

## PENGGUNAAN *HIGH RESOLUTION POWDER DIFFRACTION* UNTUK MENENTUKAN STRUKTUR KRISTAL DAN MAGNETIK PADA SENYAWA $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ( $0 \leq y \leq 0,09$ )

Y.E.Gunanto<sup>1\*</sup>, A.Purwanto<sup>2</sup>, F.Andika<sup>2</sup>, H.Mugirahardjo<sup>2</sup>, W.A.Adi<sup>2</sup>, B.Kurniawan<sup>3</sup>, S.Poertadji<sup>3</sup>.  
<sup>1</sup>Fakultas Pendidikan, Universitas Pelita Harapan, Karawaci, Tangerang 15811  
<sup>2</sup>PTBIN, BATAN, Jl.Raya Puspittek, Serpong, Tangerang 15314  
<sup>3</sup>Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Indonesia, Depok 16424  
\*ye\_gunanto@yahoo.com

### Abstrak

Telah dianalisis pada suhu ruang dan suhu rendah tentang struktur kristal dan magnetik pada sampel  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  dimana  $0 \leq y \leq 0,09$  dengan menggunakan *High Resolution Powder Diffraction* (HRPD). Didapatkan bahwa pada suhu ruang maupun suhu rendah, sampel mempunyai struktur kristal *orthorhombic* dengan *space group P nma*. Semakin meningkat nilai  $x$ , maka volume kisi semakin besar juga. Pada suhu ruang sampel mempunyai sifat paramagnetik, sedangkan pada suhu rendah bersifat antiferromagnetik bercampur ferromagnetik. Nilai momen magnetik akan semakin kecil seiring meningkatnya nilai  $x$ .

Kata kunci : Struktur Kristal dan magnetik, *High Resolution Powder Diffraction*.

### 1. PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir ini, penelitian tentang material yang didasarkan pada campuran manganat tanah jarang (manganese rare earth)  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  ( $R=\text{La}, \text{Pr}; A=\text{Ca}, \text{Sr}$ ) sangat intensif dilakukan<sup>1-5</sup>. Bahkan pendopingan juga dilakukan pada atom Mn dengan atom Cu<sup>6-8</sup>. Material ini mempunyai prospek yang sangat baik untuk perangkat elektronik dan atau magnetik. Potensial ini didasarkan pada sifat yang dimiliki bahan tersebut, misalnya *coupling of charge, spin order* dan *magnetoresistance*-nya. Penambahan elektron untuk oksida Cu dapat mengubah nilai ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  yang mempengaruhi nilai momen magnetiknya<sup>9-10</sup>. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan struktur kristal dan struktur magnetik dari  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0,09$ ) dengan menggunakan *High-Resolution Powder Diffraction* (HRPD) di Laboratorium *Neutron Scattering* BATAN Serpong, Tangerang.

### 2. EKSPERIMEN

Sampel disiapkan dengan reaksi padatan (*solid state reaction*) dari bahan-bahan  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  dan  $\text{CuO}$  dengan kemurnian di atas 99%. Campuran dari bahan-bahan tersebut mula-mula dimilling selama 5 jam, lalu dipanaskan dengan suhu 1350°C selama 6 jam. Kemudian dimilling lagi 10 jam dan dipanaskan kembali dengan suhu 1100°C selama 24 jam.

Untuk mengetahui apakah sampel yang terbentuk sudah sefase atau belum digunakan XRD. Dari hasil XRD didapatkan bahwa semua sampel sudah sefase. Langkah berikutnya dilakukan eksperimen menggunakan HRPD

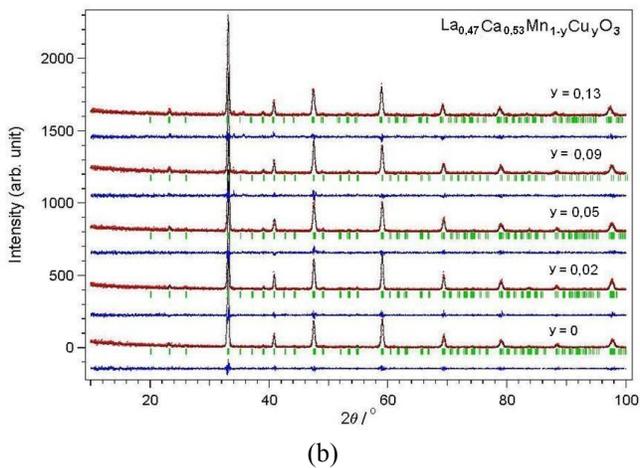
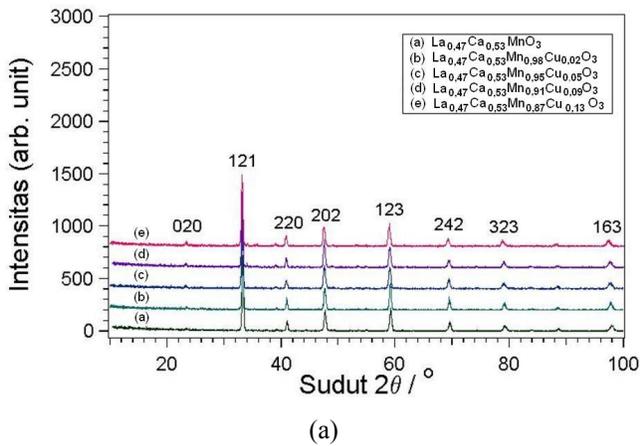
( $\lambda=1,8223 \text{ \AA}$ ) di Laboratorium Neutron Scattering BATAN, Serpong, Tangerang. Sampel dimasukkan ke dalam silinder vanadium yang diletakkan dalam Cryostat helium. Pengambilan data dilakukan pada sudut hamburan  $2,5^\circ - 157^\circ$  dengan interval  $0,05^\circ$  baik pada suhu kamar maupun suhu rendah.

Kemungkinan model struktur magnetik yang dimiliki sampel diturunkan berdasarkan analisis materi<sup>11</sup>, dan untuk analisis pola-pola difraksi digunakan program FULLPROF<sup>12</sup>. FULLPROF dapat digunakan untuk memperbaiki parameter kristalografi dan model struktur magnet secara bersamaan.

### 3. HASIL DAN DISKUSI

#### 3.1. Data Mentah

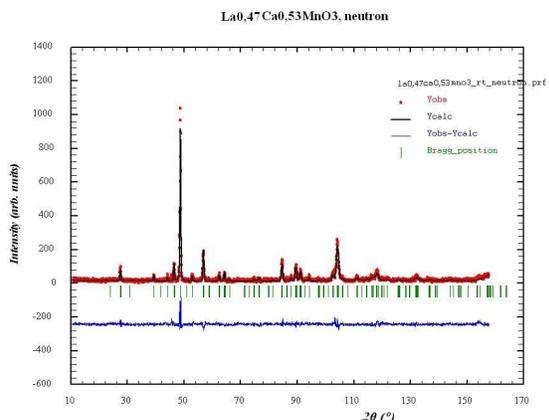
Gambar 1 menunjukkan hasil pengukuran XRD pada suhu ruang, dimana (a) merupakan data mentah yang belum direfine, sedangkan (b) merupakan hasil refine untuk  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$   $0 \leq y \leq 0,13$ . Hasil analisis dengan menggunakan program RIETAN, menunjukkan bahwa semua sampel sudah sefase dengan struktur Kristal *orthorhombic* dengan *space group Pnma*.



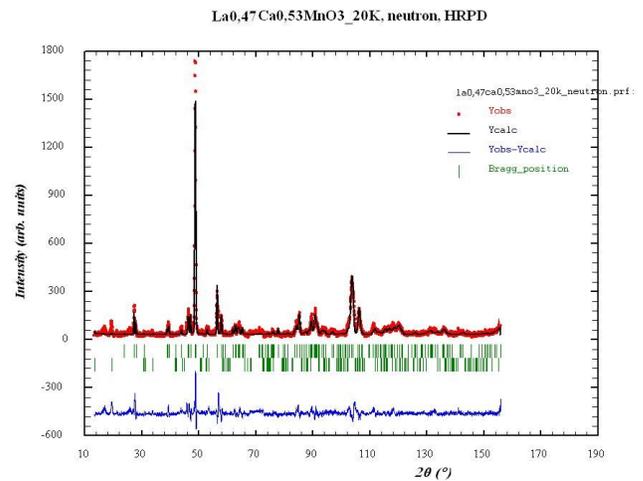
Gambar 1. Pola difraksi  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$   $0 \leq y \leq 0,13$  (a) data mentah dan (b) hasil refine

### 3.2 Struktur Kristal

Untuk mengkonfirmasi hasil dari XRD, dilakukan pengukuran menggunakan HRPD baik pada suhu ruang maupun suhu rendah. Gambar 2 menunjukkan hasil dari HRPD. Analisis dengan program Fullproof untuk struktur kristal sama dengan hasil dari XRD, semua sampel mempunyai struktur *orthorhombic* dengan *space group* *Pnma*. Hasil analisis dari HRPD baik pada suhu ruang maupun suhu rendah dapat dilihat pada table 1 di bawah.



(a) pada suhu ruang



(b) pada suhu 20 K

Gambar 2. Hasil analisis HRPD untuk  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$

Tabel 1. Parameter kisi, struktur, *space group* sampel  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}(1-y)\text{Cu}(y)\text{O}_3$  hasil HRPD pada (a) suhu ruang dan (b) rendah.

		$\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}(1-y)\text{Cu}(y)\text{O}_3$			
		(a)	y = 0	y = 0,02	y = 0,05
Parameter kisi	a	5,415	5,414	5,420	5,427
	b	7,635	7,633	7,633	7,648
	c	5,422	5,429	5,438	5,439
	$\alpha=\beta=\gamma$	90	90	90	90
	Vol	224,227	224,421	225,037	225,772
	Chi <sup>2</sup>	1,47	2,00	1,18	1,58
	Struktur		<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>
	<i>Space group</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Suhu		RT	RT	RT	RT

		$\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}(1-y)\text{Cu}(y)\text{O}_3$			
		(b)	y = 0	y = 0,02	y = 0,05
Parameter kisi	a	5,434	5,433	5,434	5,427
	b	7,524	7,528	7,539	7,621
	c	5,440	5,459	5,460	5,449
	$\alpha=\beta=\gamma$	90	90	90	90
	Vol	222,495	223,321	223,702	225,410
	Chi <sup>2</sup>	3,02	1,84	2,05	2,15
	Struktur		<i>ortho</i>	<i>ortho</i>	<i>ortho</i>
	<i>Space group</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Suhu		20 K	20 K	20 K	18 K

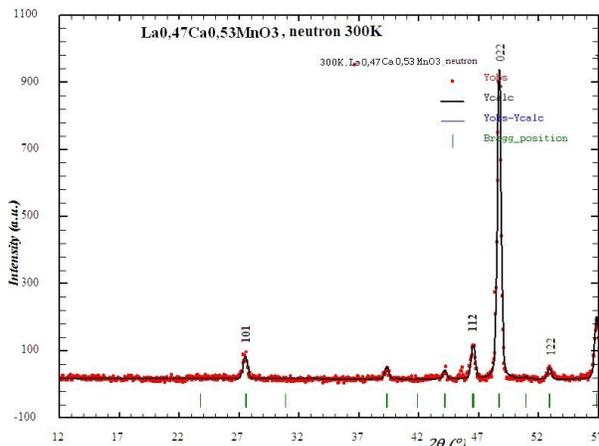
Secara umum, pendopongan pada posisi-B akan mengubah perbandingan antara  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  dan interaksi pertukaran antara Mn-Mn. Parameter kisi dan struktur kristal akan terpengaruh karena ketidakcocokan dari jari-jari ionik antara ion Mn dan ion pendopongnya<sup>8</sup>.

Keadaan Cu yang paling stabil adalah  $\text{Cu}^{2+}$  dengan radius sekitar  $0,73 \text{ \AA}$ , lebih besar dari jari-jari ion  $\text{Mn}^{3+}$  ( $0,645 \text{ \AA}$ ) dan ion  $\text{Mn}^{4+}$  ( $0,53 \text{ \AA}$ )<sup>13</sup>. Dengan demikian pendopongan Cu pada Mn akan membuat bertambah besar volume unit sel. Jika jumlah ion-ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang menggantikan ion  $\text{Mn}^{3+}$  atau  $\text{Mn}^{4+}$  semakin banyak, maka volume unit sel juga akan semakin besar.

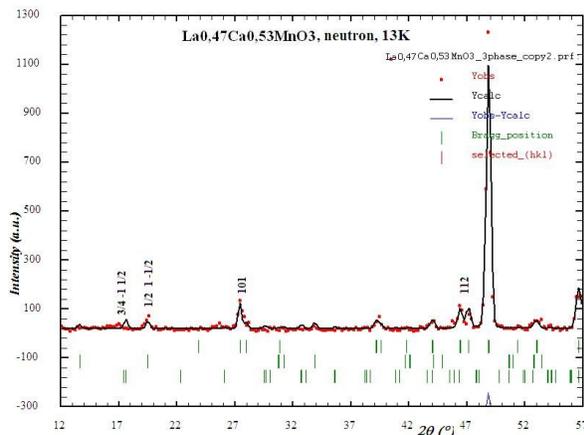
Jika diasumsikan ion-ion Cu yang mengisi posisi Mn hanya mempunyai valensi 2+, maka komposisi  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  dapat dituliskan sebagai  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{Mn}^{3+}_{0,47-2y}\text{Mn}^{4+}_{0,53+y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ <sup>9</sup>. Dari perhitungan yang dilakukan, maka didapatkan jumlah ion-ion  $\text{Mn}^{4+}$  berturut-turut sebanyak 53% ( $x=0$ ), 56% ( $x=0,02$ ), 61% ( $x=0,05$ ) dan 68% ( $x=0,09$ ).

### 3.3 Struktur Magnetik

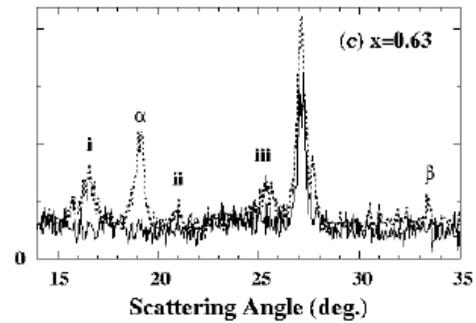
Hasil HRPD sampel  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$  pada suhu ruang dan suhu rendah dapat dilihat pada gambar 3 (a) dan 3 (b). Pada suhu rendah, muncul sel magnetik. Ini mengindikasikan sampel tersebut mempunyai sifat magnetik pada suhu rendah. Sifat magnetik yang dimiliki sampel merupakan antiferomagnetik, dapat terlihat dari adanya ketidaksesuaian puncak nuklir dan puncak magnetiknya.



(a)



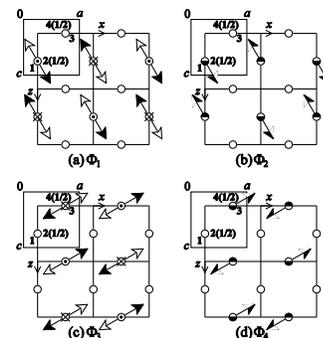
(b)



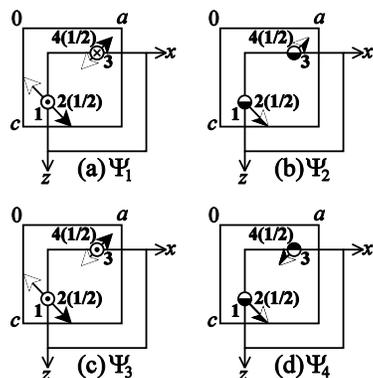
Gambar 3. Hasil refine HRPD  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$  pada (a)  $T = 300 \text{ K}$  (atas) dan (b)  $T = 13 \text{ K}$  (bawah). Kontribusi sel nuklir (tanpa tanda panah) dan sel magnetik (ditunjukkan dengan tanda panah).

Pada gambar 3 (c), dapat dilihat bahwa kontribusi sel magnetik bermanifestasi sebagai kontribusi puncak tambahan sel nuklir. Puncak-puncak ini dapat diindek dengan mengasumsikan bahwa vektor propagasi gelombang magnetiknya adalah  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  dan  $\mathbf{k}_2 = (0,47, 0, 0)$ . Jika dibandingkan dengan hasil pada suhu 298 K, maka pada suhu 13 K ada puncak ekstra yang muncul dari kontribusi sel magnetik  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$ <sup>14</sup>. Kami memakai metode *LeBail* untuk mengekstrak posisi yang tepat dari kontribusi magnetik. Posisi yang tepat memungkinkan penentuan vektor propagasi gelombang magnetik yang sesuai. Hasil pengindekan adalah sebagai berikut : (i)  $(\frac{1}{2}-d \ 1 \ 0) / (\frac{1}{2}-d \ 1 \ 0)$ , (ii)  $(\frac{1}{2}-d \ 0 \ 1) / (\frac{1}{2}-d \ 0 \ -1)$ , (iii)  $(\frac{1}{2}-d \ 1 \ 1) / (\frac{1}{2}-d \ -1 \ -1)$ , (a)  $(\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2}) / (\frac{1}{2} \ -1 \ \frac{1}{2}) / (\frac{1}{2} \ 1 \ -\frac{1}{2}) / (-\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$  and (b)  $(\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{3}{2}) / (\frac{1}{2} \ 1 \ -\frac{3}{2}) / (\frac{3}{2} \ 1 \ \frac{1}{2}) / (-\frac{3}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$ . Oleh karena itu  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$  mempunyai dua vektor  $\mathbf{k}$ , yaitu :  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  dan  $(\frac{1}{2}-d, 0, 0)$  dengan  $d=0,03$ . Setelah menentukan vektor propagasi gelombang magnet, kita menentukan semua struktur magnetik yang dimungkinkan dengan menggunakan analisis teori grup<sup>15</sup>.

Gambar 4 dan gambar 5 menunjukkan kemungkinan struktur magnetik yang dimiliki *space group Pnma* dengan  $\text{Mn}_1(0,0,\frac{1}{2})$ ,  $\text{Mn}_2(0, \frac{1}{2},\frac{1}{2})$ ,  $\text{Mn}_3(\frac{1}{2},0,0)$  and  $\text{Mn}_4(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$  untuk  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  and  $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2}-d, 0, 0)$ . Seperti yang terlihat pada gambar 4 dan 5,  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$  mempunyai struktur magnetik yang lebih kompleks. Namun data kami tidak cukup untuk menyimpulkan mana struktur magnetik yang tepat.



Gambar 4. Kemungkinan struktur magnetik,  $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,53}\text{MnO}_3$  dengan  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  yang diturunkan dari analisis teori grup.



Gambar 5. Kemungkinan struktur magnetik,  $La_{0,47}Ca_{0,53}MnO_3$  dengan  $k=(\frac{1}{2}-d, 0, 0)$ , yang diturunkan dari analisis teori grup.

Analisis terhadap hasil dari HRPD dengan program fullprof menunjukkan bahwa nilai momen magnetik akan semakin kecil seiring dengan bertambahnya doping Cu. Hal ini juga sesuai dengan hasil yang didapatkan oleh M.S.Kim *dkk*<sup>9</sup> serta H.-D.Zhou *dkk*<sup>10</sup>. Adapun nilai dari momen magnetik dapat dilihat pada table 2.

Tabel 2. Nilai momen magnetik pada  $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$  ( $0 \leq y \leq 0,09$ )

Sampel	Valensi	$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$	Magnetic R-Factor	Moment (in $\mu_B$ )
La0.47_Cu0.00	47% Mn <sup>3+</sup> 53% Mn <sup>4+</sup>	34,3	37,6	2,42	53,3	1,30(5)
La0.47_Cu0.02	44% Mn <sup>3+</sup> 56% Mn <sup>4+</sup>	33,4	36,2	1,86	42,3	1,26(5)
La0.47_Cu0.05	39% Mn <sup>3+</sup> 61% Mn <sup>4+</sup>	38,4	40,2	1,96	47,7	1,25(6)
La0.47_Cu0.09	32% Mn <sup>3+</sup> 68% Mn <sup>4+</sup>	44,5	46,6	2,70	50,3	0,91(9)

Dengan bertambahnya doping Cu, maka jumlah ion-ion Mn<sup>4+</sup> akan bertambah, sehingga akan melemahkan interaksi *double exchange* antara ion Mn dan Cu.

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan paparan di atas, maka dapat disimpulkan sebagai berikut :

- High Resolution Powder Diffraction* (HRPD) dapat digunakan untuk menentukan struktur kristal dan struktur magnetik dari suatu senyawa.
- Supaya hasil cukup baik, maka diperlukan jumlah data yang cukup sehingga diperlukan *time beam* yang lebih lama dengan interval sudut yang lebih kecil.
- Struktur Kristal dari  $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$  adalah *orthorhombic* dengan *space group Pnma*.
- Struktur magnetik dari  $La_{0,47}Ca_{0,53}Mn_{1-y}Cu_yO_3$  adalah antiferomagnetik yang didapatkan pada suhu rendah.
- Semakin meningkat doping Cu, maka momen magnetik semakin kecil.

#### 5. DAFTAR PUSTAKA

- N. Biškup, A. de Andrés, N. M. Nemes, M. García-Hernandez, K. V. Glazyrin and Y. M. Mukovskii, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 90, 222502 (2007)
- K. Vijayanandhini and T. R. N. Kutty, *J Mater Sci: Mater Electron* (2009) 20:445–454
- Lev P. Gor'kov, Vladimir Z, and Kresin, Elsevier, *Physics Reports* 400 (2004) 149–208
- Yang Wang, Yu Sui, Xianjie Wang, Yantao Su, Wenhui Su, Xiaoyang Liu, and Hongjin Fan, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 1491–1497
- T. J. Sato, J.W. Lynn, and B. Dabrowski, *Phys.Rev.Lett.* 93 (2004) 267204
- S.Yunoki, A.Moreo, E.Dagotto, S.Okamoto, S.S.Kancharla, and A.Fujimori, *Phys.Rev. B* 76, 064532 (2007).
- J.Yang, Y.Li, and Y.P.Lee, *Physica Status Solidi (b)*, Vol.244, 12, pp. 4546-4549 (2007).
- M.S.Kim, J.B.Yang, P.E. Parris, Q.Cai, X.D.Zhou, W.J.James, W.B.Yelon, D.Buddhikot, and S.K.Mali, *J.Appl.Phys.* 97, 10H714 (2004).
- M.S.Kim, J.B.Yang, J.Medvedeva, W.B.Yelon, and P.E.Paris, *J.Phys.:Condens.Matter* 20, 255228 (2008).
- H.-D.Zhou, G.Li, X.-Y.Xu, S.-J.Feng, T.Qian, and X.-G.Li, *Materials Chemistry and Physics* 75, 140-143 (2002).
- A. S. Wills, *Physica B* 276 (2000) 680.
- J. R. Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55-69
- R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* 32, 751 (1976).
- A.Purwanto, B.Kurniawan, Y.E.Gunanto, A.Fajar, H.Mugirahardjo, and W.A.Adi, *ICAMPN* (2009). Unpublish.
- A. S. Wills, *Physica B* 276 (2000) 680.