

## PENENTUAN STRUKTUR MAGNETIK $\text{CaMnO}_3$ DENGAN DIFRAKSI NEUTRON

Suharno<sup>1</sup>, Agus Purwanto<sup>2</sup>, Andika Fajar<sup>2</sup>, Budhy Kurniawan<sup>1</sup>,  
Herry Mugihardjo<sup>2</sup> dan Wisnu Ari Adi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Fisika, FMIPA - UI

Kampus Baru UI, Depok 16424

<sup>2</sup>Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN  
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

### ABSTRAK

**PENENTUAN STRUKTUR MAGNETIK  $\text{CaMnO}_3$  DENGAN DIFRAKSI NEUTRON.** Informasi mengenai struktur magnetik tidak dapat diperoleh melalui difraksi sinar-X (*XRD*). Oleh karena itu dibutuhkan data yang berasal dari difraksi neutron. Struktur magnetik  $\text{CaMnO}_3$  dalam penelitian ini dijelaskan melalui difraksi neutron metode serbuk. Preparasi sampel  $\text{CaMnO}_3$  mula-mula mencampur bahan dasar melalui perhitungan kimia, setelah itu dilanjutkan melalui proses *milling* dengan variasi waktu dan variasi pemanasan. Dari hasil karakterisasi melalui difraksi sinar-X diperoleh bahwa, fasa baru  $\text{CaMnO}_3$  terbentuk pada *milling* selama 12 jam dan pemanasan 1000 °C selama 9 jam. Sistem kristal berada pada sistem simetri orthorhombik dengan group ruang ( $\text{Pnma} - D_{2h}^{16}$ ) dan parameter kisi (di suhu 12 K),  $a = 5,2801 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4432 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2588 \text{ \AA}$ .  $\text{CaMnO}_3$  memiliki suhu Neel di 131 K [3], artinya bahan ini berubah sifat menjadi antiferromagnetik jika berada di bawah suhu Neel. Hasil difraksi neutron  $\text{CaMnO}_3$  sifat magnetik muncul pada atom Mn di suhu 12 K sudut  $2\theta = 24,486$  bidang pantulan *hkl* (011) dengan struktur magnetik pada atom Mn di posisi simetri  $4b(0,0, \frac{1}{2})$  adalah nonkolinear antiferromagnetik dan momen magnetiknya  $m(\text{Mn}) = 1,73 \mu_B$ .

**Kata kunci :** Difraksi neutron, suhu Neel, nonkolinear antiferromagnetik, momen magnetik

### ABSTRACT

**DETERMINATION OF MAGNETIC STRUCTURE  $\text{CaMnO}_3$  BY NEUTRON DIFFRACTION.** Information about magnetic structure can not be obtained through X ray diffraction method. Therefore data from neutron diffraction are needed to find out substance magnetic structure. Magnetic structure  $\text{CaMnO}_3$  in this research from Neutron powder diffraction. The research is aimed to find out magnetic structure at  $\text{CaMnO}_3$  dan  $\text{LaMnO}_3$  in powder. The preparation of  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$  substance is made through powder method and stoichiometric calculation. Basic substance of  $\text{CaMnO}_3$  is  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{MnO}_2$ . After the substances are mixed, time varied milling, temperature varied sintering and annealing are conducted. It is hoped that the substances will be united or form a new phase. Crystal system on orthorhombic simetri with space group ( $\text{Pnma} - D_{2h}^{16}$ ) and lattice parameter (at 12 K)  $a = 5.2801 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.4432 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2588 \text{ \AA}$ .  $\text{CaMnO}_3$  has Neel temperature at 131 K [3]. Result  $\text{CaMnO}_3$ , from Neutron powder diffraction is properties magnetic at Mn atomic on 12 K angle  $2\theta = 24.486^\circ$ , *hkl* (011) with magnetic structure at position simetri  $4b(0,0, \frac{1}{2})$  is nonkolinear antiferromagnetik and value magnetic momen  $m(\text{Mn}) = 1.73 \mu_B$ .

**Key words :** Neutron diffraction, Neel temperature, nonkolinear antiferromagnetik, magnetic momen

### PENDAHULUAN

Pada beberapa bahan *manganate*, seperti  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$ , atau  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  memiliki sifat yang sangat menarik untuk dipelajari dan dikembangkan. Struktur magnetik  $\text{CaMnO}_3$  adalah antiferromagnetik type-G [1]. Untuk mengetahui struktur kristal dapat dilakukan dengan metode difraksi sinar-X (*XRD*) namun untuk mengetahui struktur magnetik harus dilakukan dengan metode difraksi neutron.  $\text{CaMnO}_3$  memiliki analisis yang baik pada sistem kristal orthorhombik space group  $\text{Pnma}$  (No.62) [3]. Dalam paper ini, struktur magnetik  $\text{CaMnO}_3$  ditentukan melalui difraksi

neutron bentuk serbuk ( $\lambda = 1,82160 \text{ \AA}$ ) yang bekerja di bawah suhu Neel  $T_N = 131 \text{ K}$  [3] atau pada 12 K.

Munculnya sifat magnetik pada  $\text{CaMnO}_3$  adalah pada atom Mn [2,]. Pada atom Mn ini, ternyata terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, diperoleh bahwa bahwa pada  $\text{MnO}_2$ , atom Mn memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$  akan tetapi setelah bercampur dengan  $\text{La}_2\text{O}_3$  terjadi perubahan ion Mn dari  $\text{Mn}^{4+}$  menjadi  $\text{Mn}^{3+}$  [4]. Sedangkan pada  $\text{CaMnO}_3$  tidak terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, yaitu pada  $\text{MnO}_2$  memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$  dan setelah bercampur dengan

$\text{CaCO}_3$  dengan terbentuk fasa baru  $\text{CaMnO}_3$ , tetap memiliki ion  $\text{Mn}^{4+}$  [5]. Harga valensi anion  $\text{Ca}^{2+}$  ini mempengaruhi valensi atom Mn yang akibatnya mempengaruhi struktur magnetik atom Mn pada  $\text{CaMnO}_3$  dan  $\text{LaMnO}_3$ .

### METODE PERCOBAAN

Diawali dengan preparasi sampel, yaitu  $\text{CaMnO}_3$  dibuat dari bahan dasar  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$ , selanjutnya kedua bahan dasar tersebut dicampur melalui perhitungan stoikiometri.

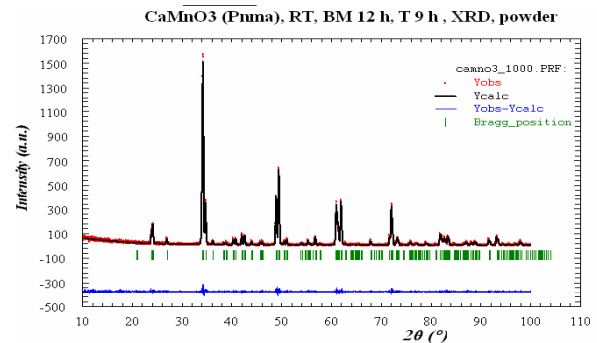
Milling (jam)	Pemanasan (°C)	Lama Pemanasan (jam)
3	400	3
		6
		9
	600	3
		6
		9
	800	3
		6
		9
	1000	3
		6
		9
6	400	3
		6
		9
	600	3
		6
		9
	800	3
		6
		9
	1000	3
		6
		9
9	400	3
		6
		9
	600	3
		6
		9
	800	3
		6
		9
	1000	3
		6
		9
12	400	3
		6
		9
	600	3
		6
		9
	800	3
		6
		9
	1000	3
		6
		9

Karakterisasi awal  $\text{CaMnO}_3$  dilakukan dengan metode difraksi sinar X ( $\lambda = 1,5204 \text{ \AA}$ ), untuk mengetahui terbentuknya fasa baru  $\text{CaMnO}_3$ . Karakterisasi akhir  $\text{CaMnO}_3$  dilakukan dengan difraksi neutron menggunakan *High Resolution Powder Diffractometer*, *HRPD* ( $\lambda = 1,82160 \text{ \AA}$ ) pada suhu 12 K dan 180 K. Data hasil difraksi neutron dianalisis dengan program FULLPROF [4].

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil difraksi sinar-X pada suhu ruang, teridentifikasi bahwa terbentuk fasa baru  $\text{CaMnO}_3$  terjadi pada *milling* selama 12 jam dan pemanasan  $1000^\circ\text{C}$  selama 9 jam, sementara sampel yang lain belum terbentuk fasa baru  $\text{CaMnO}_3$ , seperti terlihat pada Gambar 1. *Rietveld refinement* dapat dilihat pada Tabel 1.

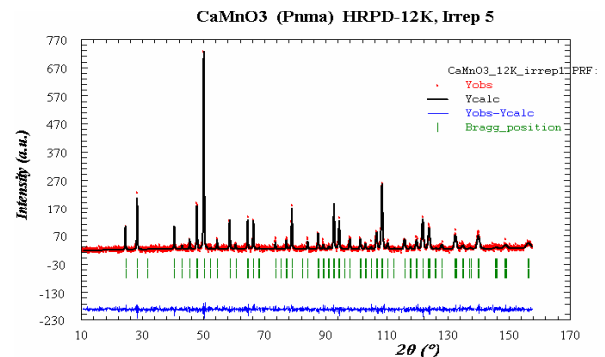
$\text{CaMnO}_3$  hasil difraksi neutron pada suhu 12 K seperti pada Gambar 2, diperlihatkan bahwa analisis baik pada sistem kristal orthorhombik *space group* Pnma[5] dan parameter kisi (a, b, c) melalui *Rietveld refinement* dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 1.  $\text{CaMnO}_3$  dengan XRD

Tabel 1. *Refinement* posisi atom dan parameter kisi  $\text{CaMnO}_3$  hasil XRD

Space Group P n m a (No.62)				
$V = 201.9623 \text{ (A}^3\text{)}$				
$a = 5.2600 \text{ \AA} \quad b = 7.4425 \text{ \AA} \quad c = 5.1590 \text{ \AA}$				
Atom	x	Y	z	B ( $\text{A}^2$ )
Ca	0.03944	0.25000	-0.00768	-0.93459
Mn	0.00000	0.00000	0.50000	2.27195
O <sub>1</sub>	0.49440	0.25000	0.07490	-0.97009
O <sub>2</sub>	0.28890	0.02457	0.70742	0.35619
Faktor R (%);				
$R_p = 14.4; \quad R_{wp} = 13.1; \quad \text{Residu } \chi^2 \text{ (Chi2)} = 2.86$				



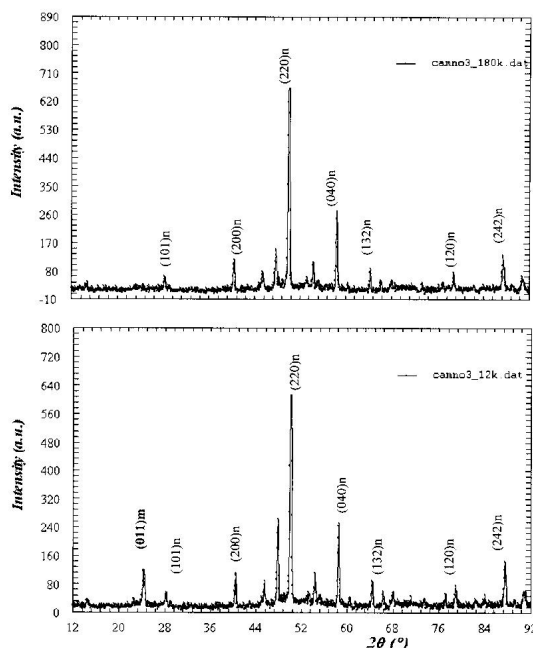
Gambar 2.  $\text{CaMnO}_3$  dengan HRPD di suhu 12 K

### Struktur Magnetik

Hasil difraksi neutron  $\text{CaMnO}_3$  dengan *High-Resolution Powder Diffractometer*, *HRPD*

**Tabel 2.** Refinement Posisi atom dan parameter kisi CaMnO<sub>3</sub> pada suhu 12 K.

Space Group P n m a (No.62)				
V = 206.6297 (Å <sup>3</sup> )				
a = 5.2692 Å      b = 7.4403 Å      c = 5.2596 Å				
Atom	x	Y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Ca	0.04067	0.25000	-0.00768	-1.03426
Mn	0.00000	0.00000	0.50000	2.55500
O <sub>1</sub>	0.49480	0.25000	0.07490	-1.05375
O <sub>2</sub>	0.28969	0.02207	0.70605	0.43976
Faktor R (%);				
$R_p = 14.4$ ; $R_{wp} = 13.1$ ; Residu $\chi^2$ (Chi2) = 2.86				



**Gambar 3.** Kontribusi sel magnetik dan sel nuklir pada CaMnO<sub>3</sub> di suhu 12 K dan 180 K

( $\lambda = 1.82160 \text{ \AA}$ ) pada suhu 12 K dan 180 K dapat dilihat pada Gambar 3.

Pada suhu 180 K, memberikan kontribusi nuklir pada struktur kristal. Pada suhu 12 K dengan parameter kisi  $a = 5,2692 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4403 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2596 \text{ \AA}$ , terdapat puncak Bragg yang memberikan kontribusi sifat magnetik. Sifat magnetik terjadi pada posisi  $hkl$  (011) pada sudut ( $2\theta$ ) = 24.486° berada pada atom Mn<sup>4+</sup> dengan momen magnetik  $m(\text{Mn}) = 1.73 \mu_B$ . Hasil refinement parameter magnetik ditunjukkan pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Refinement parameter magnetik CaMnO<sub>3</sub> pada suhu 12 K

Refleksi	Intensitas	
	Observasi	Kalkulasi
(011)	31.1	31.6
$m(\text{Mn}) = 1.73 \mu_B$ nonkoliner antiferromagnetik axis-c Reduksi $\chi^2 = 2.86$		

## Analisis Struktur Magnetik

Pendekatan Teori Group, diperoleh representasi magnetik menghasilkan analisis simetri atom-atom Mn pada kedudukan 4b [6], yaitu :

$$\begin{aligned} \text{Mn}(1) &= (x, y, z) = (0, 0, \frac{1}{2}) \\ \text{Mn}(2) &= (-x + \frac{1}{2}, -y, z + \frac{1}{2}) = (\frac{1}{2}, 0, 0) \\ \text{Mn}(3) &= (-x, y + \frac{1}{2}, -z) = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ \text{Mn}(4) &= (x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \end{aligned}$$

Lambang simetri dan keterangannya dari elemen group (Pnma -  $D_{2h}^{16}$ ) dapat dilihat pada Tabel 4. Karakter representasi magnetik untuk group  $G_k$  [6] :

$$\chi_m^{(q)}(g) = \delta_h S_p R^h \sum_j \exp[-iQ \cdot a_p(g, j)] \delta_{j, g_j}$$

artinya untuk atom pada kedudukan 4(b), diperoleh

$$\chi_m^{(q)}(h_1) = \chi_m^{(q)}(h_{25}) = 12 \text{ dan lainnya nol.}$$

**Tabel 4.** Lambang dan operator simetri Kovalev

Kovalev	Simetri Operator	Simbol Operator	Keterangan
$h_1$	$(x, y, z)$	1	Identitas
$h_2$	$(x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2})$	$4_1^2$	Rotasi [1 0 0] sebesar 180°
$h_3$	$(-x, y + \frac{1}{2}, -z)$	$4_1^2$	Rotasi [0 1 0] sebesar 180°
$h_4$	$(-x + \frac{1}{2}, -y, z + \frac{1}{2})$	$4_1^2$	Rotasi [0 0 1] sebesar 180°
$h_{25}$	$(-x, -y, -z)$	-1	Inversi
$h_{26}$	$(-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$	$m_1$	Refleksi terhadap (1 0 0)
$h_{27}$	$(x, -y + \frac{1}{2}, z)$	$m_2$	Refleksi terhadap (0 1 0)
$h_{28}$	$(x + \frac{1}{2}, y, -z + \frac{1}{2})$	$m_3$	Refleksi terhadap (0 0 1)

Dari fungsi Basis representasi irreducible [7] untuk elemen group diperoleh seperti pada Tabel 5. Dari Tabel 5 dengan propagasi vektor  $q = 0$  diperoleh kemungkinan konfigurasi struktur magnetik atom Mn seperti pada Tabel 6. Arah

**Tabel 5.** Representasi irreducible group  $G_k$

	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_{25}$	$h_{26}$	$h_{27}$	$h_{28}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$\Gamma_4$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_5$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_6$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$\Gamma_7$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_8$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Penentuan Struktur Magnetik  $\text{CaMnO}_3$  dengan Difraksi Neutron (Suharno)

Tabel 6. Representasi *irreducible* group  $G_k$  dengan  $q = 0$

	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_{25}$	$h_{26}$	$h_{27}$	$h_{28}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_3$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$\Gamma_5$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_7$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1

momen magnetik atom Mn pada masing-masing sumbu (x,y,z) berikut dengan tipe struktur magnetik, seperti terlihat pada Tabel 7.

Dari Tabel 7, melalui resultan arah momen magnetik diperoleh arah momen magnetik atom Mn *nonkolinear* antiferromagnetik. Gambar 4, memperlihatkan struktur magnetik atom Mn pada  $\text{CaMnO}_3$  di posisi simetri  $4b(0,0, \frac{1}{2})$  dengan empat kemungkinan.

Tabel 7. Representasi *irreducible* yang menghasilkan struktur magnetik  $\text{CaMnO}_3$  di posisi simetri  $4b(0,0, \frac{1}{2})$

IRrep (1) =  $\Gamma_1$

	Mn 1	Mn 2	Mn 3	Mn 4	Type
1	(1 0 0)	(-1 0 0)	(-1 0 0)	(1 0 0)	$AF A_x$
2	(0 1 0)	(0 -1 0)	(0 1 0)	(0 -1 0)	$AF G_y$
3	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 -1)	(0 0 -1)	$AF C_z$

IRrep (3) =  $\Gamma_3$

	Mn 1	Mn 2	Mn 3	Mn 4	Type
1	(1 0 0)	(-1 0 0)	(1 0 0)	(-1 0 0)	$AF G_x$
2	(0 1 0)	(0 -1 0)	(0 -1 0)	(0 1 0)	$AF A_y$
3	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 1)	(0 0 1)	$F_z$

IRrep (5) =  $\Gamma_5$

	Mn 1	Mn 2	Mn 3	Mn 4	Type
1	(1 0 0)	(1 0 0)	(-1 0 0)	(-1 0 0)	$AF C_x$
2	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 1 0)	$F_y$
3	(0 0 1)	(0 0 -1)	(0 0 -1)	(0 0 1)	$AF A_z$

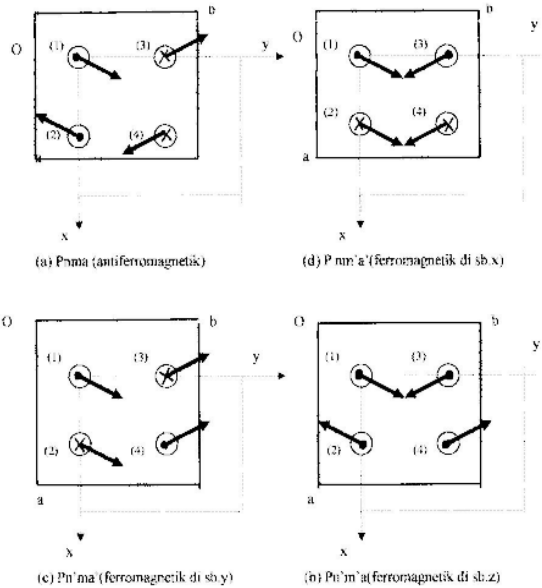
IRrep (7) =  $\Gamma_7$

	Mn 1	Mn 2	Mn 3	Mn 4	Type
1	(1 0 0)	(1 0 0)	(1 0 0)	(1 0 0)	$F_x$
2	(0 1 0)	(0 1 0)	(0 -1 0)	(0 -1 0)	$AF C_y$
3	(0 0 1)	(0 0 -1)	(0 0 1)	(0 0 -1)	$AF G_z$

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan analisis dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Cara preparasi sampel ternyata mempengaruhi hasil penelitian dalam hal ini struktur magnetiknya berbeda dibandingkan hasil penelitian sebelumnya.
2. Pada  $\text{CaMnO}_3$  analisis baik dengan sistem kristal orthorhombik *space group* Pnma, yang memiliki



Gambar 4. Kemungkinan konfigurasi struktur magnetik Atom Mn pada  $\text{CaMnO}_3$

parameter kisi  $a = 5,2692 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4403 \text{ \AA}$ , dan  $c = 5,2596 \text{ \AA}$

3. Sifat magnetik  $\text{CaMnO}_3$  muncul pada atom  $\text{Mn}^{4+}$  pada suhu 12 K dengan bidang pantulan  $hkl$  (011) pada sudut  $2\theta = 24,486^\circ$ . Karena sifat magnetik  $\text{CaMnO}_3$  hanya muncul di satu puncak *Bragg* maka untuk memastikan struktur magnetik di puncak tersebut cukup sulit sehingga dalam hasil penelitian ini dilaporkan ada empat kemungkinan konfigurasi struktur magnetik  $\text{CaMnO}_3$  di posisi simetri  $4b(0,0, \frac{1}{2})$
4. Momen magnetik atom Mn pada  $\text{CaMnO}_3$ ,  $m(\text{Mn}) = 1,73 \mu_B$

DAFTARACUAN

- [1]. Q. HUANG et.al., *Physical Review B*, **55** (22) (1997)
- [2]. C. MARTIN et.al., *Physical Review B*, **62**(10) (2000)
- [3]. J.J. NEUMEIER et.al., *Physical Review B*, **61**(21) (2000)
- [4]. JUAN RODRIGUES CARVAJAL, *Chrystallographi et Neutron with Fullprof program*, CEA/Saclay 91191 Gif Yvette Cedex, France, (1997)
- [5]. P.J. BROWN, *International Tables for Crystallography*, AJC Wilson Editor (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht Netherlands, (1970)
- [6]. J.ROSSAT-MIGNOT, *Group Theory and Magnetic Structure Determination*, Academic Press, France, (1987).
- [7]. O.V. KOVALEV, *Irreducible Representations of the Space Group*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, (1955).
- [8]. PURWANTO AGUS, *Magnetic Neutron Diffraction on Uranium Intermetallics*, New Mexico State University (1995).