

# PEMBUATAN BATANG PELET $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ SEBAGAI BAHAN PENUMBUH KRISTAL TUNGGAL

Agung Imaduddin

Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI

Gd 470 Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan 15314

E-mail : agungi@gmail.com

## Intisari

Bahan oksida Mn telah lama diketahui mempunyai sifat magneto resistance (hambatan listrik dalam medan magnet) yang besar. Untuk dapat mempelajari sifat fisika dari elektronnya, diperlukan kristal tunggal dengan kualitas yang tinggi.  $(\text{La}, \text{Sr})_{1+n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=2$ ) yang mempunyai lapisan Mn-O yang berdekatan 2 lapis, mempunyai sifat magneto resistance yang terbesar dibandingkan grup  $n = 1$ , maupun  $n = \infty$ . Pada penelitian ini telah dipelajari proses pembuatan batang pellet yang digunakan sebagai bahan penumbuh kristal tunggal. Batang pellet hasil proses kemudian dianalisa dengan DTA/DTG (Differential Thermal Analysis/Differential Thermal Gravimetry) dan XRD (X-Ray Diffraction).

*Kata kunci :  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , Superkonduktor, Kristal tunggal, DTA/DTG*

## Abstract

*Mn oxide has long been known having a large magneto resistance properties. In order to study the physical properties of the electron, high quality of single crystal is required.  $(\text{La}, \text{Sr})_{1+n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 2$ ) which has two layers of Mn-O, has the largest magneto resistance properties in comparison with group  $n = 1$ , and  $n = \infty$ . In this research, manufacturing of pellet rod that will be used as a raw material for growing single crystal is studied. Then, pellet rod product is analyzed by using DTA/DTG (Differential Thermal Analysis/Differential Thermal Gravimetry) dan XRD (X-Ray Diffraction).*

*Keywords :  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , Superconductors, Single crystal, DTA/DTG*

## PENDAHULUAN

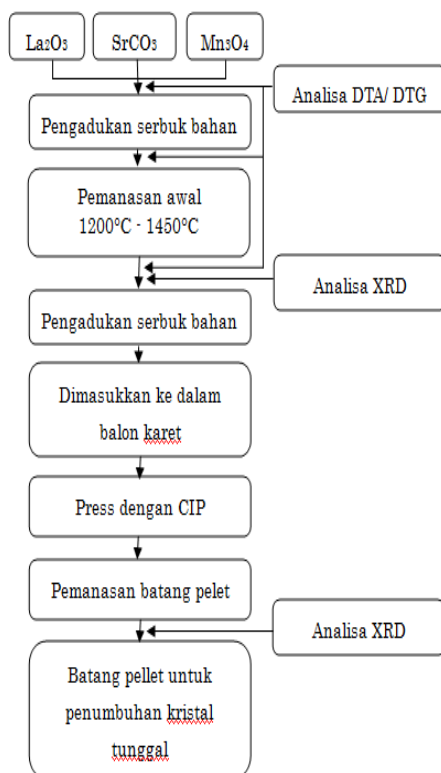
Sejak penemuan bahan oksida Cu superkonduktor yang mempunyai suhu kritis  $T_C$  yang tinggi, perhatian dunia terhadap struktur *perovskite* ini juga semakin meningkat. Bahan oksida Mn yang mempunyai struktur *perovskite* juga mendapat perhatian untuk dilakukan penelitiannya. Bahan oksida Mn mempunyai struktur dasar *perovskite*, dimana atom Mn terletak di tengah dan dikelilingi 6 atom oksigen dan kemudian pada tiap-tiap sudut struktur *perovskite* itu, terletak atom La dan Sr. Bahan oksida Mn mempunyai rumus umum  $(\text{La}, \text{Sr})_{1+n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ), dimana  $n$  adalah jumlah *layer* Mn-O pada tiap molekulnya. Bahan ini telah lama

diketahui mempunyai sifat *magneto resistance* (MR)<sup>[1,2,6]</sup>.

Untuk mempelajari sifat fisika dari elektron pada ion Mn dalam  $(\text{La}, \text{Sr})_{1+n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ , diperlukan sampel kristal tunggal dengan kualitas yang tinggi. Dan untuk membuat sampel kristal tunggal (terutama dengan mempergunakan metoda FZ (*Floating Zone*)<sup>[3-5]</sup>, diperlukan adanya batang pellet (*pellet rod material*) yang homogen dan berbentuk lurus untuk menghindari penggumpalan ataupun terputusnya bahan saat penumbuhan kristal tunggal. Pada penelitian ini telah dibuat batang pellet untuk penumbuhan kristal tunggal dan kemudian dianalisa dengan DTA/DTG dan XRD.

## PROSEDUR PERCOBAAN

Tahap pembuatan batang pellet ialah menganalisa perubahan entropi dengan DTA/DTG pada pemanasan masing masing bahan (serbuk  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) untuk mengetahui suhu dimana masing masing bahan itu akan stabil. Setelah itu semua serbuk bahan dicampur dan diaduk dengan alat pengaduk selama sekitar 10 jam dan dipanaskan pada lingkungan udara. Kemudian diaduk lagi dengan alat pengaduk selama sekitar 10 jam. Setelah itu untuk membentuk bahan panjang dan lurus, serbuk dimasukkan kedalam balon karet, yang kemudian dipres dalam air dengan memakai alat CIP (*Cold Isostatic Press*) hingga tekanan  $1,5 \text{ ton/cm}^2$ . Kemudian karetinya dibuka hingga tertinggal bahan yang berbentuk panjang dan lurus. Setelah itu dipanaskan lagi pada lingkungan udara, terbentuklah batang pelet. Batang Pelet tersebut kemudian ditumbuhkan dengan metoda FZ<sup>[5]</sup>. Alur pembuatan batang pellet dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Alur pembuatan batang pellet untuk penumbuhan kristal tunggal

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### DTA/ DTG (*Differential Thermal Analysis/ Differential Thermal Gravimetry*)

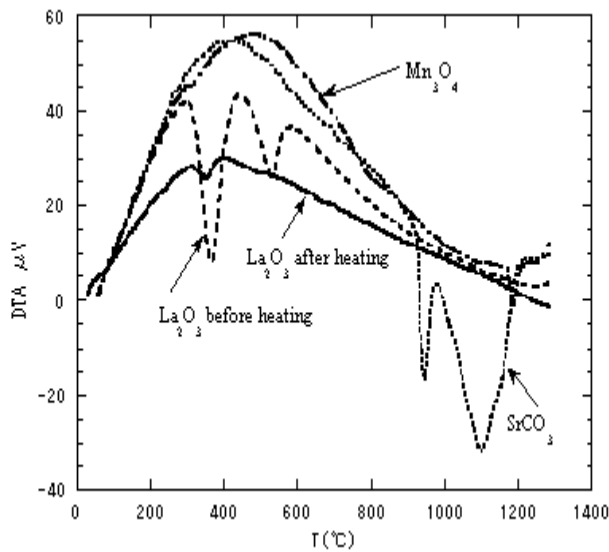
Gambar 2 menunjukkan hasil dari analisa DTA pada serbuk  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , dan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Data diambil dari suhu ruangan sampai  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Serbuk alumina digunakan sebagai standar sampel dan diukur pada atmosfer gas argon dengan kecepatan kenaikan suhu  $90 \text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$ .

Pada Gambar 2 terlihat bahwa untuk serbuk  $\text{La}_2\text{O}_3$  terjadi reaksi penyerapan panas pada sekitar suhu  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  dan  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sedangkan pada serbuk  $\text{SrCO}_3$  terjadi pada suhu  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  dan  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , serta pada serbuk  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  terjadi pada suhu  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  (Gambar 2). Serbuk  $\text{La}_2\text{O}_3$  mudah bereaksi dengan udara menjadi  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Untuk serbuk  $\text{La}_2\text{O}_3$ , analisa DTA dilakukan sebelum dan setelah dipanaskan hingga suhu  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 10 jam. Setelah pemanasan, penyerapan panas pada suhu  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  terlihat mengecil dan pada suhu  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  tidak terjadi reaksi penyerapan panas. Hal ini menunjukkan bahwa pemanasan hingga suhu  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 10 jam dapat menghasilkan serbuk  $\text{La}_2\text{O}_3$  yang lebih stabil (Gambar 2).

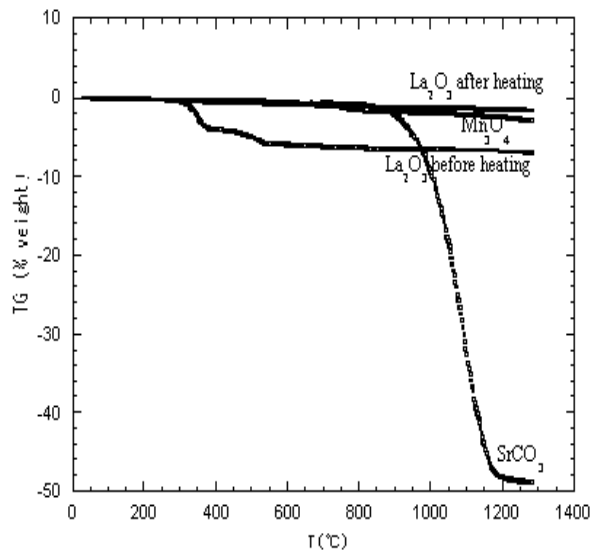
Bersamaan dengan analisa DTA, perubahan berat juga dianalisa. Gambar 3 menunjukkan hasil perubahan berat terhadap kenaikan suhu pada masing masing serbuk. Pada  $\text{La}_2\text{O}_3$  sebelum pemanasan pada suhu  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  terlihat perubahan berat secara drastis, sedangkan pada suhu diatas  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  nya menjadi  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Pada serbuk  $\text{SrCO}_3$ , ketika suhu sekitar  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  terlihat adanya penurunan berat yang sangat drastis (sekitar 48%), ini menandakan terlepasnya karbon pada suhu tersebut (Gambar 3).

Gambar 4 dan 5 memperlihatkan serbuk yang telah dicampur dan telah dipanaskan pada suhu  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pada data ini, serbuk  $\text{La}_2\text{O}_3$  yang digunakan setelah dipanaskan pada suhu  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 10 jam. Pada

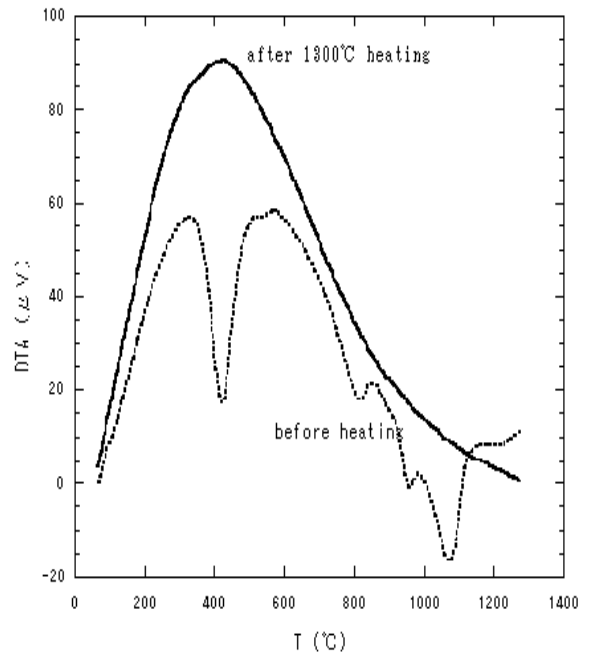
Gambar 4 dan 5, terlihat pada suhu 1170 °C, serbuk yang hanya dicampur saja yang mengalami penyerapan panas sebesar 5 kali, sedangkan pada suhu diatas 1170 °C tidak ada perubahan. Pada serbuk yang telah dicampur dan kemudian dipanaskan pada suhu 1300 °C, tidak terlihat lagi adanya reaksi penyerapan panas. Dari sini diketahui bahwa pada suhu pemanasan lebih dari 1200 °C, bahan dasar serbuk ( $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) bereaksi membentuk bahan yang ingin dibuat (Gambar 4-5).



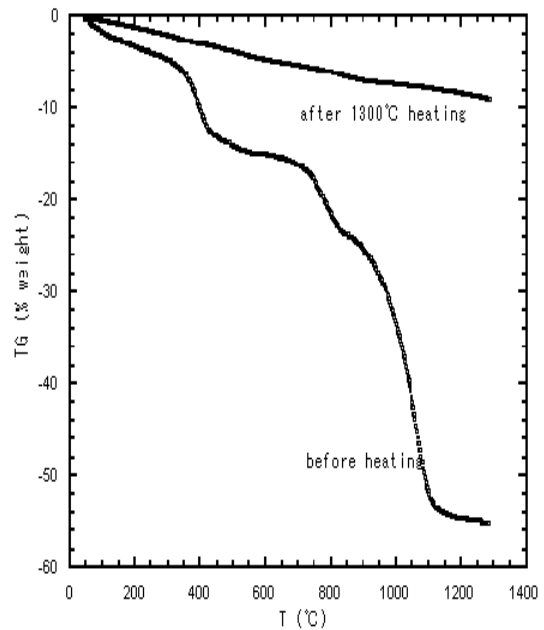
**Gambar 2.** Hasil pengamatan DTA pada serbuk berbahan dasar  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$



**Gambar 3.** Perubahan berat pada masing-masing serbuk bahan dasar terhadap kenaikan suhu



**Gambar 4.** Hasil pengamatan DTA pada bahan serbuk sebelum dikalsinasi dan bahan serbuk setelah dikalsinasi



**Gambar 5.** Hasil pengamatan perubahan berat terhadap perubahan suhu pada bahan serbuk sebelum dikalsinasi dan bahan serbuk setelah dipanaskan/ dikalsinasi

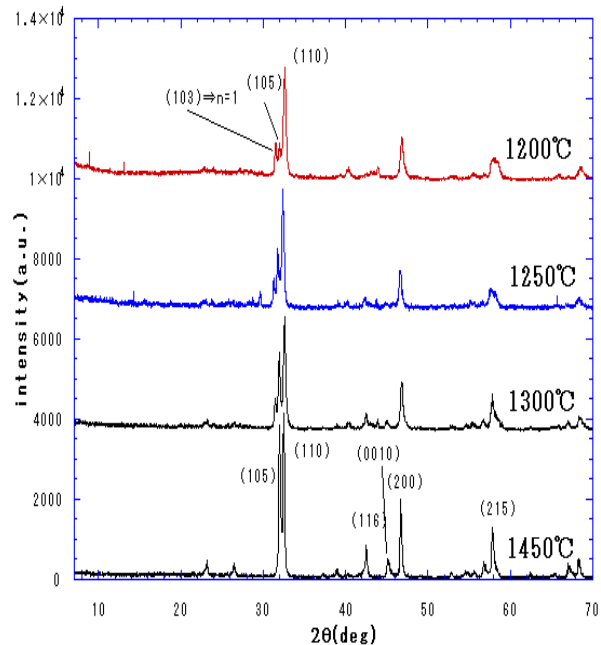
## XRD (X-Ray Diffraction)

Untuk mendapatkan fasa tunggal pada batang pellet yang akan dibuat, campuran serbuk  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dianalisa dengan memakai XRD (dilihat pada  $2\theta/\theta$ ) setelah pemanasan awal untuk melihat strukturnya. Suhu yang digunakan pada pemanasan awal antara  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sampai  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , dengan konsentrasi Sr,  $x=0,4$ . Pemilihan suhu pada  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  dikarenakan dari hasil uji dengan DTA, pada rentang suhu tersebut serbuk akan bereaksi membentuk hingga tidak adanya perubahan struktur. Hasil pengujian dengan XRD dapat dilihat pada Gambar 6<sup>[4-5]</sup>. Pada suhu lebih rendah dari  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , sebagian besar puncaknya adalah lapisan oksida Mn dari  $(\text{La, Sr})_{1+n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 2$ ). Selain itu puncak dari  $n=1$  juga terlihat (pada sudut  $2\theta = 33\text{ }^\circ$ ). Hal ini memperlihatkan tidak terbentuknya fasa tunggal. Setelah suhu dinaikkan puncak dari  $n=1$  terlihat semakin mengecil, dan akhirnya pada suhu pemanasan  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  puncak itu tidak terlihat lagi, hal ini menandakan pada suhu  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , hanya  $n=2$  saja yang bereaksi membentuk fasa tunggal (Gambar 6).

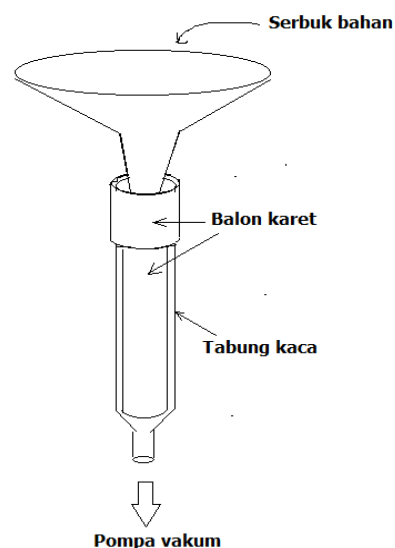
## Pembuatan Batang Pellet

Berdasarkan analisa dengan DTA/DTG dan XRD, maka kemudian dibuat batang pellet dengan bahan serbuk  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , dan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ <sup>[4-5]</sup>. Masing-masing serbuk dipanaskan pada suhu  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  (lingkungan udara), selama 10 jam, kemudian dicampur untuk mendapatkan komposisi  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0,4$ ) dan diaduk selama 10 jam. Setelah diaduk, dilakukan pemanasan awal pada suhu  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  (lingkungan udara). Setelah itu serbuk diaduk lagi selama 10 jam. Kemudian dimasukkan kedalam balon karet. Proses pemasukan serbuk bahan kedalam balon karet. Proses pemasukan serbuk bahan ke dalam balon karet memakai cara seperti pada Gambar 7. Pompa vakum dipakai untuk membuat balon karet merapat ke

dalam dinding tabung kaca sehingga proses pemasukan serbuk bahan ke dalam balon karet dapat dilakukan dengan mudah. Setelah serbuk bahan dimasukkan, ujung balon karet diikat (Gambar 7).

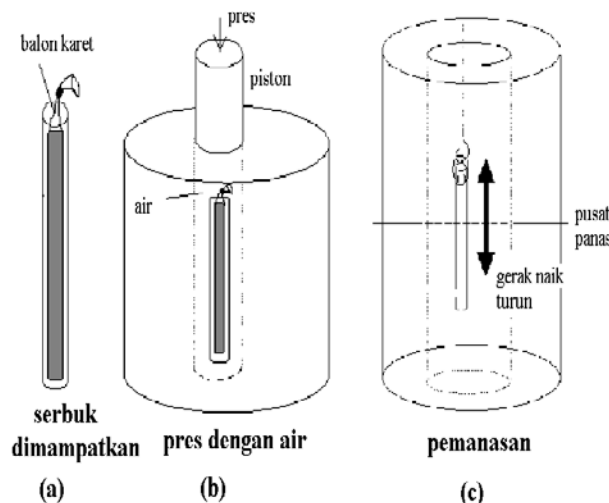


**Gambar 6.** Hasil analisa XRD serbuk, setelah pemanasan awal pada suhu  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  –  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  (tanda arah bidang kristal pada puncak di suhu  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  adalah arah kristal untuk  $(\text{La, Sr})_{1+n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ,  $n=2$ ). (sinar X yang dipakai adalah  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0,1542\text{ nm}$ )<sup>[7]</sup>



**Gambar 7.** Pengisian serbuk bahan ke dalam balon karet (diameter dalam tabung kaca sekitar 2 cm)

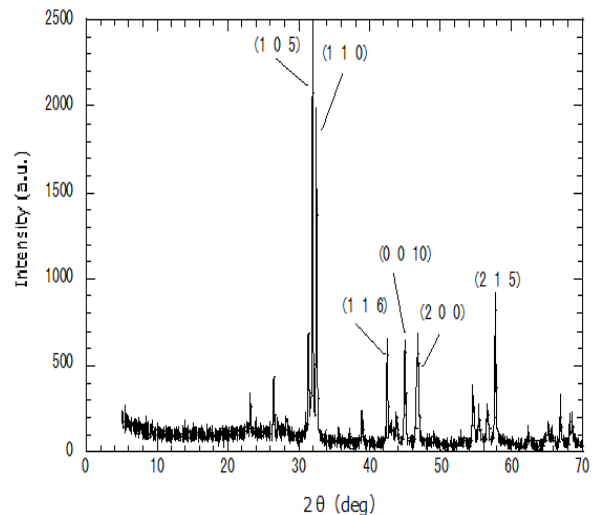
Agar tidak terjadi perubahan bentuk dari batang pellet ketika dipres dalam air, sample dimasukkan ke dalam pipa tembaga (Gambar 8a), dan kemudian dipres dalam air hingga tekanan 1,5 ton/cm<sup>2</sup> (Gambar 8b). Setelah dipisahkan dari balon karet, kemudian dipanaskan lagi pada suhu 1300 °C dengan cara menggantungnya dan digerakkan naik turun pada lingkungan udara selama 25 jam (Gambar 8c). Keuntungan cara penggantungan pada pemanasan ini ialah dapat meratakan suhu pemanasan pada seluruh batang pellet, dan mencegah perubahan bentuk ketika pemanasan, sehingga dapat dipakai untuk penumbuhan kristal tunggalnya secara stabil. Batang pellet yang diperoleh mempunyai diameter sekitar 0,5 cm dan panjang 14 cm. Untuk pengkristalisasi dengan metoda FZ<sup>[3-5]</sup> diperlukan 2 batang pellet bagian atas yang lebih panjang dan bagian bawah yang lebih pendek.



**Gambar 8.** Tahapan pembuatan batang pellet (a) serbuk bahan dimasukkan ke dalam balon karet dan disangga dengan pipa tembaga, (b) kemudian dipres dengan memakai CIP, (c) dan kemudian dipanaskan di dalam tungku pemanas

### Analisa Akhir Batang Pelet dengan Memakai XRD

Hasil analisa XRD setelah pemanasan pada batang pellet ditunjukkan pada Gambar 9. Arah kristal pada gambar tersebut adalah arah kristal pada fasa (La, Sr)<sub>1+n</sub>Mn<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n = 2).



**Gambar 9.** Hasil XRD pada batang pellet

### KESIMPULAN

Dari studi penelitian yang telah dilakukan pada pembuatan kristal tunggal dapat ditarik kesimpulan bahwa :

1. Masing-masing bahan dasar yaitu SrCO<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dan La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tidak mengalami penyerapan ataupun pembebasan kalor yang memperlihatkan tidak terjadinya perubahan struktur pada pemanasan dengan suhu diatas 1200 °C.
2. Setelah pemanasan pada suhu antara 1200°C sampai 1300 °C, masih terlihat adanya fasa n=1 yang terbentuk. Sedangkan untuk suhu 1450 °C, puncak dari fasa n=1 tersebut menghilang, yang menunjukkan terbentuknya fasa tunggal n=2.
3. Batang pellet berbahan dasar serbuk SrCO<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dan La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berhasil dibuat dengan memakai CIP.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Yoshizawa dan seluruh anggota Yoshizawa lab. di Universitas Iwate, Jepang yang telah banyak membantu riset ini.

### DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, "Interplane

Tunneling Magnetoresistance in a Layered Manganite Crystal”, Science vol 274, 6 Dec 1996 hal 1698.

- [2] R. Suryanarayanan, J. Berthon, I. Zelenay, B. Martinez, X. Obradors, “Semiconductor – metal transition, thermoelectric power and giant magneto resistance of the double Mn perovskite  $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”, Physica B 259-261 (1999) 837-838.
- [3] Agung Imaduddin, (2001) “*Growth and physical properties of  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  single crystals*”, Iwate University.
- [4] H. Kanazawa, (2000), “*FZ method growth and appraisal of  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  single crystals*”, Iwate University.
- [5] Agung Imaduddin, “Metoda FZ pada Pembuatan Kristal Tunggal  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”, Metalurgi, April 2011, preprint .
- [6] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura,

(1995), “*Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$* ”, Physical Review B, vol 51, 20, hal.14103.

- [7] J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke, (1995) “Phase in the perovskite-Type  $\text{LaMnO}_3$  Solid Solution and the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  Phase Diagram”, Journal of Solid State Chemistry 114, hal. 516-523.

## RIWAYAT PENULIS

**Agung Imaduddin** lahir di Bandung, 29 September 1971. Menamatkan pendidikan *bachelor* di bidang *metallurgy* di Iwate University, Iwate-Japan pada tahun 1995. Menamatkan *master* dan *doctor* di bidang *material science and engineering* di Iwate University, Iwate-Japan pada tahun 1997 dan 2001. Saat ini aktif bekerja pada Pusat Penelitian Metalurgi-LIPI, Puspiptek Serpong.