnya pemberian medan magnet luar. Penelitian yang dilakukan belakangan ini dimaksudkan untuk mencari nilai MR negatif, karena lebih aplikatif untuk beberapa teknologi.

Ada beberapa tipe magnetoresistansi: Anisotropic magnetoresistance, giant magnetoresistance dan colossal magnetoresistance. Ketiganya terdapat pada material yang berbeda-beda dan mekanisme yang berbeda-beda.

2.1.1 Anisotropic Magnetoresistance (AMR)

Anisotropic magnetoresistance adalah fenomena magnetoresistance yang terlihat pada awal penemuan magnetoresistansi. Fenomena ini pertama kali ditemukan pada tahun 1856 oleh W. Thomson atau dikenal sebagai Lord Kelvin pada saat melakukan percobaan pengukuran resistansi besi dan nikel yang dialiri arus dan diberikan medan magnet eksternal. Ia menjelaskan bahwa ketika ia

Universitas Indonesia

7

memberikan medan magnet eksternal sejajar dengan arus pada sebatang besi , maka resistansinya akan meningkat, sedangkan ketika diberikan medan magnet eksternal tegak lurus dengan arusnya, maka resistansinya akan menurun dan bahan cenderung bersifat lebih konduktif (The Royal Swedish Academy of Sciences, The discovery of GMR, 2007).

Apabila medan magnet tegak lurus terhadap arus, maka arah elektron akan searah dengan arah arusnya, sehingga meminimalisir hamburan elektron dan tumbukan antar elektron yang terjadi, dengan demikian maka resistansi akan berkurang. Sedangkan apabila arah medan maknet luar sejajar terhadap arah arus, maka arah elektron akan tegak lurus terhadap arus, hal ini menyebabkan hamburan elektron dan tumbukan anatar elektron semakin meningkat sehingga resinstansinya meningkat pula (Nickel, 1995).

2.1.2 Giant Magnetoresistance (GMR)

Pada tahun 1988, Baibich et al melaporkan adanya efek magnetoresistansi mencapai 50% pada temperatur rendah lapisan multilayer Fe/Cr (Nickel, 1995). Pada tahun yang sama terdapat dua grup peneliti yang meneliti efek GMR, Peter Gruberg et al menggunakan trilayer lapisan tipis (*thin films*) Fe/Cr/Fe yang tersusun dari bahan feromagnetik dan non magnetic seperti pada gambar 2.1, yang mana ketebalan dari masing-masing layer adalah dalam orde nanometer. Sedangkan peneliti lainnya yaitu Albert Fert menggunakan lapisan multilayer (Fe/Cr)_n yang mana nilai n dapat mencapai 60.



Gambar 2.1: (a) Lapisan Trilayer Fe/Cr/Fe dan (b) Lapisan multilayer Fe/Cr [Royal Swedish Science Academy of sciences, The Discovery Of GMR, 2004]

Hasil pengukuran rasio MR dari kedua percobaan itu dapat dilihat pada gambar 2.2. Pada percobaan yang dilakukan oleh kelompok Grunberg (gambar 2.2a) dan Fert (gambar 2.2b) dapat dilihat bahwa terdapat rasio MR negatif yang cukup signifikan. Rasio MR pada penelitian Fert jauh lebih besar daripada pada penelitian Gruberg, hal ini dikarenakan penelitian Gruberg hanya terdiri dari lapisan trilayer dan diukur pada temperatur ruang, sedangkan Fert meneliti lapisan multilayer dan dilakukan pengukuran pada suhu rendah 4,2 K (Royal Swedish Academy of Sciences, The Discovery of GMR, 2004)



Gambar 2.2: Kurva MR pada (a) Trilayer Fe/Cr/Fe dan (b) multilayer Fe/Cr (Royal Swedish Academy of sciences, The Discovery Of GMR, 2004)

Lapisan Fe/Cr/Fe dapat bertindak sebagai *spin-valve* bagi elektron yang akan melaluinya. Pada gambar 2.3 kita dapat melihat skema bagaimana terjadinya electron spin-valve pada trilayer Fe/Cr/Fe.



Gambar 2.3: Skema *electron spin-valve* pada trilayer Fe/Cr/Fe [telah diolah kembali]

Pada saat tidak diberikan medan magnet (H=0) arah magnetisasi kedua lapis bahan ferromagnet akan saling berlawanan arah (antiparallel magnetization) akibat adanya *coupling* feromagnet yang mana saling menghilangkan medan magnet antara keduanya, pada keadaan tersebut elektron yang memiliki spin searah maupun yang berlawanan arah akan mengalami hamburan. Pemberian medan magnet luar (H \neq 0) menyebabkan arah magnetisasi kedua layer ferromagnet akan searah (*parallel magnetization*) sehingga pada kondisi ini hanya elektron yang memiliki spin berlawanan arah dengan arah magnetisasi akan dihamburkan.

2.1.3 Colossal Magnetoresistance (CMR)

Fenomena *Collosal Magnetoresistace* (CMR) diamati pertama kali oleh Jonker dan Van Santen pada material isolator LaMnO₃ (antiferomagnetik) yang mana ketika La didoping oleh Sr dapat membuat material La_{1-x}Sr_xMnO₃ menjadi bersifat konduktif layaknya logam (Shesadri, *n.d*). Struktur La_{1-x}Sr_xMnO₃ adalah *perovskite* yang memiliki rasio magnetoresistansi cukup tinggi. Sejak penemuan tersebut, para peneliti berlomba-lomba melakukan variasi *doping* untuk semakin meningkatkan rasio magnetoresistansinya. Namun demikian ada dua hal yang berpengaruh pada CMR yaitu temperatur transisi dari isolator menjadi metal dan juga besarnya medan magnet luar yang digunakan. Beberapa penelitian telah mampu meningkatkan rasio MR mencapai 99,9%. Fenomena yang terjadi pada CMR cukup berbeda dengan GMR, yang mana pada CMR terjadi fenomena *Double Exchange Interaction* dan juga *Jahn Teller Distortion*.

2.2 Perovskite

Rumpun *Perovskite* adalah salah satu kelompok material yang beragam dan telah menjadi pusat perhatian para peneliti karena menunjukkan adanya fenomena *high-temperature superconductivity*, *colossal magnetoresistance* dan juga *ferroelectricity* (Van Aken, 2001). Yang menjadi fokus pembahasan kali ini adalah paduan AMnO₃ dan turunannya yang memiliki struktur *perovskite* dan menunjukkan adanya fenomena CMR. Struktur kristal *perovskite* pada LaMnO₃ dapat dilihat pada gambar 2.4



Gambar 2.4: Struktur *perovskite* ideal LaMnO₃ [Haifeng Li, 2008]

Pada dasarnya struktur *perovskite* adalah unit cell yang berbentuk kubik berukuran 3,9 Å dengan Mn berada di tengah-tengah dan O yang terdapat pada bagian tengah sisi-sisi kubus (*face center*) serta atom La terdapat pada pojok kubik. Struktur tersebut adalah struktur *perovskite* ideal yang tidak mengalami distorsi, namun pada kenyataannya sulit sekali mendapatkan struktur *perovskite* ideal seperti SrTi₄. Struktur *perovskite* yang umum kita dapatkan adalah struktur yang tidak lagi memiliki simetri kubik, melainkan terdistorsi hingga memiliki simetri *orthorhombic* atau *rombohedral* (Van Aken, 2001) seperti pada gambar 2.5.



Gambar 2.5: *Perovskite* terdistorsi menjadi (a) orthorhombic dan (b) tertragonal (Haifeng Li, 2008)

Struktur *orthorombic perovskite* umumnya dapat ditemukan pada paduan $R_{1-x}A_xMnO_3$ yang mana R adalah trivalent golongan *rare-earth* (La, Pr, Nd, Sm, Eu,

Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y, Bi) dan A adalah logam divalent alkali tanah (Ca, Sr, Ba, Pb). Sedangkan untuk struktur tetragonal *perovskite* umumnya terdapat pada paduan R_{1-x}A_xMn₂O_{7.}

2.3 Paduan R_{1-x}A_xMnO₃

Seperti yang dibahas pada sub-bab sebelumnya, yang dimaksud sebagai paduan R_{1-x}A_xMnO₃ adalah paduan dengan R merupakan atom trivalen golongan *rare-earth* (La, Nd atau Pr) dan A adalah atom divalen golongan alkali tanah (Ca,Sr). Pada dasarnya bahan LaMnO₃ merupakan material antiferromagnetic insulator. Substitusi ion divalen (Sr²⁺, Ca²⁺) pada ion La³⁺ menyebabkan munculnya Mn³⁺/Mn⁴⁺ yang menjadikan paduan tersebut bersifat ferromagnetik (X.L. Jiang et al, 2004). Adanya *overlap* antara orbital d pada *site* Mn dan orbital p pada *site* Oksigen menyebabkan adanya pita energi. Peristiwa *overlap* tersebut sangat dipengaruhi oleh *internal stress* yang muncul dari substitusi atom A yang memiliki jari-jari atom yang berbeda. Struktur *perovskite* ini dapat stabil jika memiliki faktor toleransi sebagai berikut:

$$=\frac{(r_{A}+r_{O})}{\sqrt{2}(r_{Mn}+r_{O})}$$
(2.2)

Pada penelitian kali ini, kita akan melakukan *doping* yang istimewa terhadap paduan manganites $La_{1-x}Bi_xMnO_3$, yang mana bahan La^{3+} tidak disubstitusi oleh ion divalen, melainkan oleh ion Bi³⁺. Sampel $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ ini adalah paduan dari LaMnO₃ dan BiMnO₃. Paduan ini pertama kali diteliti oleh Troyanchuk dkk, pada saat itu mereka hanya meneliti sifat ferromagnetik paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ (Y. D Zhao et al, 2004).

2.3.1 BiMnO₃ dan LaMnO₃

t

Bahan BiMnO₃ adalah bahan yang termasuk pada material mulriferroic yang menunjukkan adanya fenomena ferroelektrik dan ferromagnetik pada temperatur rendah. Banyak penelitian telah dilakukan terhadap material ini (Y.J. Wu et al, 2009). BiMnO₃ memiliki struktur *perovskite* yang terdistorsi menjadi triklinik yang mana nilai a= c= 3,935 Å, b= 3,989 Å, $\alpha = \gamma = 91,43^{\circ}$ dan $\beta = 91.03^{\circ}$ Dari parameter kisi tersebut, kita dapat melihat adanya distorsi kisi-kisi yang **Universitas Indonesia** menyebabkan kisi tidak simetris lagi, hal tersebut karena peran Bi^{3+} yang mudah terpolarisasi. Sifat magnetik dari bahan ini adalah kontribusi dari $3d^4$ ion Mn^{3+} sedangkan sifat ferroelektriknya berasal dari pasangan elektron bebas $6s^2$ dari Bi (C.H. Yang et al, 2007). Sebuah penelitian yang dipimpin oleh T. Atou pada tahun 1998 pernah dilakukan untuk mensintesa polikristal BiMnO₃ dan mencoba untuk menggambarkan *refinement* struktur kristal BiMnO₃ seperti pada gambar 2.6.



Gambar 2.6: (a) Ilustrasi unit cell dari BiMnO₃, bola besar adalah O²⁻; bola sedang adalah Bi³⁺; bola kecil adalah Mn³⁺. (b) Bagian kristal *perovskite* yang terdiri dari octahedra MnO₆ dan kation bismuth [T. Atou et al, 1999]

Material BiMnO₃ memiliki keistimewaan karena material tersebut menunjukkan fenomena *ferromagnetic ordering* secara nyata. Namun demikian BiMnO₃ agak sulit untuk diselidiki sifat ferroelektriknya karena sulitnya mencapai *single crystal* (A. A. Belik et al, 2007). Penelitian penelitian bahan oksida menunjukkan bahwa BiMnO₃ susunan spinnya menjadi teratur (*ferromagnet*) pada teperatur dibawah 105K (Y.J Wu, 2009). T. Atou dkk mencoba untuk menjelaskan bagaimana fenomena ferromagnet BiMnO₃ dapat terjadi, mereka beranggapan bahwa adanya kontribusi dari *Jahn-Teller distortion* dari Mn³⁺ dengan konfigurasi elektron d⁴. Pada dasarnya BiMnO₃ adalah isolator, namun ketika kation bismuth disubstitusi sebagian oleh kation stronsium, maka material tersebut akan turun nilai resistivitasnya. Namun demikian, fenomenea tersebut tetap menunjukkan perilaku aktif dibawah pengaruh temperatur (*thermally active behaviour*).

Universitas Indonesia

13

LaMnO₃ memiliki sifat dan struktur yang agak berbeda dari BiMnO₃. LaMnO₃ memiliki susunan antiferromagnetik dan memiliki struktur orthorombic (Y.J. Wu, 2009). Alonso dkk menyatakan bahwa LaMnO₃ menunjukkan perilaku antiferromagnetik pada temperatur dibawah *neel* temperaturnya yaitu T_N= 140K dan akan berperilaku selaku isolator ataupun semikonduktor pada seluruh daerah suhu. Penelitian yang dilakukan oleh B.R.K Nanda dan S. Satpathy mengenai bagaimana efek regangan terhadap sifat listrik-magnetik LaMnO₃ menujukkan bahwa LaMnO₃ yang tidak mengalami peregangan (strain) termasuk sebagai bahan antiferromagnetik-isolator. Bahan LaMnO₃ yang mengalami regangan tarik akan bersifat ferromagnetik-metal dan LaMnO₃ yang mengalami regangan tekan justru akan kembali bersifat isolator antiferromagnetik (Sukirman et al, 2010). Bilangan oksidasi unsur-unsur pada LaMnO₃ adalah $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ yang mana konfigurasi ion Mn³⁺ adalah [Ar] 4s²3d⁴, keempat elektron pada kulit d ini sangat berpengaruh terhadap sifat magnet bahan tersebut. LaMnO₃ menunjukkan adanya fenomena magnetoresistansi disuhu ruang hingga mencapai 33,30% dengan memaksimalkan proses *milling* dan pemanasan sehingga meminimalisasi adanya impuritas-impuritas yang membuat resistivitas bahan meningkat (Markorijasti, 2008). Pengukuran MR pada suhu kamar sebenarnya hanya dipengaruhi oleh keteraturan arah spin saja. Hal tersebut terjadi karena pada temperatur ruang LaMnO₃ bersifat isolator atau semikonduktor. Pada saat material memiliki arah spin yang acak (paramagnetik) diberikan medan magnet eksternal searah dengan arusnya, maka spin yang acak tersebut kemudian akan mengalami keteraturan dan penyearahan sehingga dapat mengurangi kemungkinan tumbukan antar elektron. Hal tersebut yang menyebabkan material tersebut menunjukkan adanya fenomena magnetoresistansi (Engkir Sukirman et al, 2010). Selain itu perlu juga kita memahami bagaimana konsep superexchange interaction untuk mengetahui bagaimana interaksi Mn³⁺ dan Mn³⁺.

2.4 Paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃

Y.D. Zhao dkk telah melakukan sintesa paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ dengan menggunakan bahan dasar La_2O_3 , Bi_2O_3 dan MnO_2 yang memiliki kemurnian tinggi. Hasil kurva diffraksi paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ pada penelitian tersebut dapat dilihat pada gambar 2.7.



Gambar 2.7: Kurva difraksi paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ pada suhu ruang [Y.D. Zhao, et.al, 2004]

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Zhao dkk, paduan La₁, _xBi_xMnO₃ memiliki struktur kristal *orthorombic perovskite*. Gambar 2.7 menunjukkan bagaimana sampel dengan komposisi Bi<0,6 membentuk *single crystal* sedangkan pada saat komposisi Bi mencapai 0,6 terlihat adanya impuritas (ditandai dengan tanda bintang). Kurva tersebut juga menyatakan bahwa Bi menunjukkan sifat yang berbeda dan tidak dapat sepenuhnya mensubstitusi La pada keadaan biasa meskipun keduanya memiliki kesamaan jari-jari ion dan valensi. Hal tersebut juga ternyata sejalan dengan kenyataan bahwa BiMnO₃ hanya dapat disintesa dibawah tekanan yang sangat tinggi.

Sebenarnya pada komposisi Bi=0,5 sudut *orthorombic*nya mendekati sudut 60° dan puncak-puncak difraksinya dapat juga memiliki indeks kubik, Universitas Indonesia namun demikian intensitas bidang Bragg yang direfleksikan tidak dapat dijelaskan apabila kita menggunakan simetri kubik, oleh karena itu, pada paduan ini kita dapat menyebut simetrinya sebagai *pseudocubic*.

Hasil temuan Y.D. Zhao dkk (2004) mengenai stuktur kristal $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ ternyata sedikit berbeda dengan temuan Takashi Ogawa dkk (2005). Takashi Ogawa dkk mengelompokkan distorsi parameter kisi paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ seperti pada gambar 2.8.



Gambar 2.8: Grafik Parameter Kisi γ (= c/a) sebagai fungsi komposisi Bi [Ogawa et.al, 2005]

Dari gambar 2.8 dapat dilihat bahwa pada daerah I ($0 \le x \le 0,3$) memiliki nilai $\gamma = 1,020$ dan menunjukkan struktur kristal *orthorombic*. Untuk komposisi Bi=0,4 yang berada pada daerah II memiliki nilai $\gamma = 1,005$ dan memiliki struktur kristal *pseudocubic* sedangkan pada daerah III ($x \ge 0,5$) memiliki struktur kristal tetragonal dengan nilai $\gamma = 1,014$.

Perubahan parameter kisi dan perubahan struktur kristal bukanlah satusatuny hal menarik yang dapat kita temui pada paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃, beberapa hal menarik lainnya adalah bagaimana sifat elektrik dan magnetik paduan tersebut. Y.D. Zhao dkk menemukan adanya ketergantungan magnetisasi sampel





Data magnetisasi pada gambar 2.9 didapatkan pada *field-cooled* (FC) dan *zero-field-cooled* (ZFC) dibawah medan magnet 100G. Data tersebut menunjukkan bahwa untuk komposisi Bi = 0,2; 0,25; 0,4 dan 0,5 terlihat adanya transisi sifat magnet dari paramagnet menjadi ferromagnet pada temperatur dibawah temperatur kritis (Tc) yaitu 167K, 156K, 96K dan 80K untuk Bi = 0,2; 0,25; 0,4 dan 0,5 secara berurutan. Zhao dkk menemukan fakta bahwa penambahan komposisi Bi menyebabkan penurunan magnetisasi dan temperatur kritisnya (Tc).

Sifat elektrik paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ telah diteliti pula oleh Zhao dkk, mereka menemukan fakta menarik pada paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ dalam keadaan normal (tanpa diberikan medan magnet luar) menunjukkan bahwa penambahan Bi menyebabkan peningkatan resistansi pada semua rentang temperatur. Fenomena



tersebut terekam dalam grafik resistansi terhadap temperatur paduan La_{1-} _x Bi_xMnO_3 pada gambar 2.10.

Gambar 2.10: Grafik Hasil Pengukuran Resistivitas terhadap Temperatur pada Paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ [Y.D. Zhao, et.al, 2004]

Pada gambar 2.10 (a) untuk komposisi Bi = 0,2 terlihat bahwa sampel mengalami transisi dari isolator menjadi bersifat layaknya logam pada temperatur dibawah T_1 = 155K dan kemudian pada temperatur dibawah T_2 = 38K (*cooling measurement*) terlihat bahwa sampel akan kembali bersifat isolator. Sedangkan

pada gambar 2.10(b) adalah pengukuran resistivitas sampel Bi = 0,25 yang mana akan menunjukkan transisi dari isolator menjadi logam dibawah temperatur T_1 = 106K dan akan kembali bersifat isolator dibawah temperatur T_2 = 45K (*cooling measurement*). Pada komposisi Bi \ge 0,4 terlihat bahwa sampel bersifat isolator pada seluruh rentang temperatur, hal ini dapat dilihat pada gambar 2.10 (c) yang dalam hal ini hanya data dari T >120K saja yang ditampilkan.

Penelitian resistivitas paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ yang dilakukan oleh Zhao dkk juga ternyata sejalan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Takashi Ogawa dkk. Sebelumnya Zhao dkk menyatakan bahwa tanpa medan magnet luar semakin banyak substitusi Bi menyebabkan bahan bersifat lebih resistif pada seluruh rentang temperatur, Ogawa dkk juga menemukan hal yang serupa. Hasil pengukuran resistivitas terhadap temperatur yang dilakukan oleh Ogawa dkk dapat dilihat pada gambar 2.11.



Gambar 2.11: Grafik Resistivitas terhadap Temperatur pada Paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ [Ogawa et.al, 2005]

Dari gambar 2.11 terlihat bahwa dengan penambahan Bi membuat resistivitas bahan meningkat pada seluruh rentang temperatur. Selain menghitung resistivitas elektrik material terhadap temperatur, Ogawa dkk juga menghitung bagaimana

magnetisasi bahan dan gaya koersifnya terhadap komposisi Bi seperti terlihat pada gambar 2.12.





Pengukuran sifat magnetik bahan sebagai komposisi Bi pada gambar 2.12 dilakukan pada temperatur 88K. Pengukuran tersebut dimaksudkan untuk mengetahui hubungan antara karakteristik magnetisasi dan efek Jahn Teller. Gambar 2.12 menunjukkan bahwa nilai saturasi magnetisasi maksimum tercapai pada komposisi Bi = 0,2 yang memiliki nilai saturasi magnetisasi 66 emu/g. Saturasi magnetisasi minimum adalah sebesar 24 emu/g pada komposisi Bi mendekati 0,3.

Pengukuran temperatur Tc sebagai fungsi komposisi Bismuth dilakukan Ogawa dkk untuk memeriksa hubungan antara struktur kristal dengan transformasi magnetik paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$. Hasil pengukuran tersebut dapat dilihat pada gambar 2.13.


Gambar 2.13: Grafik Temperatur Currie sebagai Fungsi Komposisi Bi [Ogawa et.al, 2005]

Berdasarkan gambar 2.13, terlihat bahwa pada komposisi x=0,1 T_c mencapai 120K yang mana nilai Temperatur Currie tersebut lebih tinggi daripada pada sampel BiMnO₃ sebesar 103K. Peningkatan nilai komposisi x membuat temperatur Tc menurun dan mencapai nilai minimum sebesar 115K pada komposisi x=0,4. Untuk komposisi x>0,4 terlihat bahwa nilai Tc akan cenderung meningkat seiring dengan peningkatan nilai x. Sedangkan pada saat x berada antara 0,6 dan 0,8 nilai Tc cenderung konstan yaitu sekitar 120K, kemudian apabila komposisi ditingkatkan kembali, maka nilai Tc spesimen akan menurun pada komposisi x > 0,8. Titik kritis magnetik suatu spesimen umumnya berkaitan dengan parameter kisi yang kemudian akan membentuk struktur pita energi sebagai fungsi x. Pada saat komposisi x=0,4 terlihat bahwa sampel tersebut memiliki Tc minimum sehingga struktur kristalnya memiliki kisi kubik yang memiliki simetri lebih tinggi daripada struktur kisi yang lain.

Ogawa dkk menduga bahwa nilai CMR pada paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ memiliki kesamaan dengan paduan $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, oleh karena itu mereka mencoba mengukur efek CMR terhadap komposisi Bi sebagaimana tercantum pada gambar 2.14.





Komposisi Bi [Ogawa et.al, 2005]

Sampel tersebut diukur pada temperatur konstan 88K dengan medan magnet luar yang diaplikasikan terhadap paduan sebesar +3kOe hingga -3kOe dan dengan pemberian arus sumber sebesar 5mA. Pada pengukuran tersebut, rasio MR memiliki nilai maksimum mencapai 400% pada saat komposisi x= 0,2 dan memiliki nilai rasio MR minimum sebesar 50% pada saat komposisi x= 0,4. Hasil pengukuran tersebut menunjukkan bahwa ketergantungan MR terhadap komposisi juga selaras dengan hasil pengukuran yang telah dilakukan sebelumnya mengenai struktur kristal, resistansi elektrik dan transisi magnetisasi bahan.

2.5 Superexchange Interaction

Umumnya fenomena magnetoresistansi pada sampel $R_{1-x}A_xMnO_3$ dapat dijelaskan dengan teori *double exchange interaction* yang melibatkan ion Mn^{+3} dan Mn^{+4} melalui atom oksigen. Namun untuk sampel $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ ini tidak ditemukan adanya Mn^{+4} melainkan Mn^{3+} sesuai bilangan oksidasi unsur-unsurnya adalah $La_{1-x}^{+3}Bi_x^{+3}Mn^{+3}O_3^{-2}$. Superexchange interaction adalah interaksi kuat antara dua kation antiferromagnetik yang dipisahkan oleh anion non-mangetik. Umumnya fenomena ini terjadi antara dua kation Mn^{3+} yang dipisahkan oleh O^{2-} . Ion Mn^{3+} sendiri memiliki elektron valensi $3d^4$ yang memiliki konfigurasi seperti **Universitas Indonesia** gambar 2.7. Orbital d terdegenerasi menjadi dua level energi, level energi yang lebih rendah adalah *triply degenerate orbital* (t_{2g}) dan level energi yang lebih tinggi adalah *doubly degenerate orbital* (e_g).



Dari gambar 2.7 dapat dilihat adanya energi yang memisahkan t_{2g} dan e_g yang diberi simbol Δ_0 (Δ oktahedral). Nilai Δ_0 ini menimbulkan adanya eksitasi dan sifat magnetik material berdasarkan bagaimana susunan elektron-elektron orbital-d yang mengisinya terutama pada d⁴-d⁷.

Untuk memahami interaksi pertukaran pada fenomena *superexchange interaction*, mari kita misalkan kedua ion Mn^{+3} dipisahkan oleh anion O⁻² seperti pada gambar 2.8.



Gambar 2.16: Ilustrasi Fenomena Pertukaran antara Ion Mn³⁺ melalui O²⁻ [Chapman, 2005]

Ion Mn^{3+} yang pertama awalnya memiliki arah spin keatas (*up*), sedangkan anion oksigen meiliki spin antiparalel. Terjadi transmisi informasi spin melalui mediasi Oksigen yang memiliki satu orbital *p* yang terisi penuh, artinya dalam satu orbital tersebut menurut kaidah Hund arah kedua spinnya saling berlawanan (antiparalel), sehingga spin oksigen yang berdekatan dengan Mn^{3+} yang kedua arahnya *down*. Transfer informasi tersebut menyebabkan arah spin ion Mn^{3+} yang kedua menjadi *up*. Berdasarkan skematik tersebut apabila elektron di level energi paling atas pada Mn^{+3} yang pertama akan kesulitan untuk melakukan *hopping* (loncatan) maka karena arah spin Mn^{3+} kedua antiparalel. Hal tersebut membuat sampel secara keseluruhan bersifat antiferromagnetik insulator (Sukirman, 2010).



BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Metode Penelitian

Metodologi penelitian yang dilakukan adalah metode eksperimen. Sebagian besar proses penilitian ini dilakukan di Laboratorium Fisika UI kampus Depok untuk proses preparasi sampel, penggerusan mekanik (*milling*), kompaksi, kalsinasi dan sintering sampel. Untuk proses karakterisasi struktur kristal sampel dilakukan uji dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD) yang terdapat di Laboratorium Pasca Sarjana Ilmu Material UI kampus Salemba, sedangkan karakterisasi sifat magnetoresistansi dengan menggunakan alat *Four Point Probe* (FPP) dilakukan di Laboratorium BATAN Serpong.





Gambar 3.1: Diagram Alir Penelitian

25

3.3 Persiapan Sampel

 $Bahan-bahan\ dasar\ yang\ diperlukan\ untuk\ membuat\ sampel\ La_{1-x}Bi_xMnO_3$ adalah sebagai berikut,

No	Nama	Formula Kimia	Produk	Mr	Kemurnian
1	Lanthanum (III) Oxide	La ₂ O ₃	Merck	325,817	99,5%
2	Bismuth (III) Oxide	Bi ₂ O ₃		465,9578	95%
3	Manganese Carbonate	MnCO ₃	Aldrich	114,946	99,99%

Tabel 3.1 : Bahan Dasar Penelitian

Massa relatif masing-masing atom adalah,

Lanthanum (La)	= 138,910 gr/mol
Bismuth (Bi)	= 208,980 gr/mol
Mangan (Mn)	= 54, 938 gr/mol
Oxygen (O)	= 15,999 gr/mol
Carbon (C)	= 12,011 gr/mol

Pada penelitian ini akan dibuat lima sampel $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ dengan rasio molar x = 0,05; 0,15; 0,2; 0,25 dan 0,35 dengan perhitungan stoikiometri sebagai berikut,

• Untuk x = 0,05

Mr $La_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3 = 245,34852$

Reaksi kimianya adalah,

 $0,47La_2O_{3(s)} + 0,025Bi_2O_{3(s)} + MnCO_{3(s)} \rightarrow La_{0,95}Bi_{0,05}MnO_{3(s)} + CO_{(g)} + 0,24O_{2(g)}$

• Untuk x = 0,15

Mr dari $La_{0,85}Bi_{0,15}MnO_3 = 252,35556$

Reaksi kimianya adalah,

 $0,425La_2O_{3(s)}+0,075Bi_2O_{3(s)}+MnCO_{3(s)}\rightarrow La_{0,85}Bi_{0,15}MnO_{3(s)}+CO_{(g)}+0,25O_{2(g)}$

• Untuk x = 0,2

Mr dari $La_{0,85}Bi_{0,15}MnO_3 = 255,85908$

Reaksi kimianya adalah,

 $0,4La_2O_{3(s)}+0,1$ $Bi_2O_{3(s)}+MnCO_{3(s)} \rightarrow La_{0,8}Bi_{0,2}MnO_{3(s)}+CO_{(g)}+0,25O_{2(g)}$

• Untuk x = 0.25

 $Mr \ dari \ La_{0,85}Bi_{0,15}MnO_3 = 259,3626$

Reaksi kimianya adalah,

 $0,375La_2O_{3(s)} + 0,125Bi_2O_{3(s)} + MnCO_{3(s)} \rightarrow La_{0,75}Bi_{0,25}MnO_{3(s)} + CO_{(g)} + 0,25O_{2(g)}$

 Untuk x = 0,35 Mr dari La_{0,85}Bi_{0,15}MnO₃ = 266,36964 Reaksi kimianya adalah, 0,325La₂O_{3(s)}+ 0,175Bi₂O_{3(s)}+ MnCO_{3(s)}→La_{0,65}Bi_{0,35}MnO_{3(s)}+CO_(g)+0,25O_{2(g)}

Dalam penelitian ini kita akan membuat 15 gram $La_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ $0,47La_2O_{3(s)}+0,025Bi_2O_{3(s)}+MnCO_{3(s)} \rightarrow La_{0,95}Bi_{0,05}MnO_{3(s)}+CO_{2(g)}+0,8O_{2(g)}$ dengan Mr $La_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ adalah 245.34852, maka kita dapat mengitung massa masing-masing bahan dasar yang diperlukan dengan cara sebagai berikut,

Massa La₂O₃ =
$$\frac{0.47}{1} \times \frac{15 \, gram}{Mr \, La_{0.95} Bi_{0.05} MnO_3} \times MrLa_2O_3 \times \frac{1}{Kemurnian}$$

Massa Bi₂O₃ =
$$\frac{0,025}{1} \times \frac{15 \, gram}{Mr \, La_{0.95} Bi_{0.05} MnO_3} \times MrLa_2O_3 \times \frac{1}{Kemurnia}$$

Massa MnCO₃ = $\frac{1}{1} \times \frac{15 \, gram}{Mr \, La_{0.95} Bi_{0.05} MnO_3} \times MrLa_2O_3 \times \frac{1}{Kemurnian}$

Maka hasil perhitungannya adalah

Massa $La_2O_3 = 9.462$ gram

Massa $Bi_2O_3 = 0.712$ gram

Massa $MnCO_3 = 7.027$ gram

Total massa bahan dasar yang dibutuhkan adalah = 17.201 gram

Dapat dilihat dari perhitungan diatas bahwa massa bahan dasar yang dibutuhkan mengalami kelebihan 2,201 gram dari yang diinginkan yaitu 15 gram.

Kita akan melakukan pengecekan darimana massa 2,201 gram ini berasal, besar dugaan bahwa massa tersebut adalah massa CO dan O2 yang terkandung dari bahan dasar yang merupakan senyawa oksida. Berikut ini adalah pembuktiannya, Banyaknya oksigen dan karbon monoksida yang terdapat dalam senyawa oksida bahan dasar:

Massa O dari La₂O₃ =
$$\frac{3 \times ArO}{MrLa_2O_3} \times Massa La_2O_3$$
 yang dibutuhkan

Massa O dari Bi₂O₃ = $\frac{3 \times ArO}{MrBi_2O_3} \times Massa Bi_2O_3$ yang dibutuhkan

Massa CO dari MnCO₃ = $\frac{(ArC + ArO)}{MrMnCO_3} \times Massa MnCO_3$ yang dibutuhkan

Massa O2 dari MnCO3 = $\frac{2 \times ArO}{MrMnCO_3} \times Massa MnCO_3$ yang dibutuhkan

Tabel 3.2 : I	Banyaknya	Oksigen d	lan Karbon	dalam	Bahan	Dasai
---------------	-----------	-----------	------------	-------	-------	-------

dasar	
O dalam La ₂ O ₃	1,394 gram
O dalam Bi ₂ O ₃	0,073 gram
CO dalam MnCO ₃	1,712 gram
O ₂ dalam MnCO ₃	1,956 gram
Total	5,135 gram

Sedangkan dalam paduan La0,95Bi0,05MnO3 jumlah oksigen yang dibutuhkan adalah,

Massa O dalam La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ = $\frac{3 \times ArO}{Mr \operatorname{La}_{0,95} \operatorname{Bi}_{0,05} \operatorname{MnO}_{3}} \times 15 gram$

= 2.934 gram

Selisih jumlah oksigen dan karbon dalam bahan dasar dengan massa oksigen yang dibutuhkan, merupakan kelebihan oksigen dan karbon dari bahan dasarnya, yaitu sebesar,

Kelebihan oksigen dan karbon dari bahan dasar = (5,135 - 2,934) gram

= 2,201 gram

Dari perhitungan diatas dapat dibuktikan bahwa memang kelebihan 2,20153 gram adalah kelebihan oksigen dan karbon yang terkandung dalam senyawa bahan dasarnya.

Dengan cara yang sama, maka kita dapat mengitung komposisi bahan dasar yang dibutuhkan untuk membuat paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ seperti berikut,

Deduen	Massa bahan dasar (gram)						
Paduali	La ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃		MnCO ₃	Total			
La0,95Bi0,05MnO3	9,462	0,712	7,027	17,201			
La _{0,85} Bi _{0,15} MnO ₃	8,231	2,077	6,832	17,140			
La _{0,80} Bi _{0,20} MnO ₃	7,640	2,732	6,739	17,111			
La _{0,75} Bi _{0,25} MnO ₃	7,066	3,368	6,648	17,082			
La _{0,65} Bi _{0,35} MnO ₃	5,963	4,592	6,473	17,028			

Tabel 3.3 : Total Massa Bahan Dasar

3.4 Penggerusan mekanik (milling)

Proses penggerusan mekanik dilakukan dengan menggunakan alat *Planetary Ball Mill* yang terdiri dari 4 buah vial produksi Intel System. Dalam penggerusan ini perbandingan massa bola besi dengan massa serbuk adalah 10:1. Proses penggerusan mekanik ini dilakukan selama 16 jam, selama proses tersebut mesin milling diatur untuk berputar selama 30 menit dan istirahat selama 5 menit.



Gambar 3.2: Alat Planetary Ball Mill

Proses penggerusan mekanik ini dimaksudkan untuk mengecilkan ukuran butir dan agar bahan-bahan dasar dapat menyatu membentuk fasa yang baru.

Pembentukan fasa yang baru itu dapat dilihat apabila kita melakukan XRD terhadap sampel yang telah digerus secara mekanik. Kekurangan dari proses penggerusan mekanik dengan alat planetary ball mill ini adalah munculnya impuritas-impuritas yang berasal dari kontak sampel dengan vial dan bola-bola yang terbuat dari besi karbon. Kekurangan tersebut diharapkan dapat teratasi dengan melakukan proses kalsinasi sampel, namun sebelumnya sampel bubuk terlebih dahulu dipadatkan.



Gambar 3.3: Alat Pencetak Pellet dan Sampel yang Telah Dipadatkan

Sampel dipadatkan (*compaction*) menjadi *pellet* dengan alat pencetak *pellet* dengan diameter *dice* 2,5 cm dan 1 cm, ketebalannya disesuaikan dengan kebutuhan. Sampel $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ ditekan hingga 10 ton dan ditahan selama 4 menit agar *pellet* yang dihasilkan benar-benar padat.

3.5 Kalsinasi

Proses kalsinasi adalah proses pemanasan sampel untung menghilangkan impuritas pada sampel, seperti oksigen dan karbon. Proses ini dilakukan bukan untuk menumbuhkan kristal pada sampel-sampel tersebut, melainkan untuk memanaskan sampel agar impuritas-impuritas yang tidak diinginkan dapat menguap. Alat yang digunakan adalah alat furnace Vulcan 3-550 yang memiliki kemampuan memanaskan hingga suhu 950°C.



Gambar 3.4: (a) Alat Furnace untuk Proses Kalsinasi (b) Kurva Heat Rate Proses Kalsinasi

Pada penelitian ini, sampel yang telah dipadatkan menjadi *pellet* kemudian dikalsinasi dengan kenaikan suhu 7°C/menit hingga mencapai suhu 800°C kemudian suhu tersebut dipertahankan selama 4 jam. Pemilihan *heat rate* tersebut dipilih berdasarkan tinjauan literatur dan memperhitungkan titik lebur dan titik uap dari bahan dasar yang digunakan.

3.6 Sintering

Sintering adalah proses dimana serbuk yang telah dipadatkan beruba menjadi keramik yang kuat dan padat melalui proses pemanasan dibawah titik leburnya (Barsoum, 2003). Berbeda dengan proses kalsinasi sebelumnya, pada proses ini telah terjadi pembentukan dan pertumbuhan kristal. Pada penelitian ini, sampel bulk yang telah dikalsinasi akan disinter dengan menggunakan alat Thermolyne 46100 yang spesifikasinya mampu memanaskan sampel hingga suhu 1300°C.



Gambar 3.5: (a) Alat Furnace untuk Proses Sintering (b) Kurva Heat Rate Proses Sintering

Proses sintering sampel $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ dipanaskan hingga mencapai temperatur 1000°C selama 2 jam, kemudian pada suhu tersebut dilakukan penahanan selama 10 jam dan kemudian diturunkan kembali suhunya mencapai suhu ruang secara gradual, proses ini dapat dilihat dari gambar 3.5 (b).

3.7 Karakterisasi X-Ray Diffractometer (XRD)

Alat X-Ray Diffractometer (XRD) digunakan untuk mengetahui struktur kristal dan fasa sampel. Alat XRD yang digunakan adalah Philips series yang terdapat di Laboratorium XRD Pasca Sarjana Ilmu Material Universitas Indonesia kampus Salemba.



Gambar 3.6: Alat XRD

Pengukuran pola difraksi dilakukan dengan menggunakan berkas sinar-X yang berasal dari tube anode Cobalt (Co) yang memiliki panjang gelombang 1,78896 Å , mode pengukuran adalah continuous-scan dengan stepsize 0,02°. Sampel yang diukur berupa sampel bulk dengan diameter 2,5 cm, selain itu dilakukan juga uji XRD sampel serbuk untuk mengetahui homogenitas sampel. Setelah mendapatkan kurva pola difraksi, kita dapat mengetahui apakah sampel La_{1-x}Bi_xMnO₃ telah membentuk fasa baru dengan cara mengamati puncak-puncak yang muncul apakah berasal dari peak bahan dasarnya. Setelah mengetahui sampel membentuk fasa baru, kemudian dilakukan pengolahan data dengan menggunakan software GSAS untuk mengetahui parameter kisi dan struktur sampel.

3.8 Karakterisasi Four Point Probe (FPP)

Karakterisasi *Four Point Probe* dilakukan untuk mengukur nilai resistivitas bahan dengan pengaruh medan magnet eksternal. Sampel yang diuji adalah sampel bulk dengan diameter 1 cm.



Gambar 3.7: Skema konfigurasi alat *Four Point Probe* [telah diolah kembali]

Alat *Four Point Probe terdiri* dari 4 kabel keluaran dimana ada pemberian arus melalui dua probe terluar dan kemudian mengukur tegangan melalui *probe* bagian dalam sehingga kita dapat mengukur resistivitas sampel.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Karakterisasi XRD

Paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ dibuat dari bahan dasar oksida La₂O₃, Bi₂O₃ dan MnCO₃. Langkah pertama penulis harus mengetahui bagaimana fasa bahan dasar tersebut dengan melakukan karakterisasi menggunakan XRD. Gambar 4.1 adalah kurva XRD ketiga bahan dasar yang digunakan untuk membuat paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃.



Gambar 4.1: Kurva XRD Bahan Dasar Oksida

Profil ketiga bahan dasar pada gambar 4.1 kemudian dicocokkan dengan referensi dari database *International Center for Diffraction Data* (ICDD). Ketiga bahan dasar tersebut memiliki kemiripan pola difraksi dengan yang ada pada database ICDD, hal tersebut dapat dilihat pada tabel 4.1. Pencocokan kurva XRD

bahan dasar ini dilakukan dengan bantuan software Match! Crystal Impact versi 1.10.

No	Bahan	No. ICDD	Sistem Kristal	Parameter Kisi
1	La ₂ O ₃	96-200-2287	Heksagonal	a=3.9373 Å c=6.1299 Å
2	Bi ₂ O ₃	96-101-0314	Kubik	a=10.0800 Å
3	MnCO ₃	96-900-7691	R -3 c (167)	a=4.7730 Å

Tabel 4.1: Pencocokan Kurva XRD Bahan Dasar dengan Data dari ICDD

Karena masih terdapat kecocokan pola difraksi, maka ketiga bahan dasar tersebut masih layak untuk dijadikan sebagai bahan dasar untuk penelitian kali ini. Bahan-bahan dasar tersebut memiliki karakteristik sebagaimana dicantumkan pada tabel 4.2

No	Dahan	Massa Molar	Densitas	Titik Leleh	Titik Uap
INO	Danan	(gr/mol)	(gr/cm ³)	(°C)	(°C)
1	La ₂ O ₃	325, 809	6,51	2310 °C	4200 °C
2	Bi ₂ O ₃	465, 959	8,90	817 °C	1890 °C
3	MnCO ₃	114, 947	3,70	350 °C	333,6 °C

Tabel 4.2: Karakteristik Bahan Dasar

Peneliti melakukan pembuatan paduan dengan variasi komposisi Bi 0,05; 0,15; 0,2; 0,25 dan 0,35. Variasi pemanasan dilakukan bukan terhadap temperatur, melainkan terhadap lama penahanan panas. Uji XRD yang pertama dilakukan terhadap sampel *bulk* berdiameter ± 2 cm yang telah disinter pada suhu 1000°C selama 10 Jam. Gambar 4.2 menunjukkan kurva difraksi kelima paduan yang mendapat perilaku panas seperti yang telah disebutkan sebelumnya.



Gambar 4.2: Kurva Difraksi La_{1-x}Bi_xMnO₃ (Bulk) yang Disinter 10 Jam

Dari gambar 2.4 tersebut dapat dilihat adanya kesamaan pola-pola puncak difraksi untuk setiap komposisi. Kesamaan pola puncak difraksi ini juga telah penulis bandingkan dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Y.D Zhao et al (2004). Namun demikian untuk komposisi Bi= 0,35 terlihat adanya beberapa puncak asing yang kemudian diduga sebagai cacat atau impuritas, oleh karena itu peneliti mencoba untuk melakukan pemanasan kembali terhadap bahan tersebut dengan tujuan untuk menghilangkan impuritas.

Penambahan lama penahanan selama proses *sintering* telah dilakukan pada sampel *bulk* $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ untuk menghilangkan puncak asing pada kurva Bi= 0,35 yang hanya dipanaskan selama 10 jam. Gambar 4.3 menunjukkan kurva difraksi paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ yang telah dipanaskan selama 20 Jam.



Gambar 4.3: Kurva Difraksi Bulk La_{1-x}Bi_xMnO₃ yang Disinter 20 Jam

Dapat dilihat dari gambar 4.3 bahwa terdapat kesesuaian pola difraksi antara satu dengan yang lainnya. Pada komposisi Bi= 0,05 terlihat sedikit puncak asing pada sudut 30°-37°. Puncak asing pada paduan Bi 0,05 tersebut tidak ditemui pada sampel yang sama namun dipanaskan pada suhu 1000°C selama 10 jam, seperti pada gambar 4.2 dan juga sampel serbuk yang telah dipanaska selama 10 jam seperti pada gambar 4.4. Puncak-puncak asing tersebut diduga bukanlah impuritas, melainkan sampel mengalami retakan akibat preparasi yang kurang baik.

Paduan Bi 0,15; 0,2 dan 0,25 terlihat bahwa puncak-puncak yang muncul berada pada sudut yang sama dan tidak terlihat puncak-puncak aneh dari ketiga kurva tersebut. Namun demikian pada ketiga paduan tersebut dapat dilihat bahwa adanya beberapa kurva yang menurun intensitasnya seiring dengan penambahan *doping* Bi, dan ada juga puncak yang meningkat seiring dengan penambahan Bi. Pola difraksi yang cukup berbeda dari trend adalah untuk paduan dengan *doping* Bi 0,35. Terlihat bahwa pada x= 0,35 banyak terdapat puncak-puncak yang

hampir sama intensitasnya dengan *background*, hal ini menyebabkan agak sulit untuk mengidentifikasi puncak-puncak difraksinya. Tujuan awal pemanasan selama 20 jam untuk menghilangkan puncak asing tersebut masih belum dapat dipenuhi, oleh karena itu, besar dugaan sampel tersebut mengalami retakan akibat proses pemadatan yang kurang baik atau bisa juga dikarenakan *properties* bahan tersebut.

Untuk mengetahui homogenitas sampel yang telah kita buat, maka kita juga harus melihat bagaimana 2 sampel *bulk* yang mengalami perlakuan panas yg berbeda dan 1 sampel serbuk memiliki kesamaan pola difraksinya. Gambar 4.4 adalah gambar kurva gabungan variasi lama sinter sampel *bulk* dan serbuk paduan $La_{0.95}Bi_{0.05}MnO_{3.}$



Gambar 4.4: Kurva XRD La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ dengan Beberapa Perlakuan

Dari gambar 4.4 dapat dilihat bahwa untuk ketiga sampel La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ dengan perlakuan lama *sintering* yang berbeda menunjukkan pola difraksi yang sama satu sama lainnya. Intensitas *background* yang berbeda untuk\ sampel serbuk yang disinter 10 jam menunjukkan bahwa memang sampel uji XRD serbuk yang disiapkan diatas preparat sangat tipis sehingga intensitas yang terbaca lebih kecil dari sampel *bulk*. Gambar 4.4 mengindikasikan bahwa sampel La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ yang kita buat telah homogen. Hasil yang sama juga ditemui

pada paduan $La_{0,85}Bi_{0,15}MnO_3$ dan $La_{0,8}Bi_{0,2}MnO_3$, jadi secara umum paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ yang peneliti buat telah homogen.

4.1.1 Karakterisasi XRD Paduan La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃

Paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ telah dibuat dengan variasi x= 0,05; 0,15; 0,20; 0,25 dan 0,35 dengan metode *solid state reaction*. Kelima variasi komposisi tersebut kemudian diuji dengan *X-Ray Difractometer* (XRD) untuk mengetahui apakah kelima paduan tersebut telah membentuk fasa baru atau belum. Untuk mengetahuinya, kita perlu membandingkan pola difraksi paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ dengan pola difraksi bahan dasarnya.



Gambar 4.5: Kurva Difraksi Paduan La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ dan Bahan Dasarnya

Gambar 4.2 menunjukkan pola difraksi paduan $La_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ dan bahan dasarnya. Setelah dilakukan pencocokkan terhadap bahan dasarnya dapat dilihat bahwa sampel $La_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ tidak memiliki puncak yang sama seperti bahan penyusunnya. Adapun puncak-puncak asing yang terdapat pada sudut 30°-

37° diduga dikarenakan adanya retakan akibat preparasi yang kurang baik, hal ini dikarenakan puncak-puncak tersebut sama sekali tidak muncul pada sudut yang sama pada paduan La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ yang dipanaskan selama 10 jam.

Langkah pengolahan data XRD selanjutnya adalah *refinement* dengan bantuan perangkat lunak *General Structure Analysis System* (GSAS) untuk mengetahui parameter kisi dan struktur paduan. Sampel yang diuji magnetoresistansinya adalah sampel *bulk* yang dipanaskan selama 20 Jam, oleh karena itu, sampel yang akan kita olah datanya dengan GSAS adalah sampel *bulk* yang dipanaskan selama 20 jam. Hasil *refinement* paduan La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ dengan metode rietvield (GSAS) ditunjukkan seperti gambar 4.6.



Gambar 4.6: Hasil Refinement Pola Difraksi Sinar-X Paduan La0,95Bi0,05MnO3

Pada gambar 4.6 garis yang berwarna merah adalah pola difraksi hasil observasi, sedangkan garis yang berwarna hijau adalah pola difraksi hasil kalkulasi dengan GSAS. Garis yang berwarna ungu adalah garis yang menunjukkan selisih hasil hasil observasi dengan selisih hasil kalkulasi. Semakin datar garis selisih ini, maka profil baru hasil *refinement* telah terfitting dengan baik dengan profil hasil kalkulasi.

Data parameter kisi dan nilai *chi squared*d (χ^2) hasil *refinement* GSAS dapat dilihat pada tabel 4.3 dan tabel 4.4.

Tabel 4.3: Parameter Kisi La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ Hasil *Refinement* dengan Program GSAS

Parameter Kisi								
	$La_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$							
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)			
7,80	5,54	5,49	90	90	90			

Tabel 4.4: Posisi Atom La0,95Bi0,05MnO3 Hasil Refinement

Unsur	Faktor Hunian	Posisi Atom			Chi squared	Fitted
	Atom	X	У	Z	(χ ²)	wRp Rp
La	0,95	0,250	0,502	0,000		
Mn	1,00	-0,000	0,000	0,000		
0	1,00	0,250	0,000	0,000	1,703	0,0631 0.0486
0	1,00	0,000	0,205	0,294		
Bi	0,05	0,250	0,502	0,000		

Dari data diatas dapat dilihat bahwa paduan memiliki sistem kristal *orthorombic*, dan memiliki struktur kristal *perovskite*. Kita dapat melihat ilustrasi *perovskite* hasil *refinement* seperti pada gambar 4.7

Universitas Indonesia

41



Gambar 4.7: Ilustrasi Struktur Kristal berdasarkan Hasil Refinement

Dapat dilihat bahwa pada paduan La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ pada gambar 4.7 memiliki struktur kristal *perovskite* yang direpresentasikan oleh garis putus-putus. Atom Mn dan O membentuk oktahedra yang mana Mn berada dipusat oktahedra, sedangkan atom La yang di*doping* sebagian oleh Bi berada pada sudut-sudut kisi kubiknya.

Hasil *refinement* ini nilai *chi squared* (χ^2) adalah 1,703 yang mana nilai tersebut dapat dikatakan cukup baik, hal ini juga didukung oleh hasil liveplot yang menyatakan garis selisih parameter kisi observasi dan kalkulasi hampir datar.

4.1.2 Karakterisasi XRD Paduan La_{0,85}Bi_{0,15}MnO₃

Gambar 4.8 menunjukkan kura diffraksi paduan $La_{0,85}Bi_{0,15}MnO_3$ yang puncak-puncaknya kembali kita bandingkan terhadap bahan dasarnya untuk mengetahui apakah paduan tersebut telah membentuk fasa yang baru atau belum.



Gambar 4.8: Kurva Difraksi Paduan La_{0,85}Bi_{0,15}MnO₃ dan Bahan Dasarnya

Dari gambar 4.8 dapat dilihat bahwa sampel La_{0,85}Bi_{0,15}MnO₃ tidak terdapat fasa yang berasal dari bahan dasarnya. Paduan ini memiliki kurva yang lebih baik jika dibandingkan dengan paduan dengan *doping* Bi 0,05 (lihat gambar 4.5), karena tidak terdapat puncak-puncak asing seperti yang terdapat pada *doping* Bi 0,05.

Hasil *refinement* parameter kisi dapat dilihat pada gambar 4.9 yang mana dari kurva tersebut dapat dilihat hasil kalkulasi mendekati dengan hasil observasi. Hal tersebut diindikasikan oleh garis selisih yang cukup datar.



Gambar 4.9: Kurva Refinement Pola Difraksi Sinar-X Paduan La_{0.85}Bi_{0.15}MnO₃

. Data parameter kisi dan nilai *chi squared* (χ^2) hasil *refinement* GSAS dapat dilihat pada Tabel 4.5 dan Tabel 4.6 seperti berikut,

Tabel 4.5: Parameter Kisi La _{0,85} Bi _{0,15} MnO ₃ Hasil <i>Refinement</i> dengan Program								
	GSAS cd							
	Parameter Kisi							
		La _{0,85} Bi ₀	_{0,15} MnO ₃					
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)			
7,77	5,52	5,47	90,0	90	90,0			

Tabel 4.6: Posisi Atom	La _{0.85} Bi _{0.15} MnO ₃ Ha	sil Refinement
------------------------	---	----------------

Unsur	Faktor Hunian	Posisi Atom			Chi squared	Fi	tted
	Atom	Х	У	Z	(χ^2)	wRp	Rp
La	0,85	0,250	0,502	0,000			
Mn	1,00	0,000	0,000	0,000			
0	1,00	0,250	0,000	0,000	1,316	0,0423	0.0336
0	1,00	0,000	0,205	0,294			
Bi	0,15	0,250	0,502	0,000			

Dari tabel diatas dapat diketahuoi bahwa sistem kristal dan struktur kristal paduan La_{0,85}Bi_{0,15}MnO₃ sama seperti paduan sebelumnya yaitu *orthorombic perovskite*. Susunan atom juga kurang lebih sama seperti pada ilustrasi gambar 4.7, yang membedakan hanyalah nilai parameter kisi a,b dan c yang sedikit berubah.

4.1.3 Karakterisasi XRD Paduan La_{0,8}Bi_{0,2}MnO₃

Gambar 4.10 menunjukkan kura diffraksi paduan La_{0,8}Bi_{0,2}MnO₃ yang puncak-puncaknya dibandingkan terhadap bahan dasarnya untuk mengetahui apakah paduan tersebut telah membentuk fasa yang baru atau belum.



Gambar 4.10: Kurva Difraksi La_{0,8}Bi_{0,2}MnO₃ dan Bahan Dasarnya

Gambar 4.10 menunjukkan pola yang cukup sama dengan pola difraksi paduan sebelumnya yaitu La_{0,85}Bi_{0,15}MnO₃, fasa baru telah terbentuk. Hasil *refinement* kurva difraksi dapat dilihat pada gambar 4.11.



Gambar 4.11: Kurva Refinement Pola Difraksi Sinar-X Paduan La_{0,8}Bi_{0,2}MnO₃

Tabel 4.7: Parameter Kisi La_{0,8}Bi_{0,2}MnO₃ Hasil Refinement dengan

Program GSAS								
	1110	Parame	ter Kisi					
$La_{0,8}Bi_{0,2}MnO_3$								
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)			
7,79	5,51	5,47	90	90	90			

Kurva *refinement* memperlihatkan fitting yang sangat baik antara hasil kalkulasi dengan hasil observasi. Adapun sistem maupun struktur kristal dari paduan ini tidak berbeda dengan paduan-paduan sebelumnya.

Unsur	Faktor Hunian	Ро	osisi Atom		Chi squared	Fit	Fitted	
	Atom	Х	У	Z	(χ^2)	wRp	Rp	
La	0,8	0,250	0,502	0,000				
Mn	1,00	0,000	0,000	0,000				
0	1,00	0,250	0,000	0,000	1,537	0,0502	0.0380	
0	1,00	0,000	0,205	0,294				
Bi	0,2	0,250	0,502	0,000				

Tabel 4.8: Posisi Atom La_{0,8}Bi_{0,2}MnO₃O₃ Hasil Refinement

4.1.4 Karakterisasi XRD Paduan La0,75Bi0,25MnO3

Gambar 4.12 menunjukkan kura diffraksi paduan La_{0,75}Bi_{0,25}MnO₃ yang puncak-puncaknya dibandingkan terhadap bahan dasarnya untuk mengetahui apakah paduan tersebut telah membentuk fasa yang baru atau belum.



Gambar 4.12: Kurva Difraksi La_{0,75}Bi_{0,25}MnO₃ dan Bahan Dasarnya

Paduan La_{0,75}Bi_{0,25}MnO₃ memiliki karakteristik pola difaksi yang hampir sama dengan paduan La_{0,8}Bi_{0,2}MnO₃ dan La_{0,85}Bi_{0,15}MnO₃. Secara umum dapat dikatakan bahwa ketiga paduan tersebut telah membentuk fasa baru dan puncakpuncaknya tidak berasal dari puncak bahan dasarnya. Hasil *refinement* dengan Universitas Indonesia



Gambar 4.13: Kurva Refinement Pola Difraksi Sinar-X Paduan La0,75Bi0,25MnO3

		05	110							
10	Parameter Kisi									
	$La_{0,75}Bi_{0,25}MnO_3$									
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)					
7,78	5,54	5,46	-90	90	90					

Tabel 4.9: Parameter Kisi La_{0,75}Bi_{0,25}MnO₃ Hasil *Refinement* dengan Program GSAS

Parameter kisi yang didapatkan dari hasil refinement dapat dilihat pada tabel 4.9, sedangkan tabel 4.10 menunjukkan data posisi atom, dan faktor chi squared hasil refinement. Baik struktur maupun sistem kristal pada paduan ini masih sama seperti paduan-paduan sebelumnya.

Unsur	Faktor Hunian	Posisi Atom			Chi squared	tted	
	Atom	Х	У	Z	(χ^2)	wRp	Rp
La	0,75	0,250	0,502	0,000			
Mn	1,00	0,000	0,000	0,000			
0	1,00	0,250	0,000	0,000	1,380	0,0441	0.0348
0	1,00	0,000	0,205	0,294			
Bi	0,25	0,250	0,502	0,000			

Tabel 4.10: Posisi Atom La0,75Bi0,25MnO3 Hasil Refinement

4.1.5 Karakterisasi XRD Paduan La0,65Bi0,35MnO3

Gambar 4.12 menunjukkan kura diffraksi paduan La_{0,65}Bi_{0,35}MnO₃ yang puncak-puncaknya dibandingkan terhadap bahan dasarnya untuk mengetahui apakah paduan tersebut telah membentuk fasa yang baru atau belum





Pola difraksi paduan La_{0,65}Bi_{0,35}MnO₃ memiliki tingkat *noise* yang cukup tinggi. Pengukuran sampel *Bulk* yang dipanaskan baik selama 10 jam maupun 20 jam menunjukkan pola difraksi yang sama. Diduga sampel ini mengalami banyak retakan atau *crack* akibat preparasi yang kurang baik pada saat melakukan pemadatan. Hal tersebut juga didukung oleh hasil *refinement* yang kurang baik. Gambar 4.15 menunjukkan kurva refinemet yang mana garis selisih antara kalkulasi dengan observasi tidak datar.



Gambar 4.15: Kurva Refinement Pola Difraksi Sinar-X Paduan La0,65Bi0,35MnO3

Meskipun sampel ini memiliki banyak sekali pola difraksi yang asing dan tingkat noise yang tinggi, namun demikian hasil pengolahan *refinement* dengan menggunakan GSAS menunjukkan bahwa struktur dan sistem kristal paduan ini tidak berbeda dengan paduan-paduan yang lain. Paduan La_{0,65}Bi_{0,35}MnO₃ masih memiliki sistem *orthorombic* dengan struktur *perovskite* seperti yang digambarkan pada gambar 4.7. Tabel 4.11 dan 4.12 menyatakan parameter kisi dan posisi atom serta nilai χ^2 hasil *refinement*.

Tabel 4.11: Parameter Kisi La_{0,65}Bi_{0,35}MnO₃ Hasil *Refinement* dengan Program

Parameter Kisi								
	$La_{0,65}Bi_{0,35}MnO_3$							
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)			
7,75	5,48	5,48	90	90	90			

GSAS

Tabel 4.12: Posisi Atom La0,65Bi0,35MnO3 Hasil Refinement

Unsur	Faktor Hunian	Posisi Atom			Chi squared Fitted	
	Atom	Х	у	Z	(χ^2)	wRp Rp
La	0,65	0,250	0,502	0,000		
Mn	1,00	0,000	0,000	0,000		
0	1,00	0,250	0,000	0,000	1,473	0,0507 0.0393
0	1,00	0,000	0,205	0,294		
Bi	0,35	0,250	0,502	0,000		

Secara keseluruhan, paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ telah membentuk fasa baru, meskipun untuk paduan dengan komposisi Bi 0,35 masih diketahui adanya puncak-puncak difraksi asing yang berasal dari bahan dasarnya, meskipun persentase intensitasnya kecil dan intensitasnya hampir sama dengan *background*, hal itu mungkin mengindikasikan bahwa Bi tidak sepenuhnya mensubstitusi La, hal tersebut sejalan dengan penelitian Y.D. Zhao et al, yang menyebutkan bahwa Bi tidak dapat mensubstitusi La sepenuhnya pada kondisi biasa meskipun memiliki jari-jari ion yang hampir sama (Zhao et al, 2004). T.Atou et al pada penelitiannya mengenai BiMnO₃ menyebutkan bahwa BiMnO₃ hanya dapat disintesis pada keadaan tekanan tinggi (Atou et.al., 1999).

Penulis mencoba untuk meringkas hasil pengolahan data XRD dengan bantuan GSAS pada tabel 4.13.

Paduan	χ²	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume Unit Cell	Densitas Teoritik
La _{0,95} Bi _{0,05} MnO ₃	1,703	7,80	5,54	5,49	237,3 Å ³	6,869 gr/cm ³
La0,85Bi0,15MnO3	1,316	7,77	5,52	5,47	234,8 Å ³	7.14 gr/cm ³
La _{0,8} Bi _{0,2} MnO ₃	1,537	7,79	5,51	5,47	234,7 Å ³	7,24 gr/cm ³
La _{0,75} Bi _{0,25} MnO ₃	1,380	7,78	5,54	5,46	235,7 Å ³	7.31 gr/cm ³
La _{0,65} Bi _{0,35} MnO ₃	1,473	7,75	5,48	5,48	232,3 Å ³	8,216 gr/cm ³

Tabel 4.13: Ringkasan Hail Pengolahan Data XRD menggunakan GSAS

Berdasarkan tabel diatas penulis mencoba untuk menyelidiki bagaimana perubahan parameter kisi terhadap komposisi Bi, oleh karena itu penulis mencoba untuk membuat grafiknya pada gambar 4.16.



Gambar 4.16: Grafik Parameter Kisi terhadap Komposisi Bi

Dari gambar 4.16 terlihat bahwa secara umum penambahan komposisi Bi tidak menyebabkan perubahan parameter kisi yang signifikan. Penambahan komposisi Bi hingga Bi= 0,35 tidak menyebabkan perubahan struktur kristal *perovskite orthorombic*. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Ogawa et al (2005) dan Y.D. Zhao et al (2004) yang menyatakan bahwa pada komposisi $x \le 0,3$ struktur kristal paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ adalah *perovskite orthorombic*. Apabila penulis lihat lebih detail sebenarnya terjadi trend penurunan nilai parameter kisi terhadap penambahan komposisi Bi. Penurunan parameter kisi ini yang menyebabkan nantinya nilai volume *unit cell* cenderung menurun seiring dengan penambahan Bi ke dalam paduan.

4.2 Hasil Karakterisasi Magnetoresistansi dengan Four Point Probe

4.2.1 Pengaruh Komposisi Bi terhadap Resistansi

Pengukuran Magnetoresistansi dilakukan di Laboratorium BATAN. Sampel yang diuji terdiri dari 5 sampel yakni Bi 0,05; 0,15; 0,2; 0,25 dan 0,35. Gambar 4.17 menunjukkan grafik resistansi terhadap medan magnet luar.



Gambar 4.17: Kurva Resistansi terhadap Medan Magnet Eksternal

Dari data diatas penulis mencoba untuk mengolah data lebih lanjut untuk mengetahui bagaimana pengaruh komposisi Bi terhadap resistansi paduan La₁₋ _xBi_xMnO₃ pada gambar 2.18.



Gambar 4.18: Grafik Pengaruh Komposisi Bi terhadap Resistansi

Dari gambar 4.18 kita dapat melihat bahwa penambahan komposisi meningkatkan nilai resistansi bahan. Peningkatan ini tidak terlalu signifikan untuk komposisi Bi 0,05; 0,15 dan 0,2. Namun demikian untuk komposisi 0,25 dan 0,3 terlihat kenaikan resistansi yang sangat tinggi, hal ini kemungkinan besar diakibatkan oleh semakin besar penambahan Bi maka kemungkinan perjalanan elektron (arus) mengalami hambatan yang berasal dari susunan atom bahan.

Penulis mencoba untuk mengetahui volume *unit cell* dan densitas teoritik dari paduan untuk menyelidiki bagaimana pengaruh substitusi Bi terhadap resistansi jika dikaitkan dengan kedua hal tersebut.



Gambar 4.19: Grafik Volume Unit Cell dan Densitas Teoritis terhadap Komposisi Bi

Dai gambar 4.19 penulis melihat adanya kecenderungan volume menurun sedangkan densitas meningkat seiring dengan penambahan komposisi Bi. Penurunan nilai volume *unit cell* paduan diakibatkan karena substitusi atom Bi yang mana jika dilihat dari tabel periodik, jari-jari atom Bi lebih kecil dari atom La, yaitu 156pm sedangkan La 187pm. Semakin banyak atom La disubstitusi oleh atom Bi yang jari-jari atomnya lebih kecil, maka volume unit cell juga akan berkurang, namun demikian meskipun jari-jari atom Bi lebih kecil dari La, jumlah elektron Bi lebih banyak daripada La. Jumlah elektron Bi yang lebih banyak daripada La. Jumlah elektron Bi yang lebih banyak dari ta menyebabkan kerapatan (densitas) meningkat. Meningkatnya densitas menyebabkan jarak antar molekul akan semakin dekat satu sama lainnya. Hal tersebut menyebabkan jarak bebas rata-rata (*mean free path*) akan semakin berkurang, akibatnya apabila material diberikan arus, elektron dari arus tersebut akan bertumbukan dengan atom-atom yang terdapat pada material, sehingga transfer elektron akan terhambat dan menyebabkan resistansi meningkat.

4.2.2 Pengaruh Komposisi Bi terhadap Rasio Magnetoresistansi

Setelah mengetahui bahwa penambahan Bi menyebabkan meningkatnya resistansi, dengan pengukuran menggunakan *Four Point Probe*, kita dapat mengetahui bahwa pemberian medan magnet eksternal menyebabkan perubahan resistansi. Pada gambar 4.17 dan gambar 4.18 terlihat bahwa untuk komposisi Bi 0,05 dan 0,15 penambahan medan magnet eksternal dapat menurunkan resistansi. Sedangkan pada Bi 0,2 peningkatan medan magnet luar tidak begitu berpengaruh pada resistansinya, berbeda dengan komposisi Bi 0,25 dan Bi 0,35 pemberian medan magnet eksternal justru memicu resistansi semakin meningkat.

Dari data perubahan resistansi pada kelima paduan tersebut maka kita dapat mengolah besarnya rasio magnetoresistansi (MR) dari bahan dengan menggunakan persamaan 2.1. Kurva rasio magnetoresistansi (MR) sampel dapat dilihat pada gambar 4.20a – 4.20e.



Gambar 4.20a: Kurva Magnetoresistansi La0,95Bi0,05MnO3


Gambar 4.20b: Kurva Magnetoresistansi La_{0,85}Bi_{0,15}MnO₃



Gambar 4.20c: Kurva Magnetoresistansi La_{0,b}Bi_{0,2}MnO₃





Gambar 4.20d: Kurva Magnetoresistansi La_{0,75}Bi_{0,25}MnO₃

Gambar 4.20e: Kurva Magnetoresistansi La_{0,65}Bi_{0,35}MnO₃

dapat diketahui bahwa paduan gambar 4.20a dan 4.20b Dari dan La_{0.85}Bi_{0.15}MnO₃ La_{0.95}Bi_{0.05}MnO₃ memiliki karakteristik Negative Magnetoresistance (NMR) yang mana dengan adanya medan magnet luar menyebabkan resistansinya menurun. Untuk paduan La0,95Bi0,05MnO3 rasio magnetoresistansinya mencapai 1,7% dan paduan La_{0.85}Bi_{0.15}MnO₃ mencapai 0,2%. Sedangkan pada gambar 4.20c, paduan La_{0.8}Bi_{0.2}MnO₃ cenderung memiliki rasio 0%, artinya medan magnet luar tidak memberikan kontribusi yang signifikan terhadap resistansinya. Fenomena Positive Magnetoresistance (PMR) dapat diamati pada gambar 4.20d dan 4.20e, kurya MR memiliki pola yang terbalik nilainya daripada gambar 4.20a dan 4.20b. Kurva PMR tersebut mengindikasikan adanya peningkatan resistansi seiring dengan penambahan medan magnet luar. Paduan La_{0,75}Bi_{0,25}MnO₃ memiliki rasio MR positif 0,8% sedangkan nilai rasio positif MR yang sangat besar terlihat pada paduan La_{0.65}Bi_{0.35}MnO₃ yang mencapai 750%.

Nilai MR maksimum teramati pada paduan dengan komposisi 0,05, hal ini juga bersesuaian dengan pengukuran *reflection loss* untuk paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃.

Pengukuran RL juga menyatakan bahwa sampel dapat menyerap secara maksimum untuk komposisi Bi 0,05.

Fenomena NMR yang diamati pada sampel La_{0,95}Bi_{0,05}MnO₃ dan La_{0,85}Bi_{0,15}MnO₃ bernilai relatif kecil bila dibandingkan dengan *parent compound* LaMnO₃ yang telah diteliti oleh Markorijasti (2008). Ketika bahan CMR diberikan medan magnet luar pada temperatur dibawah tempatur currie, bahan tersebut akan mengalami perubahan fasa magnetik dari paramagnet menjadi ferromagnet. Transisi fasa magnetik tersebut membuat orientasi spin juga berubah dari keadaan random (acak) menjadi lebih teratur arahnya. Orientasi spin yang acak menyebabkan pembawa muatan yang arahnya berbeda-beda saling berhamburan satu sama lain sehingga resistansinya meningkat. Sedangkan pada saat fasa magnetiknya berubah menjadi lebih teratur, maka saat diberikan medan magnet luar sejajar dengan arah arus, hamburan elektron sangat minim ditemui karena orientasi spin yang sudah teratur menyebabkan resistansinya menurun.

Sedangkan untuk paduan $La_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ dan $La_{0.85}Bi_{0.15}MnO_3$ fenomena MR yang teramati tidak melibatkan adanya perubahan fasa magnetik dari insulator-paramagnetik menjadi konduktor-ferromagnetik. Absennya transisi fasa magnetik tersebut dikarenakan pengukuran MR yang dilakukan hanya mampu pada temperatur ruang 300K, sedangkan berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh team Takashi Ogawa (2005) temperatur currie paduan La₁. _xBi_xMnO₃ berkisar antara 110K – 155K. Lebih lanjut Takasi Ogawa et al melampirkan grafik temperatur currie paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ sebagai fungsi komposisi Bi seperti pada gambar 2.14.

Penelitian Takashi Ogawa et al melaporkan rasio CMR maksimum mencapai 400% untuk komposisi Bi 0,2 pada temperatur 88K. Pengaruh temperatur pengukuran sangat besar terhadap nilai rasio magnetoresistansinya, oleh karena itu, pada penelitian ini nilai rasio MR tidak sebesar penelitian Takashi Ogawa karena pada penelitian ini pengukuran dilakukan pada temperatur ruang. Pada temperatur ruang, paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ bahan bersifat isolatar atau semikonduktor. Jadi pengurangan resistansi yang teramati pada komposisi Bi 0,05 dan 0,15 ketika diberi Medan magnet luar hanya diakibatkan oleh perubahan orientasi spin dari keadaan acak menjadi teratur.

Pada temperatur ruang paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ bersifat paramagnet, sehingga paduan tersebut memiliki karakteristik isolator. Hal tersebut didukung dengan kurva histerisis hasil karakterisasi permagraf paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ yang dicantumkan pada gambar 4.21a – gambar 4.21b.





Universitas Indonesia

60



Gambar 4.21d: Kurva Histerisis Paduan La0,75Bi0,25MnO3



Gambar 4.21e: Kurva Histerisis Paduan La_{0,65}Bi_{0,35}MnO₃

Dari gambar 4.21a - 4.21e terlihat bahwa pada temperatur ruang paduan $La_{0,65}Bi_{0,35}MnO_3$ bersifat paramagnetik ketika diberikan medan magnet pada rentang -1500 kA/m sampai dengan 1500 kA/m. Hal ini mendukung hasil penelitian penulis bahwa pengukuran magnetoresistansi paduan kurang optimum apabila dilakukan pada temperatur ruang.

Peningkatan resistansi teramati pada sampel dengan komposisi Bi yang tinggi yaitu pada Bi 0,25 dan 0,35 bersesuaian dengan hasil penelitian Y.D. Zhao et al (2004) yang menyatakan bahwa pada saat H=0, resistivitas meningkat secara tajam seiring dengan peningkatan *doping* pada seluruh rentang temperatur. Substitusi Bi terhadap La pada dasarnya tidak meningkatkan sifat magnetiknya, hal tersebut karena pengaruh magnetik yang paling besar berasal dari atom Mn.

Penjelasan mengapa paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ bersifat isolator dapat juga dijelaskan melalui mekanisme *superexchange interaction* seperti pada gambar 2.16. Fenomena ini juga menjadi salah satu penyebab sifat insulator paduan LaMnO₃ yang diteliti oleh Sukirman et al (2010). Ilustrasi fenomena pertukaran ion Mn⁺³ dan Mn⁺³ melalui anion O⁻² dapat dilihat pada gambar 4.22.



Gambar 4.21: Ilustrasi fenomena pertukaran ion Mn⁺³ dan Mn⁺³ melalui anion O⁻² [Sukirman et al, 2010]

Ion Mn^{+3} yang pertama dan elektron e_g berturut-turut diberi label A dan A₁. Ion Mn^{+3} yang kedua dan elektron e_g berturut-turut diberi label B dan B₁. Spin elektron oksigen yang dekat ke A dan B berturut-turut diberi label O₁ dan O₂. Karena interaksi pertukaran antara atom mangan dan oksigen bertanda negatif, maka spin oksigen O₁ menjadi anti paralel dengan A₁ dan spin oksigen O₂ anti paralel dengan spin oksigen O₁. Juga karena interaksi pertukaran negatif, spin B₁ menjadi anti paralel dengan spin oksigen O₂. Dalam proses konduksi, elektron e_g dari A akan mengganti elektron O₂ dan elektron O₂ akan melompat ke ion mangan B dalam keadaan arah spin tetap keatas (*up*). Namun berdasarkan kaidah Hund, tidak boleh ada spin elektron konduksi yang anti paralel dengan spin lokal B₁. Itulah sebabnya senyawa LaMnO₃ bersifat isolatorantiferromagnetik (Sukirman et al, 2010).

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Paduan $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ telah berhasil disintesa dan diuji sifat magnetoresistansinya. Berikut ini adalah kesimpulan yang didapatkan dari penelitian ini:

- Paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ memiliki sistem kristal ortorombik dengan struktur kristal perovskite.. Dari kurva XRD paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ dan bahan dasarnya diketahui bahwa paduan telah membentuk fasa baru. Untuk komposisi Bi 0,35 terdapat intensitas *noise* yang cukup tinggi, hal ini kemungkinan diakibatkan adanya keretakan akibat preparasi sampel yang kurang baik ataupun ada cacat kristal lainnya.
- 2. Rasio Magnetoresistansi maksimum dapat diamati pada paduan dengan komposisi Bi 0,05 dengan rasio MR mencapai –1,7%. Pada saat H=0 penambahan komposisi Bi menyebabkan meningkatnya resistansi bahan. Pada komposisi Bi 0,05 dan 0,15 masih terlihat adanya efek *negative Magnetoresistance* (NMR) sedangkan untuk komposisi Bi 0,25 dan 0,35 rasio MR yang teramati justu *Positive Magnetoresistance* (PMR). Efek NMR yang tercatat berniali relatif kecil ini tidak terjadi transisi fasa magnetik, melainkan hanya dipengaruhi oleh perubahan orientasi spin yang semula acak menjadi teratur.

64

5.2 Saran

Adapun saran-saran penulis dari hasil penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Paduan La_{1-x}Bi_xMnO₃ pada temperatur ruang tidak menunjukkan adanya rasio MR yang tinggi, karena pengukuran dilakukan diatas temperatur Currie. Oleh karena itu, untuk penelitian berbasis Bi selanjutnya sebaiknya dilakukan pengukuran dibawah temperatur currienya.
- Rasio MR yang terukur dirasa masih belum maksimal, oleh karena itu penelitian ini dapat dijadikan sebagai landasan awal untuk melakukan dopping kation 2+ dari Ba²⁺, Ca²⁺ ataupun Sr²⁺ pada paduan La₁₋ _xBi_xMnO₃ untuk meningkatkan rasio MR dan juga menaikan temperatur currie.

DAFTAR REFERENSI

- Atou, T., Chiba, H., Ohoyama, K., Yamaguchi, Y., Syono, Y. (1999). Structure Determination of Ferromagnetic Perovskite BiMnO3. *Journal of Solid State Chemistry*, 145, 639-642.
- Barsoum, M. W. (2003). Fundamentals of Ceramics. Philadelphia: Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia.
- Belik, Alexei et al. (2006). Origin of the Monoclinic-to-Monoclinic Phase Transition and Evidence for the Centrosymmetric Crystal Structure of BiMnO3. Journal Of American Chemical Society, 129, 971-977.
- Butarbutar, Jonni. (2010). Analisis Struktur Kristal Paduan $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ dengan Menggunakan Difraksi Sinar (x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; dan 0,12). Depok: Universitas Indonesia.
- Chapman, J. C. (2005). *Phase Coexistance in Manganites*. University of Cambridge.
- Edikresnha, Dhewa. (2010). Thesis: Pengaruh Dopan Ti terhadap Rasio Magnetoresistensi pada Bahan $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12). Universitas Indonesia.
- Haifeng, Li. (2008). Synthesis of Manganites and Ordering Phenomena in Complex Transition Metal Oxides. Forschungszentrum Jülich.
- Hikam, Muhammad. (2007). Kristalografi dan Teknik Difraksi. Universitas Indonesia
- Jiang, X.L, et al. (2004). Magnetic and Electrical Transport Properties of (La_{0,9}Bi_{0,1})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 384, 261-263.
- Manawan, Maykel. (2009). Analisis Struktur Kristal Paduan $La_{0,67}Ca_{0,33}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ dengan Menggunakan Difraksi Sinar X (x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; dan 0,12). Depok: Universitas Indonesia.
- Markorijasti. (2008). Sintesa dan Karakterisasi Rasio Magnetoresistansi pada Bahan LaMnO₃. Depok: Universitas Indonesia.
- Nagaev, E.L. (2001). Collosal-magnetoresistance materials: Manganites and Conventional Ferromagnetic Semiconductors. *Physics Reports*, 346, 387-531.

66

- Nickel, Janice. (1995). *Magnetoresistance Overview*. Hewlett and Packard Computer Peripherals Laboratory, 1-11.
- Royal Swedish Academy of Sciences. (2007). *The Discovery of GMR*. Stockholm: Author.
- Salamon, M.B. (2001) The Physics of Manganites: Structure and Transport. *Review of Modern Physics*, 73, 583-625.
- Salamon, Myron. (2001). The physics of Manganites: Structure and transport. *Reviews of Modern Physics*, 73, 583-628.

Shesadri, Ram. (n.d). Collosal Magnetoresistance Lecture Note.

- Sipayung, Maryana. (2009). Struktur kristal $La_{0.67} Ca_{0.33} Mn_{1-x} Ti_x O_3 denagn$ (x=0.04;x=0.10) dan variasi suhu pemanasan (1000°C, 1100°C, 1200°C selama 12 jam). Depok: Universitas Indonesia.
- Sukirman, E., Wisnu, A.A., Purwamargapratala, Y. (2010). Analisis Struktur Kristal LaMnO3 dengan Teknik Difraksi Sinar-X dan Metode Rietvield. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 12, 70-74.
- Takashi, O., Sandhu, A., Masafumi, C., Hiromasa, T., Yoshiharu, K. (2005). Electrical and Magnetic Properties of La_{1-x}Bi_xMnO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291, 933-936.
- Van Aken, Bas Bernardus. (2001). Structural Response to Electonic Transitions in Hexagonal and Ortho-Manganites. Rijksuniversiteit Groningen.
- Wu, Y.J., Lin, Y.Q., Gu, S.P., Chen, X.M. (2009). Synthesis and Dielectric Characteristics of La_{0,5}Bi_{0,5}MnO₃ Ceramics. *Applied Physics A*, 97, 191-194.
- Yang, C.-H., Koo, T.Y., Jeong, Y.H. (2007). Orbital order, magnetism, and ferroelectricity of multiferroic BiMnO3. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310, 1168–1170.
- Zhao, Y.D., Park, J., Jung, R.J., Noh, H.J., Oh, S.J. (2004). Structure, Magnetic and Transport Properties of La_{1-x}Bi_xMnO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 280, 404-411.

LAMPIRAN

Hasil Pengolahan Data XRD dengan Software Match! Dan GSAS



Pencocokan Profil Kurva Difraksi Sampel La_{0.95}Bi_{0.05}MnO₃

Hasil Refinement sampel La_{0.95}Bi_{0.05}MnO₃



68



Pencocokan Profil Kurva Difraksi Sampel La_{0.85}Bi_{0.15}MnO₃

Hasil Refinement sampel La_{0.85}Bi_{0.15}MnO₃





Pencocokan Profil Kurva Difraksi Sampel La_{0.8}Bi_{0.2}MnO₃

Hasil Refinement sampel La_{0.8}Bi_{0.2}MnO₃



(lanjutan)



Pencocokan Profil Kurva Difraksi Sampel La_{0.75}Bi_{0.25}MnO₃

Hasil Refinement sampel La_{0.75}Bi_{0.25}MnO₃





Pencocokan Profil Kurva Difraksi Sampel La_{0.65}Bi_{0.35}MnO₃

Hasil Refinement sampel La0 65Bio 35MnO3



Universitas Indonesia