

PENENTUAN STRUKTUR MAGNETIK CaMnO_3 DENGAN DIFRAKSI NEUTRON

Suharno¹, Agus Purwanto², Andika Fajar², Budhy Kurniawan¹,
Herry Mugihardjo² dan Wisnu Ari Adi²

¹Jurusan Fisika, FMIPA - UI

Kampus Baru UI, Depok 16424

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

ABSTRAK

PENENTUAN STRUKTUR MAGNETIK 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 CaMnO_3 dalam penelitian ini dijelaskan melalui difraksi neutron metode serbuk. Preparasi sampel 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 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), $a = 5,2801 \text{ \AA}$, $b = 7,4432 \text{ \AA}$, $c = 5,2588 \text{ \AA}$. 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 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 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 CaMnO_3 in this research from Neutron powder diffraction. The research is aimed to find out magnetic structure at CaMnO_3 dan LaMnO_3 in powder. The preparation of CaMnO_3 and LaMnO_3 substance is made through powder method and stoichiometric calculation. Basic substance of CaMnO_3 is CaCO_3 and 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) $a = 5.2801 \text{ \AA}$, $b = 7.4432 \text{ \AA}$, $c = 5.2588 \text{ \AA}$. CaMnO_3 has Neel temperature at 131 K [3]. Result 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 CaMnO_3 , LaMnO_3 , TbMnO_3 , atau $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ memiliki sifat yang sangat menarik untuk dipelajari dan dikembangkan. Struktur magnetik 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. CaMnO_3 memiliki analisis yang baik pada sistem kristal orthorhombik space group Pnma (No.62) [3]. Dalam paper ini, struktur magnetik 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 CaMnO_3 adalah pada atom Mn [2,]. Pada atom Mn ini, ternyata terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, diperoleh bahwa bahwa pada MnO_2 , atom Mn memiliki ion Mn^{4+} akan tetapi setelah bercampur dengan La_2O_3 terjadi perubahan ion Mn dari Mn^{4+} menjadi Mn^{3+} [4]. Sedangkan pada CaMnO_3 tidak terjadi *charge ordered* atau perubahan valensi ion Mn, yaitu pada MnO_2 memiliki ion Mn^{4+} dan setelah bercampur dengan

CaCO_3 dengan terbentuk fasa baru CaMnO_3 , tetap memiliki ion Mn^{4+} [5]. Harga valensi anion Ca^{2+} ini mempengaruhi valensi atom Mn yang akibatnya mempengaruhi struktur magnetik atom Mn pada CaMnO_3 dan LaMnO_3 .

METODE PERCOBAAN

Diawali dengan preparasi sampel, yaitu CaMnO_3 dibuat dari bahan dasar CaCO_3 dan MnO_2 , selanjutnya kedua bahan dasar tersebut dicampur melalui perhitungan stoikiometri.

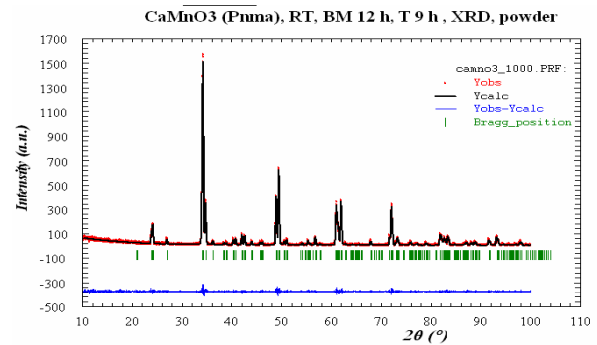
Milling (jam)	Pemanasan (°C)	Lama Pemanasan (jam)
3	400	3
		6
		9
	600	3
		6
		9
	800	3
		6
		9
	1000	3
		6
		9
6	400	3
		6
		9
	600	3
		6
		9
	800	3
		6
		9
	1000	3
		6
		9
9	400	3
		6
		9
	600	3
		6
		9
	800	3
		6
		9
	1000	3
		6
		9
12	400	3
		6
		9
	600	3
		6
		9
	800	3
		6
		9
	1000	3
		6
		9

Karakterisasi awal CaMnO_3 dilakukan dengan metode difraksi sinar X ($\lambda = 1,5204 \text{ \AA}$), untuk mengetahui terbentuknya fasa baru CaMnO_3 . Karakterisasi akhir 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 CaMnO_3 terjadi pada *milling* selama 12 jam dan pemanasan 1000°C selama 9 jam, sementara sampel yang lain belum terbentuk fasa baru CaMnO_3 , seperti terlihat pada Gambar 1. *Rietveld refinement* dapat dilihat pada Tabel 1.

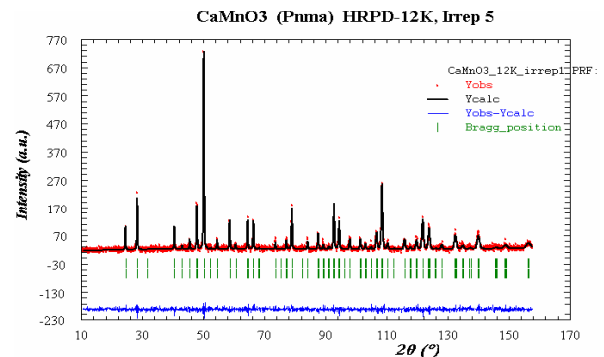
CaMnO_3 hasil difraksi neutron pada suhu 12 K seperti pada Gambar 2, diperlihatkan bahwa analisis baik pada sistem kristal orthorhombik *space group* Pnma[5] dan parameter kisi (a, b, c) melalui *Rietveld refinement* dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 1. CaMnO_3 dengan XRD

Tabel 1. *Refinement* posisi atom dan parameter kisi CaMnO_3 hasil XRD

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



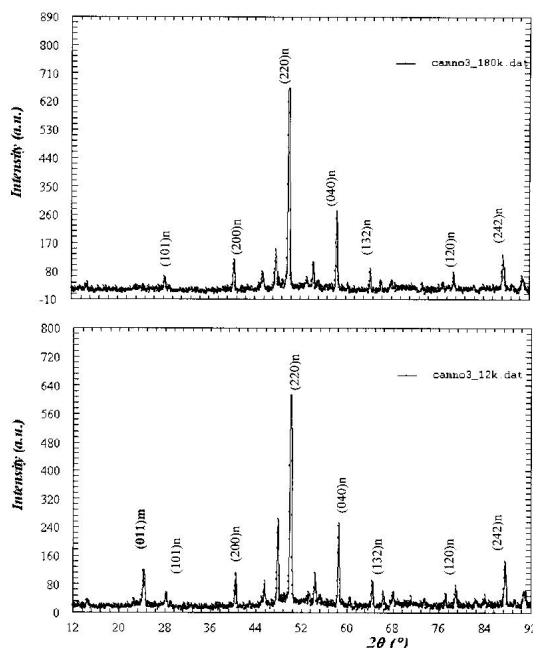
Gambar 2. CaMnO_3 dengan HRPD di suhu 12 K

Struktur Magnetik

Hasil difraksi neutron CaMnO_3 dengan *High-Resolution Powder Diffractometer*, *HRPD*

Tabel 2. Refinement Posisi atom dan parameter kisi CaMnO₃ pada suhu 12 K.

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



Gambar 3. Kontribusi sel magnetik dan sel nuklir pada CaMnO₃ 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 (2θ) = 24.486° berada pada atom Mn⁴⁺ dengan momen magnetik $m(\text{Mn}) = 1.73 \mu_B$. Hasil refinement parameter magnetik ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Refinement parameter magnetik CaMnO₃ 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}
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_5	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
Γ_7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Γ_8	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Penentuan Struktur Magnetik 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}
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_5	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_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 CaMnO_3 di posisi simetri $4b(0,0, \frac{1}{2})$ dengan empat kemungkinan.

Tabel 7. Representasi *irreducible* yang menghasilkan struktur magnetik CaMnO_3 di posisi simetri $4b(0,0, \frac{1}{2})$

IRrep (1) = Γ_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) = Γ_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) = Γ_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)	$AF A_z$

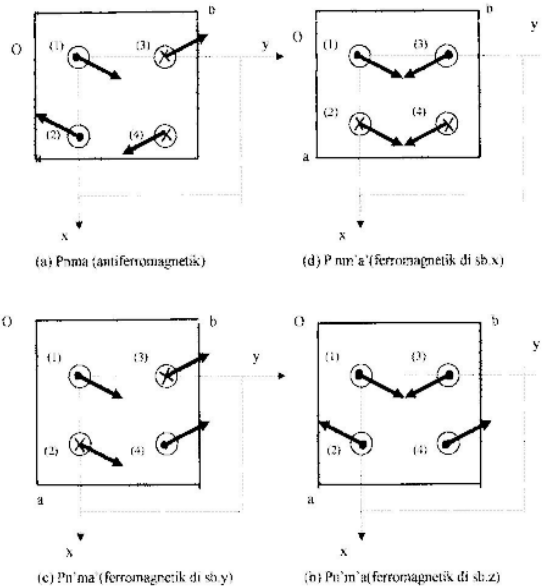
IRrep (7) = Γ_7

	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 CaMnO_3 analisis baik dengan sistem kristal orthorhombik *space group* Pnma, yang memiliki



Gambar 4. Kemungkinan konfigurasi struktur magnetik Atom Mn pada CaMnO_3

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

3. Sifat magnetik CaMnO_3 muncul pada atom Mn^{4+} pada suhu 12 K dengan bidang pantulan hkl (011) pada sudut $2\theta = 24,486^\circ$. Karena sifat magnetik 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 CaMnO_3 di posisi simetri $4b(0,0, \frac{1}{2})$
4. Momen magnetik atom Mn pada 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).