

# ANALISIS STRUKTUR DAN PEMODELAN KRISTAL CALCIUM MANGANESE OXIDE (CaMnO<sub>3</sub>)

Sigit Dwi Yudanto\* dan Yuswono  
Pusat Penelitian Metalurgi - LIPI  
Kawasan Puspiptek Gedung 470, Tangerang Selatan  
E-mail : \*sigi008@lipi.go.id

Masuk tanggal : 21-01-2014, revisi tanggal : 13-03-2014, diterima untuk diterbitkan tanggal : 21-03-2014

## Intisari

**ANALISIS STRUKTUR DAN PEMODELAN KRISTAL CALCIUM MANGANESE OXIDE (CaMnO<sub>3</sub>).** Material CaMnO<sub>3</sub> mempunyai sifat magnet dan listrik yang baik sehingga dapat diaplikasikan sebagai material magnetoresistan dan termoelektrik. Sintesis Ti doping calcium manganese oxide (CaMnO<sub>3</sub>) dilakukan dengan menggunakan metode *mechanical milling* yang dilanjutkan dengan reaksi sintering. Sintesis dilakukan untuk mengetahui pengaruh doping Ti sebesar 0,2 %berat terhadap struktur kristal CaMnO<sub>3</sub>. Analisis struktur Ti doping calcium manganese oxide (CaMnO<sub>3</sub>) dari hasil XRD (X-ray diffraction) menggunakan GSAS (*general structure analysis system*) dan bertujuan untuk mengetahui struktur kristal yang terbentuk dari hasil pendopingan. Analisis menggunakan model struktur kristal ortorombik (Pnma) berdasarkan hasil klarifikasi pola difraksi dengan ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Dari penghalusan pola difraksi sinar-X diperoleh parameter kisi a= 5,3010 Å, b= 7,4823 Å dan c= 5,2837Å. Nilai  $\chi^2 = 1,029$  dan  $W_{Rp} = 4,96\%$ . Massa jenis hasil perhitungan adalah 4,488 gr/cm<sup>3</sup>.

*Kata kunci : Sintesis, Analisis Struktur, Calcium Manganese Oxide, Penghalusan, Parameter kisi*

## Abstract

**STRUCTURE ANALYSIS AND MODELING OF CRYSTAL CALCIUM MANGANESE OXIDE (CaMnO<sub>3</sub>).** CaMnO<sub>3</sub> material has good magnetic and electric properties that can be applied as magnetoresistance and thermoelectric materials. Synthesis of Ti-doped Calcium Manganese Oxide (CaMnO<sub>3</sub>) performed using mechanical milling method was followed by sintering reaction. Synthesis is done to determine the effect of Ti 0.2 wt.% doped CaMnO<sub>3</sub> crystal structure. GSAS (*general structure analysis system*) was used to analyse and determine the crystal structure of Ti-doped CaMnO<sub>3</sub> from XRD (X-ray diffraction) result. Analysis of the crystal structure using orthorhombic (Pnma) model based on the results of the diffraction pattern with ICDD clarification. By refine the pattern of XRD, we obtained the lattice parameters of a = 5.3010 Å, b = 7.4823 Å and c = 5.2837 Å. Value  $\chi^2 = 1.029$  and  $W_{Rp} = 4.96\%$ . The density by the calculation is 4.488 gr/cm<sup>3</sup>.

*Keywords : Synthesis, Structure Analysis, Calcium Manganese Oxide, Refinement, Lattice parameter*

## PENDAHULUAN

Material CaMnO<sub>3</sub> mempunyai sifat magnet dan listrik yang baik. Material tersebut dapat diaplikasikan sebagai material magnetoresistan dan termoelektrik. Pada pemanfaatannya sebagai material termoelektrik, material tersebut harus mempunyai nilai *figure of merit* (FoM) yang tinggi. Beberapa material telah diinvestigasi nilai FoM nya antara lain PbTe, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, SiGe dan lain-lain. Nilai FoM erat kaitannya dengan

koefisien Seebeck, dimana koefisien Seebeck ini menjadi parameter bahwa material tersebut mempunyai sifat *thermoelectricity*<sup>[1]</sup>.

Nilai FoM suatu material dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$Z = \frac{S^2\sigma}{\kappa} \dots\dots (1)$$

dimana Z adalah FoM, S adalah koefisien Seebeck,  $\sigma$  adalah konduktivitas listrik dan  $\kappa$  adalah konduktivitas panas<sup>[2]</sup>. Untuk mendapatkan nilai FoM yang tinggi maka

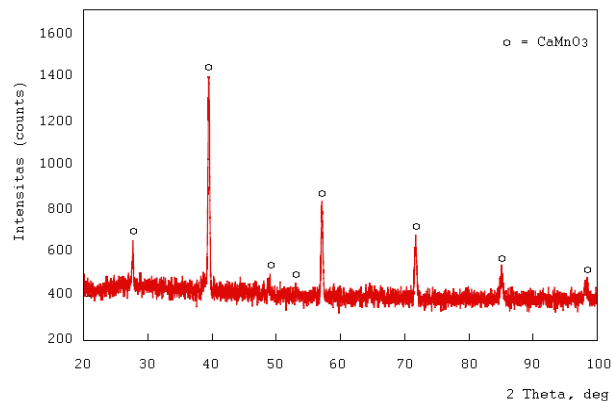
konduktivitas listrik bahan harus ditingkatkan dan konduktivitas termalnya harus diturunkan. Dengan meningkatnya nilai *FoM* maka akan mendapatkan efisiensi yang besar.

Beberapa upaya dilakukan untuk meningkatkan kinerja material  $\text{CaMnO}_3$  sebagai material termoelektrik. Salah satu upaya yang dilakukan adalah pendopongan unsur tertentu, misalnya Bi, Y, La, Ce Nd, Tb, Ho, Yb, Lu, dan lain-lain baik pada situs Ca maupun situs Mn. Jeffrey W. Fergus<sup>[3]</sup> melakukan pendopongan Iterbium di situs Ca dan Niobium di situs Mn. Sedangkan J.W. Parka, dkk<sup>[4]</sup> melakukan pendopongan Bi dan Nb masing-masing berurutan pada situs Ca dan Mn.

Dekomposisi  $\text{MnCO}_3$  terjadi pada suhu diatas  $327\text{ }^\circ\text{C}$  dan semakin cepat terjadi pada suhu  $418\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[5]</sup>.  $\text{MnCO}_3$  terdekomposisi secara sempurna pada suhu  $430\text{ }^\circ\text{C}$  dan selanjutnya terjadi reduksi  $\text{MnO}$  menjadi  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ <sup>[5]</sup>. Sesuai dengan diagram fasa sistem Ca-Mn-O, pembentukan  $\text{CaMnO}_3$  terjadi pada rentang suhu  $1200 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup>.

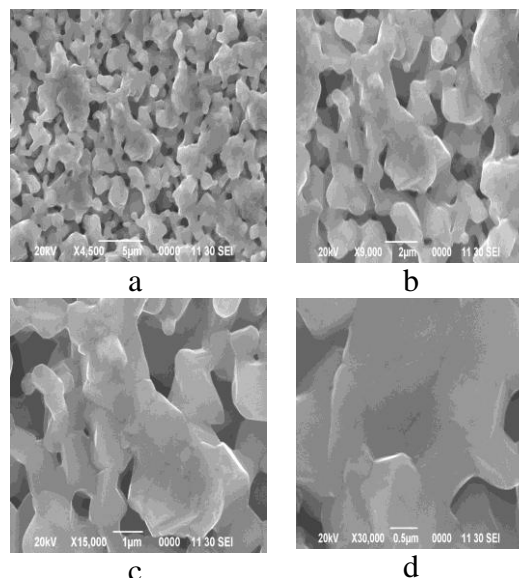
## PROSEDUR PERCOBAAN

Percobaan dilakukan untuk membuat material *calcium manganese oxide* ( $\text{CaMnO}_3$ ) yang didoping dengan Ti. Sintesis menggunakan serbuk  $\text{CaCO}_3$  (Merck),  $\text{MnCO}_3$  (Sigma Aldrich) dan  $\text{TiO}_2$ . Bahan-bahan tersebut dicampur sesuai dengan stoikiometri dan digerus selama 20 jam dengan menggunakan *planetary ball milling*. Hasil penggerusan dikalsinasi pada suhu  $900\text{ }^\circ\text{C}$  selama 5 jam. Setelah kalsinasi, campuran hasil kalsinasi digerus lagi selama 12 jam. Kemudian hasil penggerusan dibentuk menjadi *pellet* berdiameter 2,5 cm dan ketebalan 2 mm dengan tekanan 7 ton. *Pellet* disinter pada suhu  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  yang ditahan selama 6 jam pada lingkungan atmosfer udara.



**Gambar 1.** Pola difraksi sinar-X Ti *doping*  $\text{CaMnO}_3$  pada suhu kamar

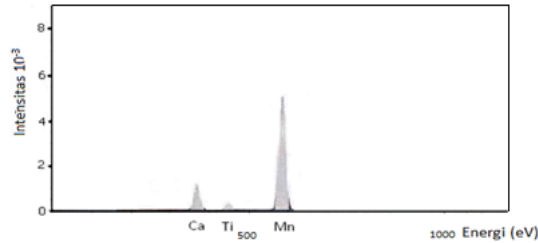
Hasil sintering diklarifikasi dengan menggunakan ICDD (*international centre for diffraction data*). Pola pantulan difraksi sinar-X sampel hasil sintering pada Gambar 1 memperlihatkan bahwa semua puncak difraksi adalah fasa  $\text{CaMnO}_3$ . Puncak pantulan difraksi ini sesuai dengan ICDD PDF-2 No. # 050-1746 yaitu fasa  $\text{CaMnO}_3$  dengan sistem kristal ortorombik. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa sampel Ti *doping*  $\text{CaMnO}_3$  hasil sintering merupakan fasa tunggal.



**Gambar 2.** Citra Mikroskop Elektron (JEOL JSM 6390A) Ti *doping*  $\text{CaMnO}_3$  dengan perbesaran; (a) 4,5k; (b) 9k; (c) 15 k; (d) 30k

Struktur permukaan sampel hasil sintering dilihat dengan menggunakan SEM (*scanning electron microscopy*). Hasil SEM menunjukkan bahwa struktur sampel

Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub> mempunyai bentuk yang halus<sup>[4]</sup>. Tidak ada pengotor yang terlihat pada struktur meskipun masih terdapat banyak pori. Banyaknya pori ini mungkin disebabkan kurang besarnya tekanan pada saat pembuatan *pellet*, kurang tingginya suhu sintering dan lama waktu penahanan selama sintering.

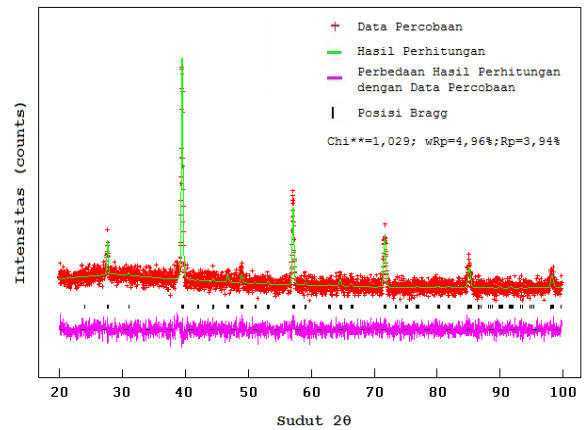


**Gambar 3.** Hasil *X-ray fluorescence* sampel Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub>

Sampel hasil sintering dikarakterisasi dengan menggunakan XRF (*X-ray fluorescence*) untuk mengetahui unsur-unsur yang terkandung dalam sampel tersebut. Dari hasil karakterisasi didapatkan bahwa unsur yang terkandung dalam sampel hasil sintering terdiri dari Ca, Mn dan Ti seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3. Dari hasil XRF ini menunjukkan bahwa sampel hasil sintesis tidak mengandung pengotor atau tidak terdapat unsur lain selain unsur dari bahan penyusun material tersebut.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Material hasil sintering telah dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, XRF, dan SEM. Dari hasil karakterisasi atau analisis kualitatif pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa pendopongan 0,2 wt.% Ti tidak mengubah struktur kristal CaMnO<sub>3</sub>. Untuk mengetahui kristalografi hasil pendopongan 0,2 wt.% Ti terhadap kristal CaMnO<sub>3</sub> menggunakan perangkat lunak GSAS (*general structure analysis system*). Perangkat lunak ini digunakan untuk memperoleh data kristalografi dan parameter kisi kristal material hasil sintesis dengan cara penghalusan pola difraksi sinar-X material tersebut.



**Gambar 4.** Hasil penghalusan pola difraksi sinar-X Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>

Analisis kuantitatif pola difraksi sinar-X sampel dilakukan dengan penghalusan pola difraksi sinar-X material hasil sintering. Perbandingan pola difraksi sinar-X dengan hasil penghalusan ditunjukkan pada Gambar 4. Hasil penghalusan tersebut hampir mendekati pola difraksi sinar-X material Ti *doping Calcium Manganese Oxide* (CaMnO<sub>3</sub>). Hal ini ditunjukkan dengan nilai  $\chi^2$  yang hampir mendekati 1, yaitu sebesar 1,029 dan nilai  $wR_p = 4,96\%$  serta nilai  $R_p = 3,94\%$ <sup>[7]</sup>. Dari hasil penghalusan diperoleh data kristalografi dan parameter kisi dari hasil sintesis yang ditunjukkan pada Tabel 1. Posisi atom Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub> ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 1.** Data kristalografi dan parameter kisi hasil penghalusan Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub>

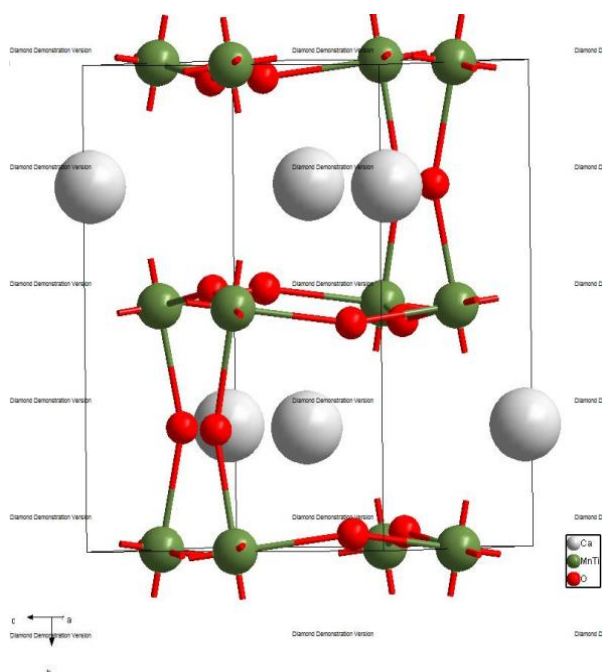
Ti <i>doping</i> CaMnO <sub>3</sub>			
Sistem kristal	Orthorhombic		
Space Group	Pnma (62)		
Parameter kisi	a (Å)	b (Å)	c (Å)
	5,3010	7,4823	5,2837
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
	90	90	90
Volume	209,571		
Chi <sup>2</sup>	1,029		
W <sub>Rp</sub>	4,96%		
R <sub>p</sub>	3,94%		
Formula berat satuan	566,430		
Massa jenis sel (gr/cm <sup>3</sup> )	4,488		
Fraksi berat	100%		

**Tabel 2.** Posisi atom struktur kristal hasil penghalusan Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>

Posisi atom	x	y	z	Occupation
Ca	0,0288	0,2500	-0,0008	1
Mn	0,0000	0,0000	0,5000	0,8
Ti	0,0000	0,0000	0,5000	0,2
O	0,4890	0,2500	0,0670	1
O	0,2850	0,0330	0,7110	1

Pergeseran parameter kisi terjadi pada struktur kristal Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub>, dimana parameter kisi awal CaMnO<sub>3</sub> sebelum penghalusan adalah  $a = 5,3193 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4148 \text{ \AA}$  dan  $c = 5,2093 \text{ \AA}$ <sup>[8]</sup>. Ini menunjukkan bahwa dengan pendopongan Ti pada kristal CaMnO<sub>3</sub> terjadi pergeseran parameter kisi dari kristal tersebut.

Dari hasil penghalusan pola difraksi sinar-X didapatkan koordinat masing-masing atom pada kristal material Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub>. Dengan adanya koordinat masing-masing atom ini, maka dapat digunakan untuk menggambarkan struktur kristal dari CaMnO<sub>3</sub>. Hasil visualisasi 3D struktur kristal Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub> dengan menggunakan perangkat lunak *Diamond Demonstration Version 3.2i* ditunjukkan pada gambar 5.



**Gambar 5.** Visualisasi model 3D struktur kristal CaMnO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>

Pemodelan struktur kristal menggunakan parameter kisi dan posisi atom hasil penghalusan pola difraksi sinar-X material Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub>. Karena percobaan ini adalah pendopongan Ti terhadap kristal CaMnO<sub>3</sub>, maka diharapkan atom Ti menempati situs atom Mn.

## KESIMPULAN

Sintesis Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub> telah berhasil dilakukan. Sintesis dilakukan dengan menggunakan metode *mechanical milling* yang dilanjutkan dengan proses reaksi sintering. Hasil sintering dikarakterisasi dengan XRD, SEM dan XRF. Pola difraksi sinar-X hasil sintering diklarifikasi dengan ICDD dan sesuai dengan ICDD PDF-2 No. # 050-1746 Tahun 2003 yaitu fasa CaMnO<sub>3</sub> dengan sistem kristal ortorombik. Hasil pendopongan Ti 0,2 wt.% pada CaMnO<sub>3</sub> tidak mengubah struktur kristalnya. Parameter kisi hasil *penghalusan* pola difraksi sinar-X Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub> adalah  $a = 5,3010 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4823 \text{ \AA}$  dan  $c = 5,2837 \text{ \AA}$ . Massa jenis perhitungan Ti *doping* CaMnO<sub>3</sub> adalah  $4,488 \text{ gr/cm}^3$ .

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Terry M. Tritt and M. A. Subramanian. 2006., "Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View". *Material Research Society Bulletin.*: Vol. 31, p.188-198.
- [2] Terry M. Tritt. 2001., "Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III Volume 71 : Semiconductors and Semimetals". *London : Academic Press.*
- [3] Jeffrey W. Fergus. 2012., "Review : Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion". *Journal of the European Ceramic Society.*: Vol. 32, p. 525-540.
- [4] J. W. Parka, D. H. Kwak, S. H. Yoon, S. C. Choi. 2009.

- „Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted  $\text{CaMnO}_3$  at high temperature”. *Journal of Alloys and Compounds*.: Vol. 487, p.550–555.
- [5] L. Biernacki and S. Pokrzywnicki. 1999.,„The Thermal Decomposition of Manganese Carbonate: Thermogravimetry and exoemission of electrons”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.: Vol. 55, p.227-232.
- [6] H. S. Horowitz and J. M. Longo. 1978.,„Phase Relations in the Ca-Mn-O System. United States”. *Material Research Bulletin*.: Vol. 13, p. 1359-1359.
- [7] A. C. Larson, R. B. Von Dreele. 2004.,„General Structure Analysis System (GSAS)”. *University of California, Los Alamos National Laboratory Report LAUR*.: 86-748
- [8] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, J. X. Zhang. 2011.,„First principle investigation of electronic structure of  $\text{CaMnO}_3$  thermoelectric compound oxide”. *Journal of Alloys and Compounds*.: Vol. 509, p.542–545.

