

DOI: doi.org/10.21009/SPEKTRA.012.08

PENGARUH DOPING NI TERHADAP RESISTIVITAS SENYAWA $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

Utami Widyaiswari^{1,a)}, Budhy Kurniawan¹⁾, Agung Imaduddin²⁾, Sitti Ahmiatri Saptari³⁾

¹Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok, 16424

²Pusat Penelitian Metalurgi dan Material, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia Gd 470 Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, 15314

³Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah Jakarta, Ciputat, 15412

Email: ^{a)}widyaiswari_utami@yahoo.com

Abstrak

Penelitian terhadap sifat listrik material lanthanum manganat telah dilakukan. Perubahan sifat listrik senyawa *mixed valence manganites* dipengaruhi oleh pemberian doping pada site La dan Mn. Dalam penelitian kali ini, senyawa $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ dibuat dengan metode sintesa sol gel. Senyawa yang dibuat kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD) untuk mengetahui struktur sampel, selanjutnya diuji dengan menggunakan *cryogenic magnetometer* untuk mengukur resistivitas sampel sebagai fungsi temperatur. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa senyawa yang dibentuk memiliki struktur Rhombohedral dengan *space group* R-3c dan ukuran kristalit kurang dari 100 nm. Pemberian doping Ni tidak merubah struktur kristal namun berpengaruh terhadap penurunan parameter kisi kristal dan ukuran kristalit. Hasil pengukuran resistivitas menunjukkan bahwa senyawa yang diuji berperilaku sebagai isolator dan doping Ni meningkatkan resistivitas sampel.

Kata-kata kunci: Resistivitas, mixed valence manganites, doping Ni, metode sol gel.

Abstract

Transport properties of lanthanum manganites have been studied. Mixed valence manganites material transport properties changed with doping at La and Mn site. In this study, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ material was synthesized using sol gel method. These samples were characterized using X-Ray Diffractometer (XRD) to investigate the structure of samples. While the resistivity of samples as a function of temperature was measured using cryogenic magnetometer. XRD result showed that samples were having Rhombohedral structure with R-3c space group and crystallite size smaller than 100 nm. Ni doping have not changed crystal structure but decreased lattice parameter and size of the crystal. Resistivity measurement result showed insulator behavior of the samples and Ni doping enhanced the resistivity of samples.

Keywords: Resistivity, mixed valence manganites, Ni doped, sol gel method.

1. PENDAHULUAN

Material lanthanum manganat telah banyak diteliti karena sifat listrik dan magnet serta efek magnetoresistan yang menarik [1]. Penelitian terhadap bahan *perovskite* manganat pertama kali dilakukan oleh G. H. Jonker dan van Santen (1950) yang menunjukkan sifat *ferromagnetic-metallic* pada material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ saat $x = 0,33$ dengan $T_c^{\text{max}} \approx 370$ K [2]. Sifat yang ditunjukkan material LaMnO_3 dengan

doping Sr berbeda dengan sifat listrik dan magnet material LaMnO_3 tanpa doping, dimana hanya ada ion Mn dengan valensi $3+$, material tersebut bersifat *antiferromagnetic-insulator*. Perubahan fasa listrik dan magnet yang terjadi dipengaruhi oleh valensi ion Mn yang ada pada material. Material LaMnO_3 hanya memiliki ion Mn dengan valensi $3+$, yang spinnya tersusun secara antiferomagnetik dan tidak mengijinkan terjadinya transfer elektron, atau dengan kata lain elektron terlokalisasi. Sedangkan pada material LSMO, doping Sr menyebabkan adanya ion Mn dengan valensi berbeda, yaitu ion Mn^{3+} dan ion Mn^{4+} [2]. Interaksi $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ menyebabkan interaksi *Double Exchange* [3], yaitu transfer elektron secara simultan dari ion Mn^{3+} ke oksigen dan dari oksigen ke ion Mn^{4+} . Interaksi *Double Exchange* menyebabkan transfer elektron lebih mudah dan menurunkan resistivitas material.

Penelitian Balcells *et al* (1998) menunjukkan bahwa ukuran grain berpengaruh terhadap resistivitas material $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Ukuran grain material tersebut semakin besar saat temperatur *annealing* yang digunakan semakin tinggi. Hasil penelitian mereka menunjukkan bahwa semakin kecil ukuran grain, semakin tinggi resistivitas material tersebut karena bertambahnya *tunnel barrier* antar grain [4].

Hasil penelitian terdahulu menunjukkan bahwa *site* Mn sangat berpengaruh terhadap sifat listrik dan magnet bahan. Banyak penelitian dilakukan dengan memberikan doping pada *site* Mn [5-8]. Penelitian yang dilakukan umumnya menggunakan metode sintesa *solid state reaction* dan menunjukkan bahwa pemberian doping (Fe, Cu, Ti, dan Ni) pada *site* Mn material *mixed valence manganites* meningkatkan resistivitas material. Hasil penelitian Ahmed *et al* menunjukkan bahwa pemberian doping Ni juga berpengaruh terhadap parameter kisi kristal karena vakansi oksigen yang disebabkan oleh jari-jari ionik ion Ni^{2+} yang lebih besar dari ion Mn [8]. Pada penelitian kali ini, material LSMO doping Ni yang diteliti disintesa dengan metode sol gel. Material yang sudah dibuat kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD dan diukur resistivitasnya menggunakan *cryogenic magnetometer*.

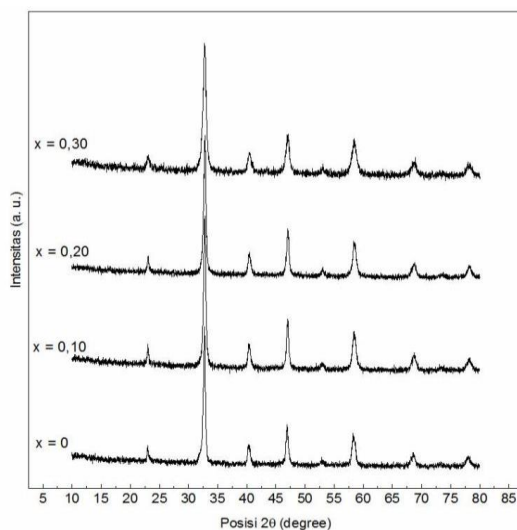
2. METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang digunakan adalah metode eksperimen. Sampel LSMNO dengan variasi komposisi Ni, $x = 0; 0,10; 0,20; \text{ dan } 0,30$ disintesa dengan menggunakan metode sol gel yang merujuk pada penelitian sebelumnya [9-11]. Prosedur pembuatan sampel dimulai dengan menimbang bahan dasar La_2O_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan asam sitrat sebagai katalis sesuai perhitungan stoikiometri. Selanjutnya dibuat larutan nitrat masing-masing bahan dasar, kemudian dicampur dan diaduk dengan magnetic stirrer. Setelah larutan homogen, larutan ammonia diteteskan sedikit demi sedikit hingga pH mencapai nilai 5,6 – 7 pada temperatur 80°C agar terjadi reaksi dan larutan dapat mengental.

Setelah sampel mengental, sampel dipanaskan pada temperatur 120°C selama 2 jam hingga kandungan air berkurang, dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada temperatur 550°C selama 5 jam. Selanjutnya sampel digerus dan disinter pada temperatur 850°C selama 10 jam, dan digerus kembali. Sampel yang telah berbentuk powder kemudian dikarakterisasi struktur krsitalnya dengan XRD. Setelah diperoleh sampel dengan fase tunggal, sampel dikompaksi hingga membentuk *bulk* untuk dilakukan pengukuran resistivitas menggunakan *cryogenic magnetometer*.

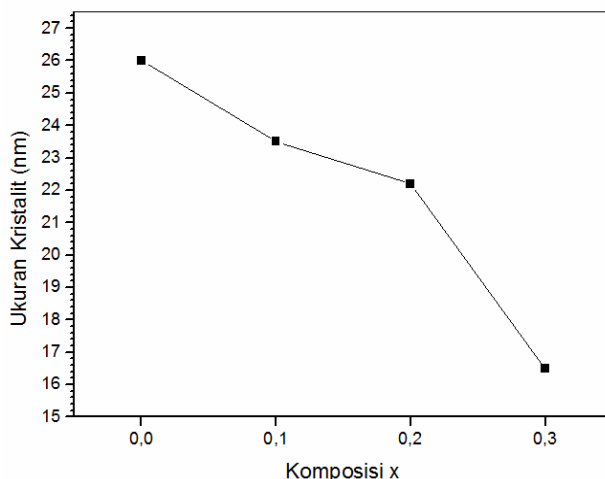
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa sampel memiliki fase tunggal tanpa pengotor dengan pola difraksi seperti yang ditunjukkan Gambar 1. Hasil *refinement* dengan metode Rietveld *analysis* menunjukkan bahwa sampel memiliki struktur kristal Rhombohedral dengan *space group* R-3c. Nilai parameter kisi, volume kristal, dan ukuran kristalit terangkum dalam Tabel 1.



Gambar 1. Pola XRD sampel $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

Tabel 1 menunjukkan adanya penurunan parameter kisi dengan bertambahnya doping Ni. Penurunan parameter kisi disebabkan oleh substitusi ion Mn^{3+} (0,645 Å) dan Mn^{4+} (0,53 Å) oleh ion Ni^{2+} (0,69 Å). Jari-jari ionik Ni^{2+} yang lebih besar dari jari-jari Mn menyebabkan vakansi oksigen yang menyebabkan penurunan parameter kisi kristal.

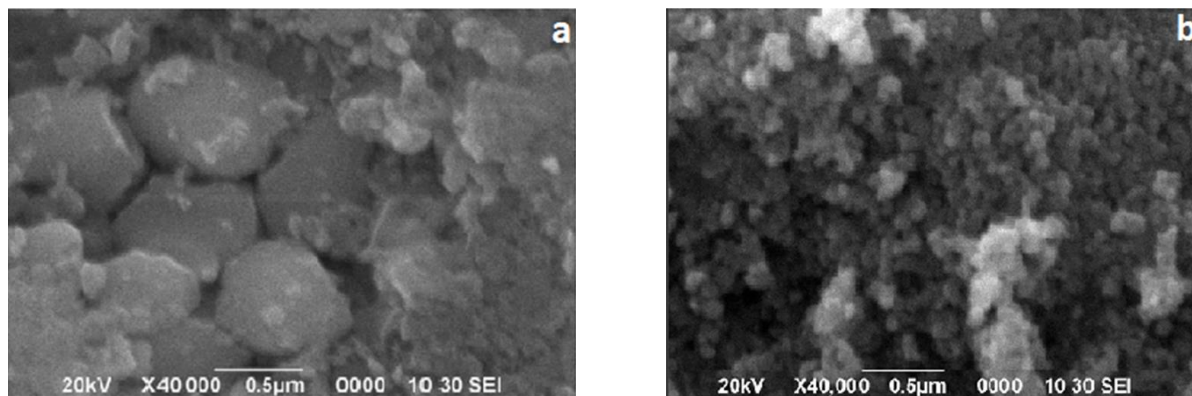


Gambar 2. Ukuran kristalit sampel LSMNO terhadap variasi komposisi doping Ni.

Hasil *refinement* juga menunjukkan adanya penurunan ukuran kristalit dengan bertambahnya doping Ni, seperti ditunjukkan oleh Gambar 2. Hasil SEM sampel tanpa doping dan sampel dengan doping Ni, $x = 0,10$, menunjukkan perubahan morfologi, dan terlihat ukuran *grain* yang semakin kecil.

Tabel 1. Hasil refinement data XRD sampel $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

<i>Sampel</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>Volume</i> (Å ³)	<i>Ukuran Kristalit</i> (nm)
x = 0	5,4875	5,4875	13,359	348,38	26,01
x = 0,10	5,4808	5,4808	13,332	348,82	23,50
x = 0,20	5,4789	5,4789	13,328	346,48	22,20
x = 0,30	5,4807	5,4807	13,334	346,86	16,49



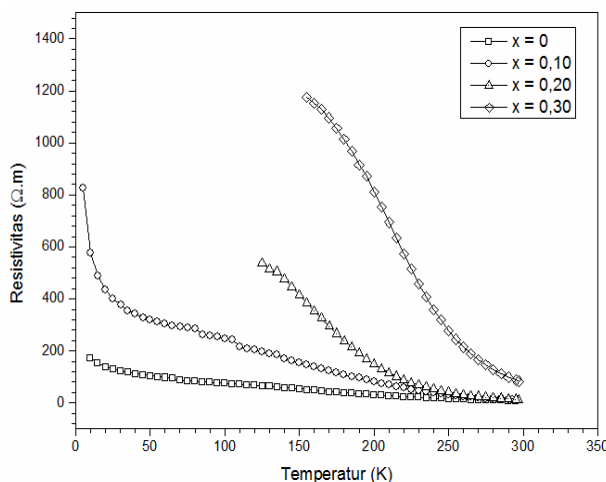
Gambar 3. Hasil SEM (a) sampel $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ tanpa doping Ni dan (b). dengan $x = 0,10$

Pengukuran resistivitas sampel menggunakan alat *cryogenic magnetometer* yang bekerja berdasarkan prinsip kerja *Four Point Probe* (FPP). Hasilnya diperoleh data resistansi sebagai fungsi temperatur. Dengan mengetahui dimensi sampel, data resistansi yang diperoleh dapat diolah menjadi data resistivitas menggunakan persamaan (1) berikut,

$$\rho = R \frac{A}{l} \tag{1}$$

dengan R, l, dan A berturut-turut adalah resistansi, ketebalan, dan luas penampang bahan.

Grafik resistivitas sebagai fungsi temperatur ditunjukkan pada Gambar 4. Hasilnya menunjukkan bahwa sampel yang diperoleh bersifat isolator ketika temperatur diturunkan dari temperatur ruang (~ 300 K) menuju temperatur ~ 10 K.



Gambar 4. Grafik resistivitas sebagai fungsi temperatur sampel $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

Resistivitas sampel terlihat meningkat dengan bertambahnya doping Ni pada temperatur di bawah temperatur ruang. Meningkatnya resistivitas sampel saat doping Ni bertambah juga ditunjukkan oleh penelitian Ahmed *et al* [8].

Peningkatan resistivitas sampel dapat dikaitkan dengan ukuran kristalit sampel yang semakin kecil dengan bertambahnya doping Ni. Penelitian Balcells *et al* juga menunjukkan hal yang serupa, yaitu semakin kecil ukuran grain material, maka resistivitas material tersebut akan semakin meningkat [4]. Balcells *et al* mengemukakan bahwa dengan menurunnya ukuran grain material, maka jarak antar grain akan semakin besar sehingga potensial penghalang antar grain semakin besar dan proses transfer elektron melalui proses *tunneling* semakin sulit [4]. Hal ini berdampak pada meningkatnya resistivitas material. Hasil yang serupa juga ditunjukkan oleh penelitian Zhang *et al*.

Zhang *et al* menunjukkan bahwa semakin kecil ukuran grain suatu material, semakin besar resistivitasnya yang dijelaskan melalui model *core-shell* [12].

Selain dipengaruhi oleh semakin sulitnya proses *tunnel* elektron saat ukuran kristalit sampel menurun, peningkatan resistivitas sampel saat doping Ni meningkat juga dipengaruhi oleh penurunan rasio Mn^{3+}/Mn^{4+} [8]. Berkurangnya jumlah ion Mn^{3+} menyebabkan turunnya peluang untuk terjadi interaksi *Double Exchange* karena ion Mn^{3+} merupakan ion yang berkontribusi terhadap jumlah pembawa muatan. Ion Mn^{3+} memiliki empat elektron pada orbital 3d, dengan tiga elektron mengisi level energi t_{2g} dan satu elektron mengisi level energi e_g . Elektron pada level energi e_g merupakan elektron yang terdelokalisasi dan terlibat dalam transfer elektron. Oleh karena itu, berkurangnya ion Mn^{3+} berpengaruh terhadap penurunan peluang terjadi interaksi *Double Exchange*.

4. KESIMPULAN

Sampel $La_{0,67}Sr_{0,33}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ yang dihasilkan memiliki fase tunggal dengan struktur kristal Rhombohedral dengan *space group* R-3c. Pemberian doping Ni tidak mengubah struktur kristal, namun berpengaruh terhadap penurunan parameter kisi kristal dan ukuran kristalit sampel. Resistivitas sampel mengalami peningkatan dengan bertambahnya doping Ni. Hal ini berkaitan dengan menurunnya ukuran kristalit sampel dan berkurangnya rasio ion Mn^{3+}/Mn^{4+} yang berpengaruh terhadap berkurangnya interaksi *Double Exchange* saat doping Ni meningkat.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada pihak Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP), Kementerian Keuangan, Republik Indonesia atas bantuan dana penelitian tesis yang diberikan melalui program Beasiswa Tesis LPDP.

DAFTAR ACUAN

- [1] D. Cao, Y. Zhang, W. Dong, J. Yang, W. Bai, Y. Chen, G. Wang, X. Dong, and X. Tang, Structure, magnetic and transport properties of $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$ thin films by sol gel method, *Ceram. Intl*, 41 (2015), p. 381-386.
- [2] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica*, XVI (1950), p. 337-349.
- [3] C. Zener, Interaction between the d shells in the transition metals, *Phys. Rev.*, 81 (1951), p. 440-444.
- [4] L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martinez, and X. Obradors, High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites, *Phys. Rev. B*, 58 (1998), p. 697-700.
- [5] Y. Cui, H. Ge, Y. Han, G. Jia, X. Wang, Y. Cao, and J. Zhang, Study of transport behavior for Fe-doping $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ perovskite manganese, *J. Zhejiang Univ. Sci.*, 5 (2004), p. 603-608.
- [6] L. Pi, X. Xu, and Y. Zhang, Anomalous transport properties of heavily doped polycrystalline $La_{0,825}Sr_{0,175}Mn_{1-x}Cu_xO_3$, *Phys. Rev. B*, 62 (2000), p. 5667—5673.
- [7] J. Hu, H. Qin, J. Chen, and Z. Wang, Enhancement of room temperature magnetoresistance in $La_{0,67}Sr_{0,33}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ manganites, *Mater. Sci. Eng. B*, 90 (2002), p. 146-148.
- [8] A. M. Ahmed and A. E. A. Mohamed, Magnetoresistive properties of Ni-doped $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ manganites, *Rare Met.*, 2015.
- [9] D. T. M. Hue, T. V. Manh, L/ H. Anh, L. V. Hong, M. H. Phan, P. T. Huyen, and H. D. Chinh, Sol-gel synthesis, characterization, and magnetic properties of double layered provskite manganite $La_{1,25}Sr_{1,75}Mn_2O_7$, *IEEE Trans. Magn.*, 50 (2014).

- [10]M. Gupta, P. Yadav, W. Khan, A. Azam, A. H. Naqvi, and R. K. Kotnala, Low temperature synthesis and magnetoresistance study of Nano $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3, 0.33, \text{ and } 0.4$) perovskite, *Adv. Mater. Lett.*, 3 (2012), p. 220-225.
- [11]M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, and A. Rousset, Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing, *Solid State Sci.*, 4 (2002), p. 125-133.
- [12]N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, and Y. Du, Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, 56 (1997), p. 8138-8142.