

245847

4000008509

HADIAH



KESAN PEMANASAN TERHADAP PENDOPAN FERUM
PADA BAHAGIAN MANGAN DALAM
SISTEM $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO)

CHUAH CHOON HAI

DISERTASI INI DIKEMUKAKAN UNTUK MEMENUHI
SEBAHAGIAN DARIPADA SYARAT MEMPEROLEHI IJAZAH
SARJANA MUDA SAINS DENGAN KEPUJIAN

PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

PROGRAM FIZIK DENGAN ELEKTRONIK
SEKOLAH SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

PERPUSTAKAAN UMS JUL 2006



1400008509



PENGAKUAN

PUMS99:1

UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

in dan ringkasan yang

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS@

DUL: KESAN PEMANASAN TERHADAP PENDOPAN FERUM
OADA BAHAGIAN MANGAN DALAM SISTEM LASZ CARB/MnO₂(KM)

AZAH: SARJANA MUDA SAINS (FRIK DENGAN ELECTRONIC)

AYA UAH CHOON HAI
(HURUF BESAR) SESI PENGAJIAN: 2003 - 2006

Choon Hoi
2006

UAH CHOON HAI

HS2003 – 3368

Tengku membenarkan tesis (LPSM/Sarjana/Doktor Falsafah) ini disimpan di Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut:-

1. Tesis adalah hakmilik Universiti Malaysia Sabah.
2. Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dibenarkan membuat salinan untuk tujuan pengajian sahaja.
3. Perpustakaan dibenarkan membuat salinan tesis ini sebagai bahan pertukaran antara institusi pengajian tinggi.
4. Sila tandakan (/)

SULIT

(Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau Kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di dalam AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD

(Mengandungi maklumat TERHAD yang telah ditentukan oleh organisasi/badan di mana penyelidikan dijalankan)

TIDAK TERHAD

Disahkan Oleh

Choon Hoi

(TANDATANGAN PENULIS)

(TANDATANGAN PUSTAKAWAN)

Alamat Tetap: 19, TKT MPAN INDAH 3,
TENGAH, 88400
BET MERTAJAM. P. PINANG.

En. ALVIE LO SIN YOI

Nama Penyelia

Tarikh: 17/4/2006

Tarikh: _____

CATATAN:- *Potong yang tidak berkenaan.

**Jika tesis ini SULIT atau TERHAD, sila lampirkan surat daripada pihak berkuasa /organisasi berkenaan dengan menyatakan sekali sebab dan tempoh tesis ini perlu dikelaskan sebagai SULIT dan TERHAD.

@Tesis dimaksudkan sebagai tesis bagi Ijazah Doktor Falsafah dan Sarjana secara penyelidikan atau disertai bagi pengajian secara kerja kursus dan Laporan Projek Sarjana Muda (LPSM).

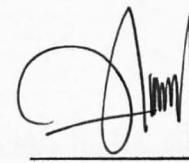


UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

DIPERAKUKAN OLEH

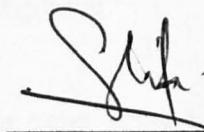
Tandatangan

- 1. PENYELIA**
(EN. ALVIE LO SIN VOI)



10/4/2006

- 2. PEMERIKSA 1**
(EN. SAAFIE SALLEH)



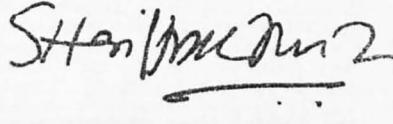
10/4/06

- 3. PEMERIKSA 2**
(DR. ABDULLAH CHIK)



10/4/06

- 4. DEKAN**
(SUPT/KS PROF. MADYA DR. SHARIFF A.K
OMANG)



10/4/06



PENGHARGAAN

Dengan berkat syukur dan keizinan dari Yang Maha Esa, maka tesis ini dapat disiapkan dengan sempurna. Ribuan terima kasih pada penama-penama berikut atas sumbangan dan kerjasama yang telah diberikan dalam rangka menyiapkan penyelidikan ini:

- En. Alvie Lo Sin Vui, selaku penyelia utama projek ini atas tunjuk ajar, bimbingan dan nasihat kepada saya dengan sepenuhnya sepanjang tempoh kajian ini dijalankan agar saya dapat melaksanakan kajian saya ingin dengan sebaiknya.
- Prof. Dr. Abdul Halim Shaari (UPM), selaku penyelia yang sentiasa memberi bimbingan, tunjuk ajar dan nasihat sepanjang tempoh kajian ini dan memberi kebenaran kepada saya untuk menjalani kajian ini Fakulti Sains dan Pengajian Alam Sekitar
- Pembantu makmal dan pelajar master (UPM) yang sentiasa memberi tunjuk ajar semasa menjalankan ujikaji di makmal dan memberi idea yang beras untuk menyelesaikan masalah kajian ini.
- Ahil Keluarga saya yang terutama emak, ayah dan teman wanita saya iaitu Lim Seow Cheng telah banyak memberi sokongan dan berdoa untuk menyiapkan kajian.
- Kepada pihak-pihak lain yang terlibat secara langsung atau tidak langsung dalam membantu saya menyiapkan kajian ini.

ABSTRAK

Suatu siri sampel $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ dengan $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ dan 0.2 telah disediakan melalui teknik tindak balas keadaan pepejal. Kajian sampel terhadap kesan pendopan tanpa pemanasan dan kesan pemanasan pada suhu 1000°C , 1150°C dan 1300°C ke atas sifat struktur dan fasa sampel, sifat CMR dan morfologi permukaan sampel dalam sistem LCMFO. Sampel tanpa pemanasan menunjukkan nilai CMR negatif paling tinggi iaitu 18.68% bagi sampel $x=0.05$. Kesan pemanasan semula sampel asal menunjukkan penurunan nilai CMR negatif dengan peningkatan suhu. Ini berlaku disebabkan oleh pertumbuhan butiran menyebabkan liang-liang udara berkurang maka pergerakan elektron yang lemah merentasi setiap butiran. Corak XRD menunjukkan kewujudan fasa yang sama bagi setiap peringkat pendopan sebelum atau selepas pemanasan sampel. Semua sampel tanpa pemanasan menunjukkan tidak ada perubahan isipadu unit sel, maka terbukti bahawa semua sampel adalah membentuk sistem hablur ortorombus kerana serupa saiz ion Fe^{3+} dan Mn^{3+} . Pada suhu pemanasan 1000°C , 1150°C dan 1300°C , sampel LCMFO mengalami perubahan isipadu unit sel disebabkan oleh perubahan mikrostruktur. Morfologi permukaan bagi semua sampel menunjukkan kekasaran permukaan bertambah secara punca min kuasa dua terhadap setiap peringkat pendopan sebelum atau selepas pemanasan sampel. Pada suhu pemanasan 1150°C menunjukkan kekasaran permukaan bertambah paling tinggi daripada 376.5 nm kepada 624.7 nm . Fenomena ini disebabkan oleh pertumbuhan butiran yang optimum berlaku dalam sampel menyebabkan saiz butiran menjadi besar dan sempadan antara butiran semakin rapat.

ABSTRACT

A series of bulk samples $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ with $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ dan 0.2 were prepared using solid-state reaction technique. This study is carried out to determine the effect of doping without annealing dan doping with annealing at 1000°C , 1150°C and 1300°C and above for the properties of structure and sample phase, properties of CMR and sample surface morphology in LCMFO system. Sample without annealing shows that CMR have the highest negative value is 18.68% for sample $x=0.05$. The original samples have been annealed again show that negative value of CMR decreased with the increasing of temperature. This happened because of the growth of grain which caused the porosities of sample become small, therefore the nobilities of electron become slow when passed every grain. XRD pattern shows the existing of the same phase for every level of sample doping , before or after annealing. All the sample without annealing shows that there is no changes of unit-cell volume, therefore this proof the all samples are form of crystalline orthorhombic system because the ion size of Fe^{3+} and Mn^{3+} are similar. At annealing temperature of 1000°C , 1150°C and 1300°C , the volume of unit cell changed in the LCMFO due to the changes of microstructure. The surface morphology for all the sample shows the surface roughness increase by root mean square for every level of sample doping, before or after annealing. At the annealing temperature of 1150°C , the surface roughness increased the most from 376.5 nm to 624.7 nm . The phenomena happened due to the optimum grain growth in the sample which caused the size of grain become large and the boundary between grain become near.

KANDUNGAN

	Muka Surat
PENGAKUAN	ii
PENGESAHAN	iii
PENGHARGAAN	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
SENARAI KANDUNGAN	vii
SENARAI JADUAL	x
SENARAI RAJAH	xi
SENARAI FOTO	xiv
SENARAI SIMBOL	xv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 PENGENALAN	1
1.2 APLIKASI MAGNTORINTANGAN	3
1.3 TUJUAN KAJIAN	4
1.4 OBJEKTIF KAJIAN	4
1.5 SKOP KAJIAN	5
BAB 2 ULASAN PERPUSTAKAAN	6
2.1 PENGENALAN	6
2.2 TEORI MANGANIT PERVOSKITE	7
2.2.1 Tindakan Bersaling Tukar Ganti Berganda	8
2.2.2 Jahn-Teller	10
2.2.3 Tindakan Bersaling Supertukar Ganti	11
2.2.4 Sudut Pengikatan Mn dan Jarak Pengikat	14
2.3 TEORI KEMAGNETAN	15
2.3.1 Keparamagnetan	16
2.3.2 Keferomagnetan	17
2.3.3 Keantiferomagnetan	19
2.4 KERENTANAN MAGNET	22
2.5 HUKUM CURIE-WEISS	22
2.6 SIFAT MANGANIT PEROVSKITE	24

2.6.1 Sistem $\text{La}_{1-x}\text{C}_x\text{MnO}_3$	25
2.6.2 Sistem $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	27
2.6.3 Sistem $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$	29
BAB 3 METODOLOGI	30
3.1 PENYEDIAN SAMPEL	30
3.1.1 Penyedian Serbuk	30
3.1.2 Pencampurann Bahan Kimia	33
3.1.3 Pra-sinter	35
3.1.4 Pengisar dan Mengayak	38
3.1.5 Proses Pengacuan dan Pemampatan	39
3.1.6 Proses Persinteran Akhir	40
3.2 PROSES PEMANASAN DAN PROSES PENCIRIAN SAMPEL	
SEBELUM ATAU SELEPAS PEMANASAN SAMPEL	41
3.3 PENCIRIAN SAMPEL	44
3.3.1 Kajian Struktur Bahan Menggunakan Pembelauan Sinar-X	44
3.3.2 Pengukuran Magntorintangan Menggunakan Sistem Pengukuran Magneterintangan Penduga Empat Titik	47
3.3.3 Kajian Morfologi Permukaan Bahan Menggunakan Mikroskop Tenaga Atom	49
BAB 4 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	52
4.1 PENGENALAN	52
4.2 KESAN PENDOPAN KE ATAS CORAK XRD	52
4.3 KESAN PEMANASAN KE ATAS CORAK XRD	54
4.3.1 Kesan Pemanasan Ke Atas Corak XRD Pada Suhu 1000°C	54
4.3.2 Kesan Pemanasan Ke Atas Corak XRD Pada Suhu 1150°C	57
4.3.3 Kesan Pemanasan Ke Atas Corak XDR Pada Suhu 1300°C	58
4.4 KESAN PENDOPAN KE ATAS SIFAT CMR	60
4.5 KESAN PEMANASAN KE ATAS SIFAT CMR	61
4.5.1 Kesan Pemanasan Ke Atas Sifat CMR Pada Suhu 1000°C	62
4.5.2 Kesan Pemanasan Ke Atas Sifat CMR Pada Suhu 1150°C	63
4.5.3 Kesan Pemanasan Ke Atas Sifat CMR Pada Suhu 1300°C	64
4.6 KESAN SEBELUM ATAU SELEPAS PEMANASAN KE ATAS CMR UNTUK SETIAP SAMPEL	66



4.7	KESAN PENDOPAN KE ATAS MORFOLOGI PERMUKAAN SAMPEL	70
4.8	KESAN PEMANASAN KE ATAS MORFOLOGI PERMUKAAN SAMPEL	75
4.8.1	Kesan Pemanasan ke Atas Morfologi Pemukaan Sampel Pada suhu 1000°C	79
4.8.2	Kesan Pemanasan Ke Atas Morfologi Pemukaan Sampel Pada Suhu 1150°C	74
4.8.3	Kesan Pemanasan Ke Atas Morfologi Pemukaan Sampel Pada Suhu 1300°C	82
BAB 5 KESIMPULAN DAN CADANGAN		87
5.1	KESIMPULAN	87
5.2	CADANGAN	89
RUJUKAN		91
LAMPIRAN		96



SENARAI JADUAL

No. Jadual	Muka Surat
4.1 Parameter kekisi $a \neq b \neq c$ dan isipadu unit sel dalam sistem LCMFO	53
4.2 Parameter kekisi $a \neq b \neq c$ dan isipadu unit sel dalam sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada 1000°C	56
4.3 Parameter kekisi $a \neq b \neq c$ dan isipadu unit sel dalam sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada 1150°C	57
4.4 Parameter kekisi $a \neq b \neq c$ dan isipadu unit sel dalam sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada 1300°C	59



SENARAI RAJAH

No. Rajah	Muka Surat
1.1 Skema struktur hablur daripada perovskite	2
2.1 Skema tindakan bersaling tukar ganti berganda bagi Mn-O-Mn	9
2.2 Satu lakaran membahagi sub-tenaga yang degenerasi peringkat atom 3d ke rendah t_{2g} dan tinggi e_g	11
2.3 Skema tindakan bersaling supertukar ganti melalui pemindah- π dan pemindahan- σ	14
2.4 Skema penyusunan spin atom paramagnet	17
2.5 Skema penyusunan spin atom dalam feromagnet	19
2.6 Skema penyusunan spin atom dalam antiferomagnet	21
2.7 Graf $1/\chi$ lawan T kewujudan kelakuan antiferomagnetik sampe bagi suhu <i>Neel</i>	21
2.8 Graf $1/\chi$ lawan T menunjukkan kewujudan fasa paramagnet pada T_c	24
2.9 Rajah fasa sistem $La_{1-x}C_xMnO_3$	27
3.1 Langkah-langkah penyediaan sampel	32
3.2 Keadaan proses pra-sinter	38
3.3 Keadaan proses sinter akhir	41
3.4 Langkah-langkah proses pemanasan dan proses pencirian sampel	43
3.5 Skema pembelauan sinar-X dalam atom	45
3.6 Skema pengukuran magnetorintangan	48
3.7 Skema mikroskop tenaga atom	50
4.1 Corak XRD dengan pendopan Fe pada julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ untuk sistem LCMFO	54
4.2 Corak XRD dengan pendopan Fe pada julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ untuk sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada suhu $1000^\circ C$	56
4.3 Corak XRD dengan pendopan Fe pada julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ untuk sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada suhu $1150^\circ C$	58
4.4 Corak XRD dengan pendopan Fe pada julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ untuk sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada suhu $1300^\circ C$	59



4.5	Lengkungan CMR bagi sampel dengan pendopan Fe dalam julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ pada suhu bilik dalam sistem LCMFO	61
4.6	Lengkungan CMR bagi sampel dengan pendopan Fe dalam julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ dalam sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada suhu 1000°C	63
4.7	Lengkungan CMR bagi sampel dengan pendopan Fe dalam julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ dalam sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada suhu 1150°C	64
4.8	Lengkungan CMR bagi sampel dengan pendopan Fe dalam julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ dalam sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada suhu 1300°C	65
4.9	Nilai peratusan CMR bagi sampel $x=0.00$ melalui sebelum atau pemanasan pertama, pemanasan kedua dan pamanasan ketiga pada suhu berlainan iaitu 1000°C , 1150°C dan 1300°C	68
4.10	Nilai peratusan CMR bagi sampel $x=0.05$ melalui sebelum atau pemanasan pertama, pemanasan kedua dan pamanasan ketiga pada suhu berlainan iaitu 1000°C , 1150°C dan 1300°C	68
4.11	Nilai peratusan CMR bagi sampel $x=0.10$ melalui sebelum atau pemanasan pertama, pemanasan kedua dan pamanasan ketiga pada suhu berlainan iaitu 1000°C , 1150°C dan 1300°C	69
4.12	Nilai peratusan CMR bagi sampel $x=0.15$ melalui sebelum atau pemanasan pertama, pemanasan kedua dan pamanasan ketiga pada suhu berlainan iaitu 1000°C , 1150°C dan 1300°C	69
4.13	Nilai peratusan CMR bagi sampel $x=0.20$ melalui sebelum atau pemanasan pertama, pemanasan kedua dan pamanasan ketiga pada suhu berlainan iaitu 1000°C , 1150°C dan 1300°C	70
4.14	Morfologi permukaan sampel diimbas seluas $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ dalam sistem LCMFO pada suhu bilik dengan kepekatan pendopan Fe bagi (a) $x=0.00$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$ (d) $x=0.15$ dan (e) $x=0.20$	74
4.15	kekasarahan permukaan secara pmk bagi sampel dengan kepekatan pendopan Fe dalam julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ tanpa suhu pemanasan	74
4.16	Morfologi permukaan sampel diimbas seluas $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ dalam sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada suhu 1000°C	



dengan kepekatan pendopan Fe bagi (a) $x=0.00$, (b) $x=0.05$,	
(c) $x=0.10$ (d) $x=0.15$ dan (e) $x=0.20$	78
4.17 kekasaran permukaan secara pmk bagi sampel dengan kepekatan pendopan Fe dalam julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ melalui pemanasan sampel pada suhu 1000°C	78
4.18 Morfologi permukaan sampel diimbas seluas $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ dalam sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada suhu 1150°C dengan kepekatan pendopan Fe bagi (a) $x=0.00$, (b) $x=0.05$,	
(c) $x=0.10$ (d) $x=0.15$ dan (e) $x=0.20$	81
4.19 kekasaran permukaan secara pmk bagi sampel dengan kepekatan pendopan Fe dalam julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ melalui pemanasan sampel pada suhu 1150°C	82
4.20 Morfologi permukaan sampel diimbas seluas $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ dalam sistem LCMFO melalui pemanasan sampel pada suhu 1300°C dengan kepekatan pendopan Fe bagi (a) $x=0.00$, (b) $x=0.05$,	
(c) $x=0.10$ (d) $x=0.15$ dan (e) $x=0.20$	85
4.21 kekasaran permukaan secara pmk bagi sampel dengan kepekatan pendopan Fe dalam julat $0.0 \leq x \leq 0.20$ melalui pemanasan sampel pada suhu 1300°C	86

SENARAI FOTO

No. Foto		Muka Surat
3.1	Penimbang elektronik yang jenis <i>Scintech, model SA120 Rev-B</i>	31
3.2	Belanga seramik dan bebola alumina	34
3.3	Mesin pengisar elektronik jenis <i>Pascal Engineering, Model 1600-VS-A</i>	34
3.4	Ketuhur jenis SL <i>Shel Lab, Model 1330FX</i>	35
3.5	Lesung penumbuk polimer dan lesung polimer	37
3.6	Tiub ketuhur jenis <i>Carbolite SRF16/75610</i>	37
3.7	Pengayak	39
3.8	Mesin mampat	40
3.9	Mesin Pembelauan Sinar – X jenis <i>Philips Model PW 1830</i>	46
3.10	Mesin pengukuran magnetorintangan penduga empat titik	48
3.11	Mikroskop tenaga atom (AFM)	51

SENARAI SIMBOL

CMR	Colossal magnetoresistance
MR	Magnetoresistance
GMR	Giant magnetoresistance
ρ	kerintangan
T_p	Suhu peralihan fasa
AMR	<i>Anisotropic magnetoresistance</i>
TMR	<i>Tunneling magnetoresistance</i>
OMR	<i>Ordinary magnetoresistance</i>
JT	<i>Jahn-Teller</i>
T	Suhu
H	Medan magnet
T_c	Suhu Curie
C	Pemalar Curie
T_N	Suhu Neel
χ_m	Kerentanan magnet
M	Kemagnetan
Θ	Titik Curie paramagnet
AFMI	Penebat antiferromagnet
FMM	Logam feromagnet
FMI	Penebat feromagnet
λ	Panjang gelombang sinar-X
θ	Sudut sinar
A	Dwivalen
R	Trivalen
d	Jarak antara atom
a,b,c	Parameter kekisi
hkl	Indek miller.
R_0	Rintangan dalam keadaan medan magnet sifat
R	Rintangan
R_h	Rintangan dalam keadaan medan magnet luaran
AFM	Mikroskop tenaga atom

XRD	Pembelauan sinar-X
V	Voltan
I	Arus
T _{SG}	Suhu beku spin
Mn	Mangan
Fe	Ferum
Al	Aluminum
LCMO	Sistem La-Ca-Mn-O
LCMFO	Sistem La-Ca-Mn-Fe-O
LCMAO	Sistem La-Ca-Mn-Al-O
Pmk	Punca min kuasa dua
S_q	Kekasaran permukaan
η	Amplitud pada titik (x,y)
N	Bilangan profil
M	Bilangan titik per profil.

BAB 1

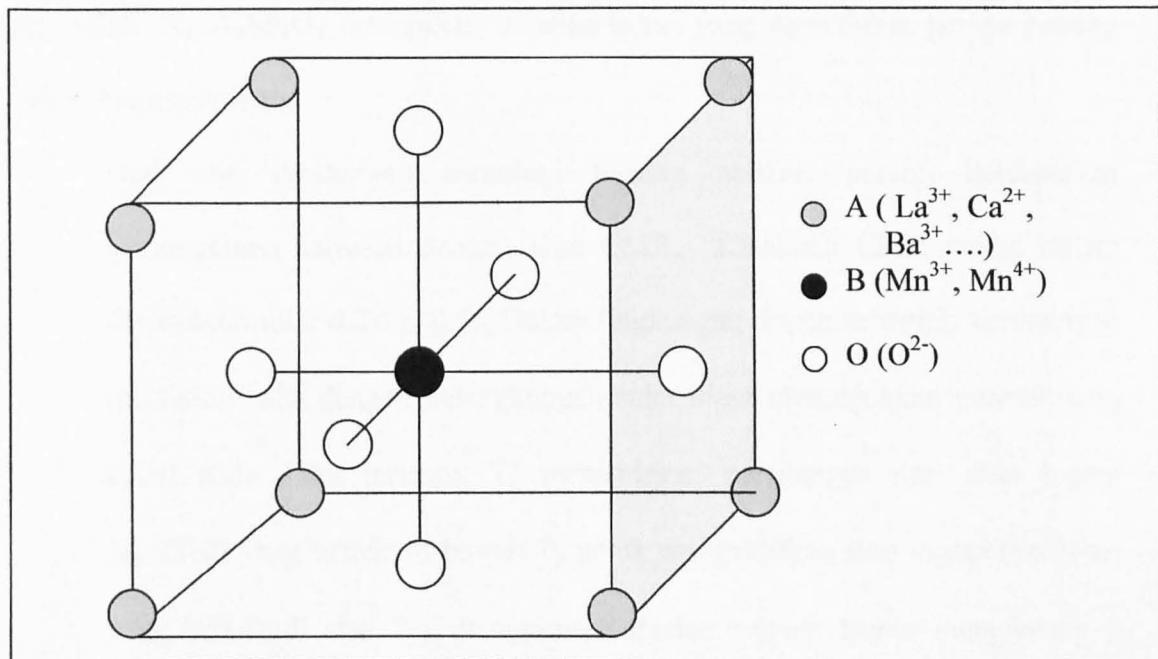
PENDAHULUAN

1.1 PENGENALAN

Sejak penemuan unsur nadir bumi yang mengandungi mangan oksida merupakan sebab utama perkembangan penyelidikan dalam bidang ini. Sejak permulaan awal 1900-an, kajian yang dijalankan oleh penyelidik menunjukkan sebahagian manganit boleh menunjukkan perubahan fasa magnet pada keadaan suhu bilik di mana terdapat medan magnet yang merangsangkan satu peralihan dari keadaan logam ke penebat (Chahara *et al.*, 1993, Helmolt *et al.*, 1993 dan Jin, 1994). Hasil kajian menunjukkan mangnit mengandungi magnetorintangan yang tinggi, oleh yang demikian ia dipanggil magnetorintangan raksasa (CMR).

Magnetorintangan (MR) ialah suatu perubahan yang besar dalam rintangan elektrik apabila medan magnet digunakan pada kumpulan oksida tentu berlaku di mana kebanyakannya mengandungi unsur mangan (Mn). Bahan manganit terdiri daripada struktur hablur jenis perovskite iaitu $R_{1-x}A_xMnO_3$ yang menunjukkan unit sel dari perovskite, di mana R ialah ion trivalen nadi bumi seperti La, Nd dan Pr dan A ialah dwivalen seperti Ca, Sr, Ba, dan Pb. Struktur hablur ini dapat digambarkan seperti dalam Rajah 1.1. Kebenaran tentang formula struktur perovskite masih diakui

oleh ahli sains sehingga sekarang (Jonker & Santen, 1950). Dalam bahan jenis perovskite akan menghasilkan satu perubahan besar dalam kerintangan elektrik dengan kewujudan medan magnet.



Rajah 1.1 Skema struktur hablur daripada perovskite

CMR disebabkan oleh peralihan penebat logam yang merangsangkan medan magnet boleh dijumpai dalam struktur hablur. Struktur hablur dikenali sebagai perovskite di mana atom-atom yang tersusun dalam lapisan diskrit terdiri daripada berlainaan komposisi. Bahan yang disebabkan oleh kesan CMR muncul pada keadaan asal adalah tak homogen kerana wujud kecenderungan mengalami pemisahan keadaan. Ahli sains menyatakan bahawa CMR dapat diperhatikan dalam dua kumpulan daripada mangan oksida, iaitu dipanggil perovskite dan sebatian *pyrochlore*. Selain itu, kelakuan CMR boleh dijumpai dalam *Europium Chacogenides*.

Pada tahun 1994, magnetorintangan dari mangan oksida jenis perovskite dalam sistem $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+d}$ ditemui oleh McCormack (Turilli & Licci, 1996). Hasil kajian menunjukkan peningkatan nilai peratusan CMR dalam rintangan adalah lebih besar daripada magnetorintangan gergasi (GMR). Pada masa kini, manganit perovskite $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ merupakan sebatian bahan yang memainkan peranan penting dalam dua aspek iaitu:

- i. Dari segi pandangan teknologi tentang aplikasi peranti berdasarkan kemungkinan sebatian dengan sifat CMR. Kelakuan CMR wujud dalam lingkungan julat $0.2 < x < 0.5$. Dalam lingkungan dopan sebegini, kerintangan (ρ) lawan suhu dengan kelengkungan suhu biasa menunjukkan puncak yang tajam pada suhu tertentu, T_p menandakan persilangan dari sifat logam ($d\rho/dt > 0$) yang berada di bawah T_p untuk mengaktifkan sifat logam ($d\rho/dt < 0$) yang berada di atas T_p . Penggunaan medan magnet luaran menghalang ρ dengan kuat dan bergerakan puncak kerintangan ke suhu yang lebih tinggi. Sehubungan itu, menghasilkan CMR dekat dengan T_p .
- ii. Dari segi penyelidikan asal, masih terdapat banyak kekurangan dari segi perjelasan teori kuantitatif kerana kurangnya minat ahli sains.

1.2 APLIKASI MAGNETORINTANGAN

Penemuan dopan dalam manganit perovskite, $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ memberikan peluang yang baru dalam pelbagai aplikasi peranti dan prinsip-prinsip fizik asas (Kim *et al.*, 1999). Kesan CMR ini mempunyai potensi dalam bidang teknologi bermagnet seperti berikut:

- i. Magnet transistor

- ii. Kepala pembaca cakera keras
- iii. MRAM memori
- iv. Magnet sensor

1.3 TUJUAN KAJIAN

Tujuan kajian ini adalah menentukan cirian sistem La-Ca-Mn-Fe-O (LCMFO) terhadap kesan pemanasan (*annealing*) dan kesan pendopan ferum (Fe) dalam bahagian Mn sistem La-Ca-Mn-O (LCMO). Penyelidikan ini adalah untuk mencari bahan baru yang menunjukkan sifat-sifat magnet dan elektronik seperti kandungan semi logam dalam nadi bumi dan sebatian mangan oksida, dan peranan Mn dalam kekonduksian dan sifat CMR.

1.4 OBJEKTIF KAJIAN

Objektif kajian ini adalah menkaji kesan pendopan dan kesan suhu pemanasan terhadap sistem La-Ca-Mn-O (LCMO). Maka formula pendopan dalam sistem LCMO ialah $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Pencirian sampel dilakukan untuk menkaji kesan pendopan dan kesan pemanasan bagi sistem LCMFO adalah seperti berikut:

- i. Menentukan kesan pendopan Fe ke atas sifat struktur dan fasa sampel, morfologi permukaan sampel, dan sifat CMR.
- ii. Menentukan kesan pemanasan ke atas sifat struktur dan fasa sampel, morfologi permukaan sampel, dan sifat CMR.

BAB 2

ULASAN PERPUSTAKAAN

2.1 PENGENALAN

Pada awal tahun 1990-an, had pencapaian sensor MR mengembang secara mendadak dengan penemuan kesan GMR pada tahun 1988 oleh kumpulan penyelidik Baibich. Dalam beberapa tahun berikutnya, penemuan baru tentang CMR dalam dopan manganit perovskite di filem nipis pada suhu bilik, ini telah membuka peluang baru bagi aplikasi yang berpotensi dalam bidang industri sensor (Sun & Gupta, 1998). Justeru itu, terdapat banyak eksperimen dan teori telah dijalankan untuk memahami kajian terhadap kesan MR.

MR ialah perubahan rintangan elektrik disebabkan oleh medan magnet luaran. Nilai positif dan negatif MR merujukkan kepada penambahan dan pengurangan rintangan dengan medan magnet. Secara umum, MR boleh mengklasifikasikan asal kepada beberapa kategori iaitu, *ordinary magnetoresistance* (OMR), *anisotropic magnetoresistance* (AMR), *colossal magnetoresistance* (CMR), *giant magnetoresistance* (GMR) dan *tunneling magnetoresistance* (TMR).



2.2 TEORI MANGANIT PEROVSKITE

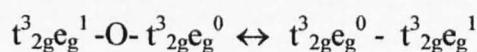
Pada awal tahun 1950-an, ahli sains mula menjumpai manganit perovskite. CMR manganit telah dikaji dengan teliti untuk kegunaan teknologi tentang MR, tetapi bahan tersebut juga merupakan kepentingan saintifik, sebagai contoh penguasaan kekonduksian logam melalui hubungan yang kuat (Ramirez, 1997). Kebiasanya sebatian LaMnO_3 antiferomagnet, jika antara 10% dan 50% ion La^{3+} digantikan dengan ion dwivalen seperti Sr^{2+} , Ca^{2+} , atau Ba^{2+} maka rintangan menurun secara mendadak dan bahan yang wujud bertukar menjadi feromagnet. Kesan penggantian ion 2^+ dengan ion 3^+ dalam tapak La adalah memaksa Mn yang berhampiran berubah dari ion 3^+ kepada 4^+ . Di mana Mn^{3+} dan Mn^{4+} adalah berada bersebelah tapak Mn, kewujudan kekonduksian dengan loncatan elektron dari Mn^{3+} dan Mn^{4+} yang melalui perantaraan anion oksigen. Polarisasi spin bagi loncatan arus harus diperlukan untuk proses serentak loncatan dua elektron iaitu dari Mn^{3+} ke O^{2-} dan dari O^{2-} ke Mn^{4+} . Oleh itu, pertukaran antara Mn^{3+} dan Mn^4 berlaku yang dipanggil tukar ganti berganda (*Double Exchange*).

Menurut teori tindakan bersaling tukar ganti berganda yang asas yang pertama kali dicadangkan oleh Zener pada tahun 1951 telah digunakan untuk menjelaskan fenomena MR (Dionne, 1996). Namun, teori tindakan bersaling tukar ganti berganti tidak mencukupi untuk mejelaskan dengan baik dalam fenomena ini. Maka, kewujudan teori yang lain seperti pengherotan *Jahn-Teller* (JT) (Ramirez, 1997, Dionne, 1996 dan Li *et al.*, 1998), sudut pengikatan Mn-O-Mn dan tindakan bersaling Supertukar ganti (*Superexchange*) untuk menjelaskan kesan CMR di manganit pervoskite (Goodenough, 1997 dan Ramirez *et al.*, 1997).

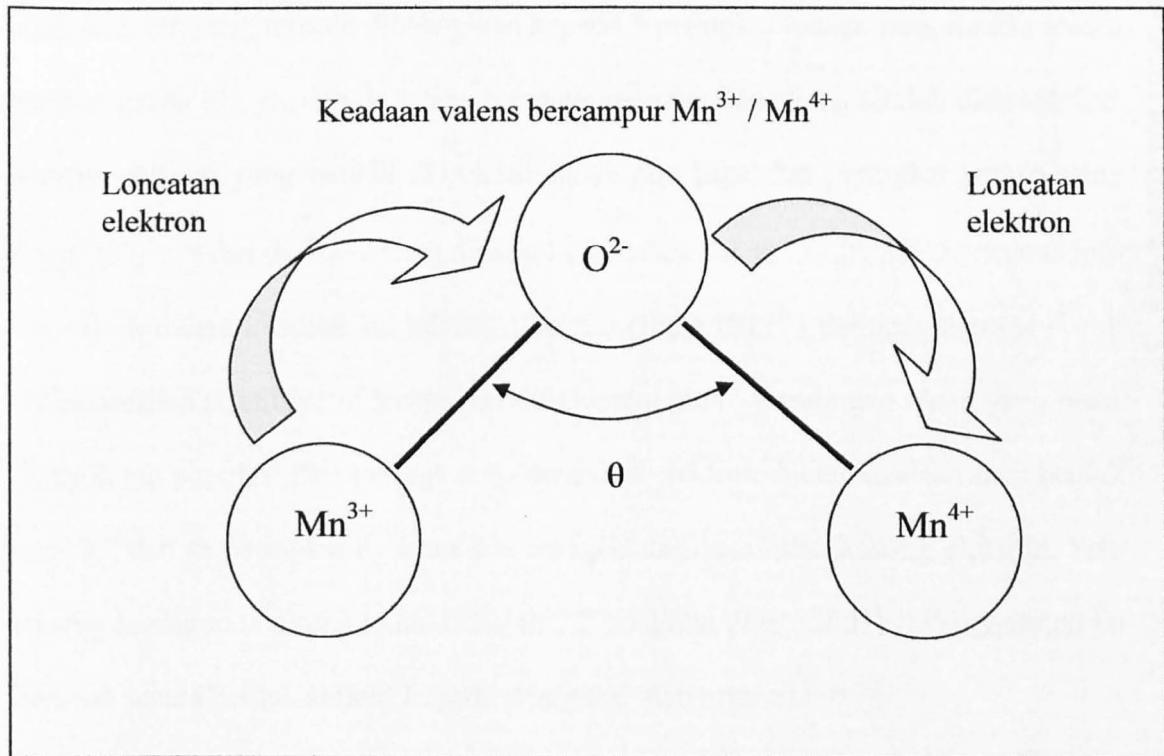
2.2.1 Tindakan Bersaling Tukar Ganti Berganda (*Double Exchange*)

Pada tahun 1951, Model tindakan bersaling tukar ganti berganda yang dicadangkan oleh Zener untuk menerangkan kelakuan feromagnet dan metalik yang berlaku secara serentak, kedua-duanya mempunyai fungsi gubahan dan suhu (Dagotto *et al.*, 2001). Menurut model ini, susunan feromagnet antara ion magnet yang bersebelahan adalah serupa supaya elektron dop dapat menurunkan tenaga kinetiknya dengan proses loncatan berganda melalui satu anion.

Dalam $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{ion dwivalen}$), pengantian daripada ion dwivalen kepada ion trivalen yang menyebabkan kewujudan lohong seperti ion Mn^{4+} ($t^3_{2g}e_g^0$) dalam sistem ini. Elektron-elektron yang t_g disusun secara selari pada menyetempatkan spin t^3_{2g} oleh gandingan petua *Hund* yang kuat. Loncatan di antara kedudukan elektron Mn^{3+} dan Mn^{4+} dipengaruhi oleh hubungan susunan pada menyetempatkan spin, di mana adalah maksimum apabila menyetempatkan spin adalah selari manakala minimum apabila menyetempatkan spin antiselari. Apabila elektron meloncat dari Mn^{3+} ($t^3_{2g}e_g^1$) ke Mn^{4+} ($t^3_{2g}e_g^0$) dengan menggunakan mekanisme tindakan bersaling tukar ganti berganda, susunan spin tidak berubah. Proses loncatan ini meningkatkan pengaliran logam dan seterusnya menyebabkan keferomagnetan. Pertukargantian suatu lohong berlaku secara serentak dari Mn^{4+} ke O dan dari O ke Mn^{3+} :



Julat panjang feromagnet wujud di bawah T_c . Ini merupakan ketertiban feromagnet yang merosakkan menyetempatkan spin berikut yang disebabkan oleh pengaruh kesan JT yang dinamik. Maka elektorn dapat bergerak secara bebas dan menunjukkan pengurangan kerintangan dengan suhu. Takat suhu di mana kerintangan mula menyusut dikenali sebagai fasa peralihan suhu. Oleh yang demikian, sejenis penebat logam peralihan yang unik telah diperhatikan pada T_p (Fontcuberta *et al.*, 1999 dan Dagotto *et al.*, 2001). Model tindakan bersaling tukar ganti berganda dapat ditunjukkan seperti dalam Rajah 2.1.



Rajah 2.1 Skema tindakan tukar ganti berganda bagi Mn-O-Mn

RUJUKAN

- Ahn, K. H., Wu, X. w., Liu, K. dan Chien, C. I., 1997. Effect of Fe doping the colossal magnetoresistance $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_x\text{O}_3$. *Journal of Applied Physics* **81** (8), 5505-5507.
- Baibich, M. N., Broto, J.M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F. dan Petroff, F., 1988. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physics Review Letters* **61** (21), 2472-2475.
- Blasco, J., Garcia, J., Deterasa, J. M., Ibarra, M. R., Algarabel, P.A. dan Marquina, C., 1996. A systematic study of structural, magnetic and electrical properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Tbx})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskite. *Journal Physics : Condense Matter* **8**, 7427-7442.
- Busch, G. dan Schade, H., 1976. *Lectures on Solid State Physics*. Volume 79. Pergamon Press, Frankfurt.
- Chahara, k., Ohno, T., Kassai, M. dan Kozono, Y., 1993. Magnetorintangananin magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. *Applied physics Letters* **63**, 1990-1992.
- Cai, J. W., Wang, C., Shen, B. G. dan Zhan, W. S., 1997. Colossal magnetoresistance of spin-glas pervoskite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$. *Applied Physics Letters* **71** (12), 1727-1729.
- Crangle, J., 1976. *The Magnetic Properties of Solid*. Edward Arnold, Britanin, 94-96.
- Dagotto, E., Takashi, H dan Adriana Moreo., 2001. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports* **344**, 1-153 .

- Dhahri, R. dan Halouni, F., 2004. Influence of the annealing temperature on the physical properties of the vacancy manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{MnO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds* **381**, 21-25.
- Dione, G. F., 1996. Magnetic exchange and charge transfer in mixed-valence manganites and cuprates. *Journal of Applied Physics* **79** (8), 5172-5174.
- Foncuberta, J., Martinez, B., Seffar, A., Pinal, S., Garcia-Munoz, J. L. dan Obradors, X., 1999. Colossal magnetoresistance of ferromagnetic manganites: Structural turning and mechanisms. *Physics review Letters* **76** (7), 1122-1125.
- Goodenough, J. B., 1997. Electronic structure of CMR manganites (invited). *Journal of Applied Physics* **81** (8), 5330-5335.
- Halliday, D., Resnick, R. dan Walker, J., 1997. *Fundamentals of Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Helmolt, V. R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L. dan Samwer, K., 1993. Giant Negative Magnetoresistance in perovskite like $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. *Physics Review Letters* **71**, 2331-2333.
- Hoppert, M., 2003. *Microscopic Techniques in Biotechnology*. Willey-VCH, Weinheim, 308-311.
- Hong, C. S., Kim, W. S. dan Hur, N. H., 2001. Anomalous post-annealing effect on magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Solid State Communications* **120**, 359-362.
- Jenkins, R. dan Snyder, R. L., 1996. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. John Willy, New York

Jiles, D., 1994. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman, Hall Londaon.

Jin, S., O'Bryan, H., Tiefel, T., 1994. Large magnetoresistance in polycrystalline La-Y-Ca-Mn-O. *Applied Physics Letters* **66**, 382-384.

.Jonker , G. H. dan Santen, J. H., 1950. Ferromagnetic compounds fo manganese with perovskite structure. *Physica* **16**, 337-394.

Jung, J. H., Kim, K. H., Eom, D. J., Noh, T, W., Choi, E. J., Yu., Jaejun., Kwon, Y.S. danChung, Y., 1997. Determination of electroic band structures of CaMnO₃ and LaMnO₃ using optical-conductivity analyses. *Physics Review B* **55** (23), 15489-15493.

Li, M. Z., Zou, L. J. dan Zheng, Q.Q, 1998. Magnetism dan Jahn-eller effets in LaMnO₃. *Journal of Applied Physics* **83**, 6536-6598.

Nam, B. C., Kim, W. S., Choi, H. S., Kim, J. C., Hur, N. H. dan Kim, I. S., 2001. Effect of oxygen annealing on the magnetoresistance in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ epitaxial fims. *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 54-59.

Paranjape, M. dan Raychaudhuri, A. K., 2002. Annealing incluced grain growth and grain connectivity in an epitaxial film of La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ and its effect on low field colossal magnetoresistance. *Solid State Communications* **123**, 521-525

Pissas, M., Kallias, G., Devlin, E., Simpoulos, A. dan iarchos, D., 1997. Mossbauer study of La_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O₃ compound. *Journal of Applied Physics* **81** (8), 5770-5772.

- Kim, T. H., Uehara, M., Cheong, S. W. dan Lee, S., 1999. Large room-temperature intergain magnetoresistance in double perovskite $\text{SrFe}_{1-x}(\text{Mo or Re})_x\text{O}_3$. *Applied Physics Letters* **74**, 1737.
- Ramirez, A. P., 1997. Colossal Magnetoresistance. *Journal Physics : Condense Matter* **9**, 8171-8199.
- Ramirez, A. P., Cheong, S. W. dan Schiffer, P., 1997. Colossal Magnetoresistance and charge order in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_x\text{O}_3$ (invited). *Journal of Applied Physics* **81** (8), 5337-5342.
- Righi, L. dan Gorrea, P., 1997. Influence of Fe in giant magnetoresistance ratio and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{11-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite type compound. *Journal of Applied Physics* **81** (8), 5767-5769.
- Rubinstein, M., Gillespie, D. J., Synder, J.E. dan Tritt, T.M., 1997. Effects of GD, Co and Ni doping in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_x\text{O}_3$: Resistivity, Thermopower, and Paramagnetic Resonance. *Physics Review B* **56**, 5412-5423.
- Sharpe, A. G., 1986. Inorganic Chemistry (2nd ed). Longman Group Limited, New York.
- Solovyev, I., Noriaki, H. dan Kiyoyuki, T., 1996. T_{2g} versus all 3d localization in LaMnO_3 perovskites (M=Ti-Cu): First-principle study. *Physics Review B* **53** (11), 7158-7169.
- Sanchez, M.C., Blasco, J., Garcia, J., Stankiewicz, j., De teresa, J. m. dan Ibarra, M. R., 1998. Study of structural, magnetic, and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_x\text{In}_x\text{O}_3$ Perovskites. *Journal Solid State Chemistry* **138**, 226-231.

Sun, J.Z. dan Gupta, A., 1998. Spin-dependent transport and low-field magnetoresistance in doped manganites. *Annu. Review Matter science* **28**, 45-78.

Turilli, G., dan Licci, F., 1996. Relationship between spin order and transport and magnetotransport properties in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ compound. *Physics Review B* **54** (18), 13052-13057.