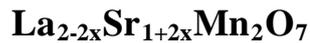


METODA FZ PADA PEMBUATAN KRISTAL TUNGGAL



Agung Imaduddin

Puslit Metalurgi – LIPI

Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314

E-mail: agungi@gmail.com

Intisari

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,4$) mempunyai CMR (*Colossal Magnetoresistance*) terbesar dibandingkan bahan Mn oxide lainnya^[1]. Untuk menyelidiki sifat CMR ini, kita harus dapat membuat kristal tunggalnya. Untuk itu kami telah membuat kristal tunggal $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,4$) atau disebut LSMO 327. Kristal tunggal kami buat dengan metoda FZ (*Floating Zone*). Sebelum pembuatan kristal tunggal dengan memakai metoda FZ, kami telah menganalisa hubungan suhu dan konsentrasi x dengan memakai *thermo-couple* dan analisa EPMA (*Electron Probe Microanalysis*). Setelah penumbuhan dengan memakai metoda FZ, analisa struktur kristal dan sifat kristalisasinya pada hasil kristal tunggalnya dilakukan dengan memakai XRD dan *rocking curve*, kemudian kami juga memakai EPMA untuk mengetahui komposisi unsur yang terbentuk. Dari hasil metoda FZ ini diketahui bahwa permukaan *cleave* (permukaan kelupas) nya adalah bidang ab, dan memiliki nilai *half full value width* nya $0,115^\circ$, yang menunjukkan kualitas kristal tunggal yang tinggi. Dari EPMA diketahui bahwa nilai x pada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ adalah 0,409.

Kata kunci : CMR, Kristal tunggal, LSMO 327, Metoda floating zone

Abstract

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.4$) has the most large CMR (*Colossal Magnetoresistance*)^[1]. In order to research on CMR effect, we have to prepare high quality single crystals. We have grown $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ single crystal of $x = 0.4$ (or LSMO 327). We have grown single crystals with FZ (*Floating Zone*) method. Before growing single crystals using the FZ method, we have analyzed the relation of temperature and concentration x by using thermo-couple and analysis of EPMA (*Electron Probe Microanalysis*). After growing using the FZ method, analysis of crystal structure and its crystallization properties were carried out using XRD and *Rocking curve*, then we were also using EPMA to determine its elemental composition. From the results of the FZ method, we know that the cleaved surface is the ab plane, and has a half full value width of 0.115° , which indicates a high quality single crystal. From the EPMA result, we know that the value of x at the $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ is 0.409.

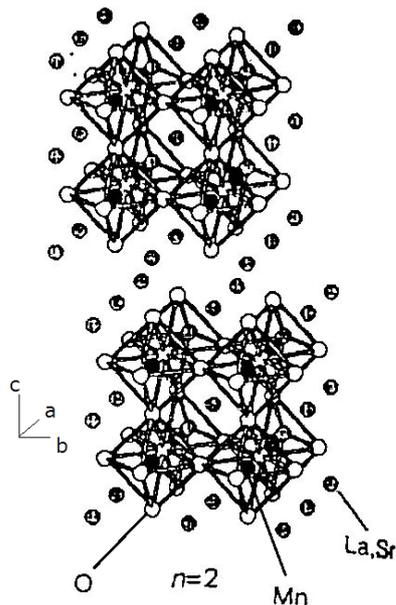
Keywords : CMR, Single crystal, LSMO, Floating zone method

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 memiliki 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. *Layered Mn oxide* yang memiliki $n = 2$ (atau disebut LSMO 327) mempunyai sifat MR (*magnetoresistance*) yang tertinggi dibanding bahan lainnya^[2]. Selain memiliki sifat MR yang tinggi, LSMO 327 juga memiliki sifat *insulator* pada suhu di atas T_C dan sifat logam pada suhu di bawah T_C ^[3]. Sampai saat ini, pembuatan kristal tunggal LSMO 327 sangat sedikit

dibandingkan bahan lainnya, hal ini disebabkan pembuatan kristal tunggal yang relatif lebih sulit dibandingkan bahan lainnya^[4]. Untuk dapat menyelidiki sifat fisika pada elektron Mn ini, diperlukan kristal tunggal yang memiliki kualitas yang tinggi. Sampel LSMO 327 mempunyai struktur tetragonal dimana elektron bergerak pada permukaan *ab* atau pada lapisan Mn-O nya dan pada permukaan *ab* ini kelupas (*cleave*) nya terjadi (Gambar 1).

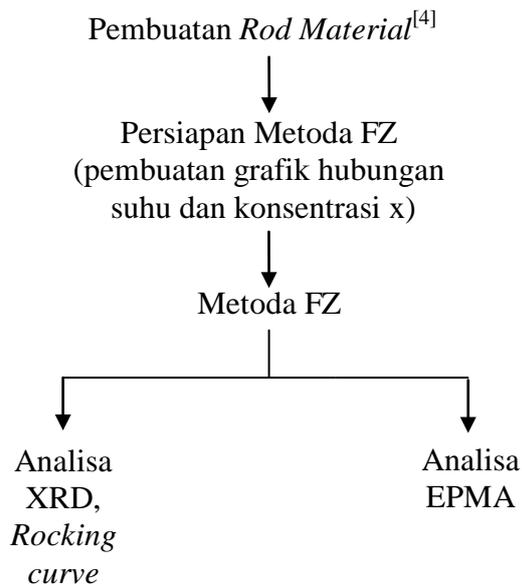


Gambar 1. Struktur Kristal pada $(La, Sr)_{1+n}Mn_nO_{3n+1}$ ($n = 2$) atau disebut LSMO 327, ($a=b=3,87\text{ \AA}$, $c=20,14\text{ \AA}$)

Untuk itu pada tulisan ini, kami akan menyampaikan pembuatan kristal tunggal $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ (dengan nilai $x = 0,4$), yang kami laksanakan di Universitas Iwate, Jepang.

PROSEDUR PERCOBAAN

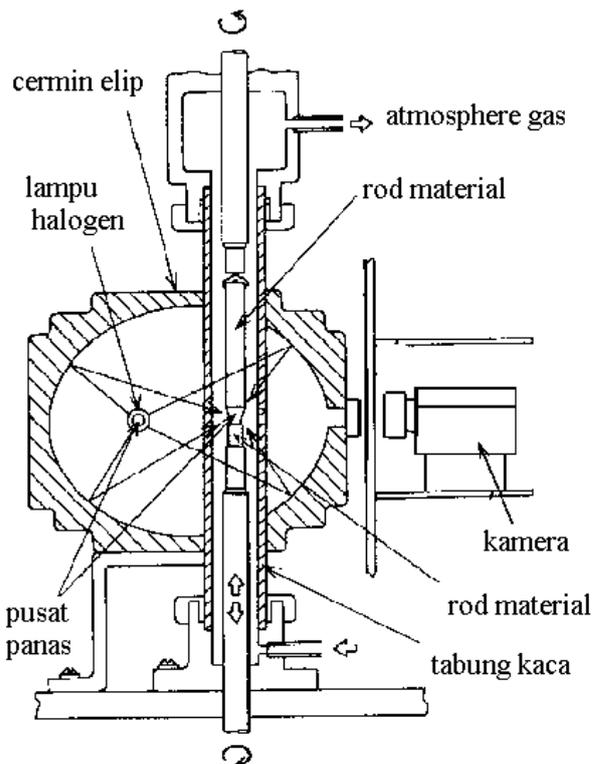
Pembuatan kristal tunggal LSMO 327 dibuat berdasarkan alur seperti dibawah ini (Gambar 2).



Gambar 2. Alur pembuatan kristal tunggal dengan metoda FZ

Pembuatan *rod material* (batang pelet) pada sampel ini kami jelaskan pada tulisan kami yang lain^[4]. Pemanasan dengan cahaya lampu halogen pada metoda FZ ini sangat efektif bagi pembuatan kristal tunggal pada bahan oksida. Pada salah satu titik pusat cermin elip, terletak lampu halogen dan pada titik pusat lainnya terletak *rod material* yang akan dipanaskan.

Kelebihan metoda FZ ini antara lain ialah karena tidak memakai bejana sehingga dapat menghindari pencemaran sampel oleh bejana, dapat memakai lingkungan gas/ *atmosphere* apa saja. Kelemahannya ialah karena hanya mengandalkan daya adhesi cair sampel, apabila bagian cairnya panjang, akan mudah terputus. Gambar 3 memperlihatkan skema alat metoda FZ yang kami pergunakan.

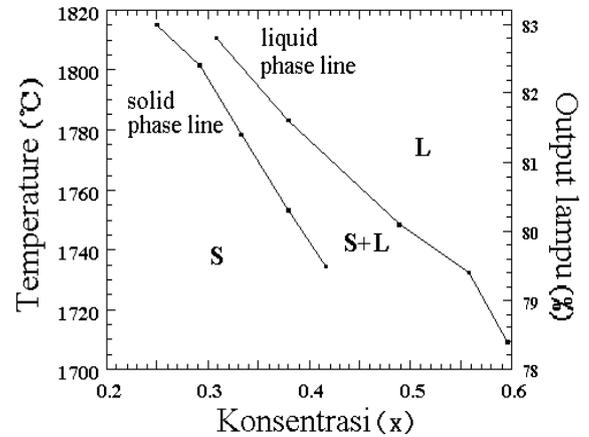


Gambar 3. Skema metoda FZ yang memakai halogen lampu untuk memanaskan

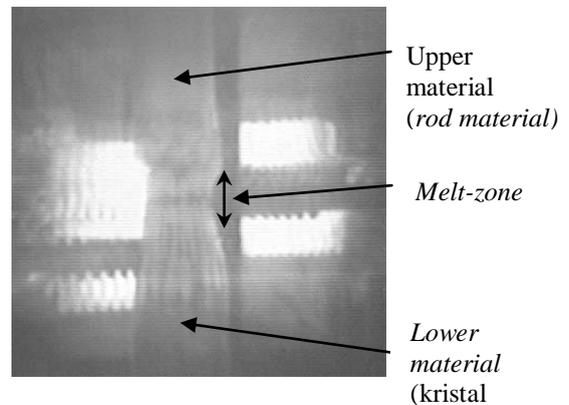
Kami memakai alat metoda FZ yang diproduksi perusahaan *Crystal System*, tipe FZ-T-10000-H. Alat FZ ini tidak dilengkapi sensor suhu. Untuk itu kami melakukan juga percobaan untuk mengetahui hubungan *output* lampu halogen dan suhu.

Gambar 4 menunjukkan grafik kondisi konsentrasi x pada garis kondisi padat dan garis kondisi cair [5]. Pada sumbu vertikalnya untuk mengetahui hubungan *output* lampu dan suhu, kami mula-mula mengukur hubungan suhu dan *output* lampu dengan memakai *thermal-couple*. Untuk sumbu horizontalnya, kami mengukur dengan EPMA pada sampel. Untuk membuat garis kondisi padat (*solid phase line*), kami mengukur dengan EPMA pada bagian selain ujung atas sampel. Sedangkan untuk membuat garis kondisi cair (*liquid phase line*), kami mendinginkan secara tiba-tiba di bagian ujung sampel, setelah itu kami ukur dengan EPMA. Dari hasil pengamatan terlihat ketika sampel tumbuh pada FZ, *melt zone*-nya terdiri atas jumlah Sr yang

berlebihan dan ketika suhunya turun jumlah Sr nya mengkristal mengikuti garis kondisi padat. Dari gambar tersebut kita dapat mengatur *output* lampu halogen, untuk mencapai konsentrasi x yang seharusnya.



Gambar 4. Grafik kondisi padat dan cair terhadap temperatur



Gambar 5. Kondisi kristal tunggal saat penumbuhan dengan metoda FZ (berdasarkan pengamatan dengan kamera)

Kondisi penumbuhan kristal tunggal dengan metoda FZ dapat dilihat di Gambar 5. *Rod material* digantung lurus kemudian diletakkan pada pusat panas sehingga mencair sebagian (*melt-zone*) yang kemudian diturunkan sedikit demi sedikit. *Shaft* (batang) atas dan bawah kami putar berlawanan, dengan masing-masing putaran 50 rpm dan 6 rpm. Kami turunkan *melt-zone* nya hingga mendingin perlahan lahan dengan kecepatan 1,0 mm/h dan kemudian mengkristal. Ketika *melt-zone*

nya sudah mencapai ujung atas, maka *rod material*nya menjadi kristal tunggal. Untuk mempertahankan kondisi bentuk *melt-zone* ini, maka gaya adhesi, kerapatan, suhu, kecepatan pindah akan sangat mempengaruhi.

Alat FZ ini menggunakan 4 cermin elip dengan 4 halogen lampu dengan kekuatan masing-masing 1 kW sehingga cahaya panas dapat dipusatkan ke *melt-zone* dari hampir semua arah sehingga dapat menghindari perbedaan suhu pada *melt-zone*.

Untuk melihat keadaan *melt-zone* nya, dipergunakan kamera monitor. Dari kamera langsung ke monitor televisi. Ketika pertumbuhan, dengan melihat *melt-zone* nya, suhu (*output* lampu), kecepatan pengisian (kecepatan turun *upper material*) dan kecepatan penumbuhan (kecepatan turun *lower material*) dapat dicocokkan. Lingkungan gas (pada riset ini memakai gas O₂) dialirkan dari bawah ke atas. Ketika kristalisasi terjadi, kami mengamati kondisi *melt-zone* nya melalui monitor televisi. Apabila suhu terlalu tinggi, *melt-zone* nya akan semakin panjang sehingga mudah putus. Apabila suhu terlalu rendah, *melt zone* nya akan mengecil dan akhirnya *rod material* atas dan bawah akan berbenturan. Setelah penumbuhan awal sekitar 5 mm, *melt-zone* akan stabil dan pengontrolan suhunya akan semakin tidak diperlukan. Kecepatan *shaft* atas dan bawah untuk turun masing-masing 1,5 mm/jam dan 1,0 mm/jam. Hal ini disebabkan kerapatan atom kristal tunggal (sampel dibagian bawah *melt-zone*) lebih tinggi dibandingkan *rod material* (sampel dibagian atas *melt-zone*).



Gambar 6. Foto kristal tunggal yang telah dibuat dengan metoda FZ (diameter sekitar 5 mm)

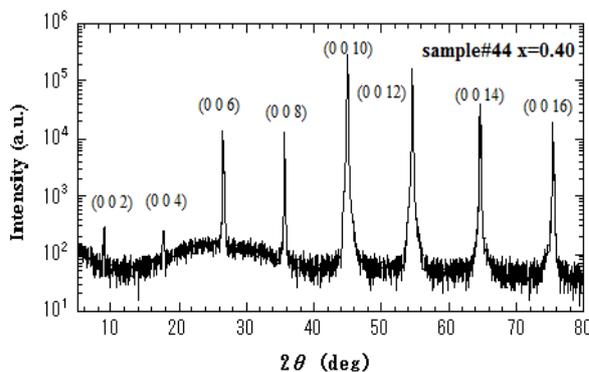
Gambar 6 memperlihatkan foto kristal tunggal yang telah ditumbuhkan dengan metoda FZ. Bagian kanan yang lebih pendek adalah sisa *upper material* (*rod material*), sedangkan bagian kiri yang lebih panjang adalah kristal tunggal yang telah ditumbuhkan (bagian kiri dari batang ini adalah *rod material* yang dipakai sebagai bibit kristal tunggal).

HASIL DAN PEMBAHASAN

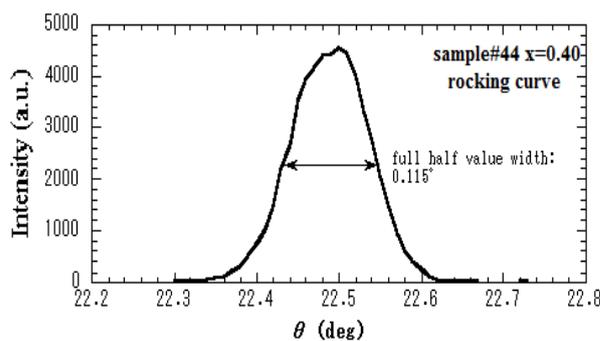
Setelah pengkristalisasi dengan FZ, sampel kristal tunggal yang diperoleh mempunyai panjang sekitar 30 mm. Kemudian kami potong dengan panjang sekitar 5 mm dengan *diamond cutter*. Pada bidang yang terpotong terlihat adanya *grain* yang banyak pada bagian bawah sampel. *Grain* ini semakin berkurang pada bagian atas sampel menandakan kristalisasi yang terjadi. Setelah kami kelupas permukaannya, kami analisa permukaan kelupasnya dengan XRD (Gambar 6)^[5-6]. Pada Gambar 7 itu terlihat bahwa *peak* untuk sumbu c terlihat semuanya. Disini kami melihat permukaan kelupasnya tegak lurus terhadap sumbu c. Pada *peak* (0 0 10), kami melihat *rocking curve* nya. *Rocking curve* pada XRD adalah metoda untuk mengetahui kualitas kristal tunggal suatu bahan, dimana pada *peak* tertinggi suatu permukaan kristal tunggal, sudut detektor sinar-X nya dibuat tetap, tapi sudut permukaan sampel di-*scanning* pada sekitar sudut *peak* tersebut. Semakin kecil lebar (derajat) pada setengah tinggi *peak* (*full half value width*), maka hal itu menandakan semakin tingginya kualitas kristal tunggalnya. Dari hasil *rocking curve* nya terlihat nilai *full half value width* nya, sebesar 0,115° (Gambar 7), yang merupakan angka yang kecil bagi bahan kristal tunggal oksida. Disini kami melihat bahwa sampel ini memiliki kualitas yang tinggi^[5].

Setelah memastikan bahwa permukaan kelupasnya itu sumbu c, kami analisa dengan *Back Reflection Laue Photograph* untuk menentukan sumbu a dan b. Metoda

penentuan arah sumbu kristal dengan *Back-Reflection Laue* ini kami jelaskan di tulisan kami yang lain^[7]. Setelah sumbu *a* dan *b* ditemukan, kami potong berdasarkan sumbu-sumbunya. Berdasarkan karakterisasi dengan EPMA, diketahui bahwa sampel $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ini memiliki perbandingan jumlah atom $\text{La} : \text{Sr} : \text{Mn} : \text{O} = 1,4724 : 2,2668 : 2,0832 : 6,1764$, atau dengan nilai $x = 0,409$.



Gambar 7. Hasil XRD pada permukaan kelupasnya



Gambar 8. Rocking curve pada peak (0 0 10)

KESIMPULAN

Kami telah mempergunakan metoda FZ untuk membuat kristal tunggal $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,4$). Ketika penumbuhan kristal dengan FZ, kami memakai lingkungan gas O_2 dan kecepatan tumbuhnya kami kontrol sangat lambat yaitu 1,0 mm/h. Sampel yang kami peroleh kami lihat permukaan kelupasnya, yang

setelah dianalisa dengan XRD permukaan kelupasnya adalah bidang *ab*. Dan dari hasil EPMA, diketahui bahwa nilai *x* pada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ adalah 0,409. Dari grafik *rocking curve* nya, kami lihat nilai *half full value width* nya yaitu $0,115^\circ$ yang menandakan bahwa sampel ini memiliki kualitas yang tinggi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Prof. Yoshizawa dan seluruh anggota Yoshizawa lab. di Universitas Iwate Jepang, yang telah banyak membantu riset saya pada program doctoral ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, Y. Tokura. 1996. *Interplane Tunneling Magnetoresistance in a Layered Manganite Crystal*: 1698. Science, 274.
- [2] 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: 14103.
- [3] J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke. 1995. *Phase in the perovskite-Type LaMnO_3 + Solid Solution and the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ Phase Diagram*: 516-523. Journal of Solid State Chemistry 114.
- [4] Imaduddin Agung. 2011. *Pembuatan Batang Pelet $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Sebagai Bahan Penumbuhan Kristal Tunggal*. Preprint .
- [5] Imaduddin Agung. 2011. *Pemakaian Metoda Back-Reflection Laue Untuk Menentukan Arah Sumbu Kristal Tunggal pada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$* . Preprint.
- [6] Imaduddin Agung. 2001. *Growth and Physical Properties of $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Single Crystals*.

Doctoral Thesis: Iwate University.

- [7] Imaduddin Agung, H. Kanazawa, N. Yoshimoto, M. Yoshizawa. 2000. *Crystal Growth and Physical Properties of $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$* : 502-504. Physica B, 281&282.

RIWAYAT PENULIS

Agung Imaduddin lahir di Bandung pada 29 September 1971. Lulus S1, S2 dan S3 dari Iwate University Jepang dan bekerja sebagai staf peneliti di Puslit Metalurgi sejak 1989 sampai saat ini.