

**PENGOPTIMUNAN PROSES PENGKALSINAN DAN PENSINTERAN UNTUK  
MENGHASILKAN KALSIUM KUPRUM MANGAN OKSIDA ( $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ )  
MELALUI KAEDAH TINDAKBALAS KEADAAN PEPEJAL**

**MOHD WARIKH BIN ABD RASHID**

**UNIVERSITI SAINS MALAYSIA**

**NOVEMBER 2007**

## PENGHARGAAN

Segala pujian dan syukur kehadiran Ilahi dengan limpah kurniaanNya. Segala pujian khusus kepada Nabi Junjungan Muhammad S.A.W dan kesejahteraan para sahabat dan para anbiya'a.

Pertama sekali ucapan setinggi terima kasih dan sekalung penghargaan kepada penyelia utama, Prof. Dr. Hj. Zainal Arifin Hj. Ahmad selaku penyelia utama dan Dr. Sabar Derita Hutagalung selaku penyelia bersama yang banyak menyumbangkan ide, bimbingan dan nasihat serta komen-komen dalam melancarkan penyelidikan yang dijalankan.

Tidak lupa juga ucapan berbanyak terima kasih kepada majikan saya, Universiti Teknikal Malaysia Melaka (UTeM) kerana memberi peluang kepada saya untuk melanjutkan pelajaran pada peringkat PhD dan Jabatan Perkhidmatan Awam (JPA) kerana membiayai pengajian saya melalui biasiswa SLAB semenjak Disember 2004 hingga November 2007.

Ucapan terima kasih juga diajukan kepada Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan & Sumber Mineral kerana memberi peluang bagi saya menyambung pengajian ke peringkat PhD. Ucapan terima kasih kepada Dekan, Timbalan-timbalan Dekan, para pensyarah serta kakitangan pusat pengajian khususnya para juruteknik iaitu En. Rashid, En. Razak, En. Shahrul, En. Hilmi, En. Zaini, En. Suhaimi dan Puan Fong atas bantuan yang diberikan selama penyelidikan dijalankan. Tidak lupa juga kepada Dr. Hussain dan Dr. Pathi daripada SIRIM AMREC kerana memberikan kebenaran untuk menggunakan mesin VSM di sana. Juga kepada sahabat-sahabat, Dr. Azmin, Dr. Zaky, Dr. Nazri, Al-Amin, Jai, Polo,

Julie, Azam, Yeoh dan Zahir yang banyak membantu, memberikan galakan dan dorongan bagi menghadapi semua cabaran dalam menyiapkan penyelidikan.

Buat arwah abah dan emak Hj. Abd Rashid B. Jelas, Hjh. Saudah Bte Depat, semoga rohnya sentiasa dicucuri rahmat dan ditempatkan dikalangan orang-orang yang soleh. Perhargaan istimewa buat keluarga tersayang terutamanya isteri, Noorzakiah Bte Buang dan anak-anak; Muhammad Hifzhan dan Nooriffah Hani yang terlalu banyak berkorban, kasih sayang serta dorongan yang tak berbelah bagi. Hanya Allah s.w.t. yang dapat membalas jasa-jasa kalian. Semoga kasih sayang akan terus berpanjangan...Amin.

Kepada mereka yang namanya tidak dicatatkan di atas, mohon ampun dan maaf dipinta terlebih dahulu. Jasa baik semua, pasti akan dikenang dan diingat sepanjang hayatku.

Sekian, terima kasih.

Mohd Warikh Abd Rashid

November 2007

## ISI KANDUNGAN

<b>PENGHARGAAN</b>	ii
<b>ISI KANDUNGAN</b>	iv
<b>SENARAI JADUAL</b>	ix
<b>SENARAI RAJAH</b>	x
<b>SENARAI TATATANDA</b>	xv
<b>SENARAI KERTAS PENERBITAN</b>	xvi
<b>ABSTRAK</b>	xvii
<b>ABSTRACT</b>	xix
<b>BAB 1 - PENGENALAN</b>	
1.1 Latar Belakang Kajian	1
1.2 Pernyataan Masalah	5
1.3 Objektif Penyelidikan	7
1.4 Skop Penyelidikan	7
<b>BAB 2 - KAJIAN PERSURATAN</b>	
2.1 Pendahuluan	12
2.2 Bahan Elektrosamik	12
2.3 Struktur Perovskit	16
2.4 Kupromanganat ( $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ )	16
2.4.1 Struktur Hablur $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	17
2.5 Pengubahsuaian Kimia Pada $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	18
2.6 Sifat-sifat $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	19

2.6.1	Pencirian Elektrik Dengan Menggunakan Spektroskopi Impedans	19
2.6.2	Pemagnetan Dan Bahan Magnet	23
2.6.2.1	Histeresis Magnet	25
2.7	Kaedah Sintesis Penghasilan $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	27
2.8	Pemprosesan Serbuk $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	29
2.8.1	Kaedah Tindakbalas Pepejal	30
2.9	Proses Hasil Bahan Elektroseramik	31
2.9.1	Bahan Mentah	32
2.9.2	Pencampuran Dan Pengisaran	33
2.9.3	Pengkalsinan	36
2.9.4	Pembentukan	38
2.9.5	Pensinteran	39
<b>BAB 3 – BAHAN DAN METODOLOGI</b>		
3.1	Rekabentuk Eksperimen	44
3.2	Bahagian A: Rekabentuk Eksperimen Untuk Mendapatkan Suhu Dan Tempoh Pengkalsinan Optimum $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	45
3.2.1	Proses Pencampuran Dan Pengisaran	45
3.2.2	Pencirian Hasil Campuran Dan Kisaran Bahan Mentah	46
3.2.2.1	Analisis Terma	46
3.2.2.2	Analisis Pembelauan Sinar-X	47
3.2.2.3	Analisis Mikrostruktur	47
3.2.2.4	Analisis Saiz Dan Taburan Saiz Partikel	48
3.2.2.5	Analisis Luas Permukaan (BET)	48

3.2.3 Proses Pengkalsinan	49
3.2.4 Mengkaji Kesan Tempoh Pengkalsinan	50
3.3 Bahagian B: Rekabentuk Eksperimen Untuk Mendapatkan Suhu Dan Tempoh Pensinteran Optimum $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	50
3.3.1 Penekanan Eka-Paksi	50
3.3.2 Proses Pensinteran	51
3.3.3 Pencirian Hasil Pengkalsinan	52
3.3.3.1 Analisis Kecut Bakar	52
3.3.3.2 Analisis Ketumpatan Pukul dan Keliangan Ketara	53
3.3.3.3 Analisis Mikrostruktur	55
3.3.3.4 Pencirian Sifat Elektrik	55
3.3.3.5 Penentuan Pekali Pengembangan Terma	56
3.3.4 Mengkaji Kesan Tempoh Pensinteran	57
3.4 Bahagian C: Mengkaji Peranan Ubahsuai nilai x pada komposisi $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) Berbanding Dengan Komposisi Stoikiometri $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	57
3.4.1 Pencirian Hasil Ubahsuai Nilai x Pada Komposisi $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$	58
3.4.1.1 Ujian Sifat Magnet	59
 <b>BAB 4 – KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN</b>	
4.1 Pendahuluan	60
4.2 Pencirian Bahan Mentah	60
4.2.1 Serbuk Kalsium Karbonat	60
4.2.2 Serbuk Mangan Oksida	63
4.2.3 Serbuk Kuprum Oksida	65

4.3 Bahagian A: Rekabentuk Eksperimen Untuk Mendapatkan Suhu Dan Tempoh Pengkalsinan Optimum $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	67
4.3.1 Analisis Kelakuan Terma (TGA/DTA)	67
4.3.2 Suhu Pengkalsinan Optimum	70
4.3.2.1 Analisis Serbuk Kalsin	74
4.3.3 Tempoh Pengkalsinan Optimum	80
4.4 Bahagian B: Rekabentuk Eksperimen Untuk Mendapatkan Suhu Dan Tempoh Pensinteran Optimum $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	85
4.4.1 Pemilihan Suhu dan Tempoh Pensinteran Optimum	85
4.4.1.1 Pensinteran Pada Suhu $1090\text{ }^{\circ}\text{C}$ Dengan Tempoh Berbeza (1 – 36 jam)	90
4.4.2 Pencirian	90
4.4.2.1 Analisis Kecut Bakar	90
4.4.2.2 Analisis Ketumpatan Pukal dan Keliangan Ketara	92
4.4.2.3 Analisis Pembelauan Sinar-X	96
4.4.2.4 Analisis Mikrostruktur	99
4.4.2.5 Penentuan Pekali Pengembangan Terma	105
4.4.2.6 Pencirian Sifat Elektrik	106
4.5 Bahagian C: Mengkaji Peranan Ubahsuai Nilai x Pada Komposisi $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) Berbanding Stoikiometri Komposisi $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	110
4.5.1 Pendahuluan	110
4.5.2 Pencirian $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$	110
4.5.2.1 Analisis Kecut Bakar	110
4.5.2.2 Analisis Ketumpatan Pukal dan Keliangan Ketara	113
4.5.2.3 Analisis Pembelauan Sinar-X	115

4.5.2.4 Analisis Mikrostruktur (FESEM)	118
4.5.2.5 Penentuan Pekali Pengembangan Terma	120
4.5.2.6 Pencirian Sifat Elektrik	121
4.5.2.7 Analisis Sifat Magnet (Lengkung Histeresis)	130
<b>BAB 5 - KESIMPULAN DAN CADANGAN</b>	<b>138</b>
5.1 Kesimpulan	138
5.2 Cadangan Penyelidikan Masa Hadapan	140
<b>RUJUKAN</b>	<b>141</b>
<b>LAMPIRAN A</b>	<b>151</b>



## SENARAI JADUAL

		Muka Surat
Jadual 3.1	Berat setiap bahan mentah untuk menyediakan 30 g hasilan $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) bagi setiap set campuran serbuk.	58
Jadual 4.1	Analisis kimia (XRF) serbuk $\text{CaCO}_3$ dalam sebutan oksidanya.	62
Jadual 4.2	Analisis kimia (XRF) serbuk $\text{MnO}_2$ dalam sebutan oksidanya.	64
Jadual 4.3	Analisis kimia (XRF) serbuk $\text{CuO}$ dalam sebutan oksidanya.	66
Jadual 4.4	Saiz partikel bagi sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ yang belum dikalsin dan dikalsin pada suhu di antara 800 hingga $1000^\circ\text{C}$ pada tempoh 12 jam.	79
Jadual 4.5	Saiz partikel bagi sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ yang dikalsin pada suhu $850^\circ\text{C}$ pada tempoh di antara 1 hingga 24 jam.	80
Jadual 4.6	Nilai rintangan pukal bagi sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ pada dua suhu berbeza dan tempoh pensinteran yang pelbagai.	109
Jadual 4.7	Analisis sudut belauan sinar-X antara sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ dengan sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$	116
Jadual 4.8	Nilai rintangan pukal bagi sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ .	122
Jadual 4.9	Ringkasan sifat magnet pada sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ .	134

## SENARAI RAJAH

		Muka Surat
Rajah 1.1	Carta alir bagi Bahagian A (kajian untuk mendapatkan suhu dan tempoh pengkalsinan optimum).	9
Rajah 1.2	Carta alir bagi Bahagian B (kajian untuk mendapatkan suhu dan tempoh pensinteran optimum).	10
Rajah 1.3	Carta alir bagi Bahagian C (kajian mengenai kesan ubahsuai nilai $x$ pada komposisi $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ berbanding dengan stoikiometri $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ).	11
Rajah 2.1	Gambarajah sebatian perovskit $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ yang menunjukkan keadaan senget rangkaian oktahedral $\text{MO}_6$ . Atom kuprum (sfera hitam) terletak di tengah sisi dan pada masa yang sama dikelilingi oleh empat atom oksigen dalam konfigurasi planar segiempat (Subramanian <i>et al.</i> , 2003).	17
Rajah 2.2	Rajah menunjukkan (a) plot Bode dan (b) plot Cole-Cole bagi bahan $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{LaTi}_5\text{O}_8$ (Suman <i>et al.</i> , 2005)	21
Rajah 2.3	Bentuk analisis impedans bagi bahan $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{SnO}_3$ pada suhu $350^\circ\text{C}$ yang berbeza kepekatan Pb: (a) Spektrum impedans khayalan ( $Z''$ melawan frekuensi) dan (b) Spektrum impedans nyata ( $Z'$ melawan frekuensi) (Choudhary <i>et al.</i> , 2005a).	22
Rajah 2.4	Lengkung histeresis yang biasa ditemui pada bahan magnet feromagnet dan ferimagnet (Callister, 2003).	26
Rajah 2.5	Carta alir bagi proses keadaan pepejal.	29
Rajah 2.6	Penyusunan partikel dalam campuran dua dimensi (Messer, 1991).	33
Rajah 2.7	Tahap-tahap dalam penempatan jasad seramik semasa pensinteran. (a) Tahap serbuk bebas (b) Tahap permulaan pengikatan (c) Tahap pembentukan sempadan butir (d) Tahap penempatan dan penghapusan liang pada sempadan butir (Randall, 1991).	41
Rajah 3.1	Profil pembakaran untuk TGA/DTA.	47
Rajah 3.2	Profil pengkalsinan untuk campuran serbuk.	49

Rajah 3.3	Profil pensinteran untuk sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .	52
Rajah 4.1	Mikrograf FESEM menunjukkan partikel $\text{CaCO}_3$ .	61
Rajah 4.2	Analisis taburan saiz partikel $\text{CaCO}_3$ .	61
Rajah 4.3	Corak belauan XRD serbuk $\text{CaCO}_3$ (ICDD: 047-1743).	62
Rajah 4.4	Mikrograf FESEM menunjukkan partikel $\text{MnO}_2$ .	63
Rajah 4.5	Analisis taburan saiz partikel $\text{MnO}_2$ .	63
Rajah 4.6	Corak belauan XRD serbuk $\text{MnO}_2$ (ICDD: 24 –1743 ).	64
Rajah 4.7	Mikrograf FESEM menunjukkan partikel $\text{CuO}$ .	65
Rajah 4.8	Analisis taburan saiz partikel $\text{CuO}$ .	65
Rajah 4.9	Corak belauan XRD serbuk $\text{CuO}$ (ICDD: 44-0706 ).	66
Rajah 4.10	Analisis kebezaan terma (DTA) bagi sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .	68
Rajah 4.11	Analisis gravimetri terma (TG) bagi sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .	69
Rajah 4.12	Analisis XRD bagi sampel yang tidak dikalsin dan dikalsin pada suhu 500 hingga 1000 $^{\circ}\text{C}$ ( $\Delta = \text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , * = $\text{MnO}_2$ , # = $\text{CaCO}_3$ , • = $\text{CuO}$ )	72
Rajah 4.13	Analisis XRD bagi sampel yang dikalsin pada suhu 820 dan 840 $^{\circ}\text{C}$ (• = $\text{CuO}$ , $\Delta = \text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ).	74
Rajah 4.14	Mikrograf sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ yang tidak dikalsin dan dikalsin pada suhu 800, 820, 840, 850, 900, 950 dan 1000 $^{\circ}\text{C}$ dengan pembesaran 10,000 x.	76
Rajah 4.15	Kesan suhu pengkalsinan terhadap luas permukaan serbuk $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	77
Rajah 4.16	Kesan tempoh pengkalsinan pada suhu 850 $^{\circ}\text{C}$ terhadap luas permukaan serbuk $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	81
Rajah 4.17	Analisis XRD bagi sampel yang dikalsin pada suhu 850 $^{\circ}\text{C}$ pada tempoh di antara satu hingga 24 jam ( $\Delta = \text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ).	82

Rajah 4.18	Mikrograf sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ yang dikalsin pada suhu $850\text{ }^\circ\text{C}$ pada tempoh rendaman di antara 1 hingga 24 jam dengan pembesaran 10,000 x.	83
Rajah 4.19	Graf ketumpatan pukal dan keliangan ketara bagi sampel yang dikalsin pada suhu $850\text{ }^\circ\text{C}$ dan tempoh rendaman di antara satu hingga 24 jam.	84
Rajah 4.20	Analisis XRD bagi sampel yang dikalsin pada suhu 1000, 1050, 1070, 1090, 1110 dan $1030\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam ( $\Delta = \text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ).	86
Rajah 4.21	Mikrograf sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ yang disinter pada suhu 1000, 1050, 1070, 1090, 1110 dan $1130\text{ }^\circ\text{C}$ iaitu pada bahagian permukaan dan permukaan patah dengan pembesaran 2000 x.	88
Rajah 4.22	Graf pengecutan diameter untuk sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ pada dua suhu pensinteran berbeza dan tempoh rendaman di antara satu hingga 36 jam.	91
Rajah 4.23	Graf ketumpatan pukal (♦) dan keliangan ketara ( ) untuk sampel pelet $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ untuk suhu pensinteran $1070\text{ }^\circ\text{C}$ dan tempoh rendaman di antara satu hingga 36 jam.	94
Rajah 4.24	Graf ketumpatan pukal (♦) dan keliangan ketara ( ) untuk sampel pelet $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ untuk suhu pensinteran $1090\text{ }^\circ\text{C}$ dan tempoh rendaman di antara satu hingga 36 jam.	94
Rajah 4.25	Analisis XRD bagi sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ yang disinter pada suhu $1070\text{ }^\circ\text{C}$ dengan tempoh rendaman yang berbeza ( $\Delta = \text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ).	97
Rajah 4.26	Analisis XRD bagi sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ yang disinter pada suhu $1090\text{ }^\circ\text{C}$ dengan tempoh rendaman yang berbeza ( $\Delta = \text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ).	98
Rajah 4.27	Mikrograf FESEM untuk (a) sampel yang tidak dilakukan punaran terma (b) punaran terma satu jam dan (c) punaran terma tiga jam.	100
Rajah 4.28	Mikrograf FESEM untuk sampel yang telah disinter pada suhu $1070\text{ }^\circ\text{C}$ . (Pembesaran 10,000 x).	103

Rajah 4.29	Mikrograf FESEM untuk sampel yang telah disinter pada suhu 1090 °C. (Pembesaran 10,000 x).	104
Rajah 4.30	Perbandingan nilai pekali pengembangan terma bagi sampel $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ pada suhu pensinteran 1070 dan 1090 °C dan pada tempoh rendaman berbeza.	105
Rajah 4.31	Kekonduksian melawan tempoh pensinteran bagi suhu-suhu 1070 dan 1090 °C yang dijalankan pada suhu bilik.	107
Rajah 4.32	Plot Cole-Cole pada suhu pensinteran 1070 °C dengan tempoh rendaman 1 hingga 36 jam.	108
Rajah 4.33	Sambungan Plot Cole-Cole pada suhu pensinteran 1090 °C dengan tempoh rendaman 1 hingga 36 jam.	108
Rajah 4.34	Graf pengecutan diameter untuk sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ .	112
Rajah 4.35	Graf ketumpatan pukal dan keliangan ketara untuk sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$	113
Rajah 4.36	Analisis pembelauan sinar-X bagi sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ ( $\Delta = \text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ).	117
Rajah 4.37	Mikrograf pada sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ .	118
Rajah 4.38	Graf pekali pengembangan terma bagi sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ pada nilai x yang berbeza.	120
Rajah 4.39	Graf Cole-Cole bagi bahan $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ yang dijalankan pada suhu bilik.	123
Rajah 4.40	Kekonduksian melawan nilai x bagi sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ yang dijalankan pada suhu bilik.	127
Rajah 4.41	Graf komponen impedans khayalan ( $Z''$ ) dengan fungsi frekuensi pada nilai x yang berbeza pada komposisi $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ .	128
Rajah 4.42	Graf komponen impedans nyata ( $Z'$ ) dengan fungsi frekuensi pada nilai x yang berbeza pada komposisi $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ .	139
Rajah 4.43	Lengkuk histeresis bagi sampel $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ .	131

Rajah 4.44 Hubungkait antara 'paksa' ( $H_c$ ) dan ketumpatan relatif dengan nilai yang berbeza pada sampel  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ .

134

## SENARAI TATATANDA

DTA	Differential Thermal Analysis
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
$H_c$	Coercitivity
ICDD	International Center for Diffraction Data
IS	Impedance Spectroscopy
$M_r$	Remenance
$M_s$	Saturation Magnetization
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
XRD	X-ray Diffraction
XRF	X-ray Fluorescence

## SENARAI KERTAS PENERBITAN

1. Mohd Warikh Abd Rashid, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad. (2005) Physical & Microstructure Studies on  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{x+4}\text{O}_{12}$  Compounds. *Proceeding of 14<sup>th</sup> Scientific Conference of Electron Microscopy Society of Malaysia*. 5 – 7<sup>th</sup> December 2005. Penang, Malaysia.
2. Mohd Warikh Abd Rashid, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad. (2005) Physical and Microstructural Studies on  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_2$  ( $0.1 \leq 0.9$ ) Compounds. *Malaysian Journal of Microscopy* Vol. 2. p. 250-257.
3. Mohd Warikh Abd Rashid, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad. (2006) The Effect of Sintering Temperature on the Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_2$  (CCMO) Synthesized Via Solid State Reaction. *Proceeding of National Seminar on Science and Its Application in Industry*. 14 - 15<sup>th</sup> February 2006. Melaka, Malaysia.
4. Mohd Warikh Abd Rashid, Pathi Hussain, Mat Hussin Salleh, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad. (2006) Synthesis, Electrical and Magnetic Properties of  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_2$  ( $0.1 \leq 0.9$ ). *Proceeding of International Conference On X-ray And Related Techniques In Research And Industry*. 29 - 30<sup>th</sup> November 2006. Palm Garden Hotel, Putrajaya, Malaysia.
5. Mohd Warikh Abd Rashid, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad. (2006) The Effect of Sintering Temperature on the Microstructural and Electrical Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  System. *Proceeding of 15<sup>th</sup> Scientific Conference of Electron Microscopy Society of Malaysia*. 4 - 6<sup>th</sup> Dec. 2006. Sutra Beach Resort, Kuala Terengganu, Malaysia.
6. Mohd Warikh Abd Rashid, Ahmad Zahirani Ahmad Azhar, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad. (2007). The Effect of Sintering Soaking Time On Microstructural And Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . International Conference On Neutron And X-Ray Scattering 2007. 29 – 32 th July. 2007. Institut Teknologi Bandung, Bandung, Indonesia.
7. Mohd Warikh Abd Rashid, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad. (2007). Microstructure and Magnetic Properties of  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ . 6<sup>th</sup> Asean Microscopy Conference . 10 – 12 th Dec. 2007. Impiana Cherating Hotel, Pahang, Malaysia.



**PENGOPTIMUMAN PROSES PENGKALSINAN DAN PENSINTERAN UNTUK  
MENGHASILKAN KALSIUM KUPRUM MANGAN OKSIDA ( $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ )  
MELALUI KAEDAH TINDAKBALAS KEADAAN PEPEJAL**

**ABSTRAK**

Penghasilan bahan elektroseramik  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  telah dijalankan dengan menggunakan kaedah tindakbalas pepejal. Kaedah tindakbalas pepejal dipilih kerana kelebihan-kelebihan seperti penggunaan bahan mentah yang minimum, tempoh penghasilan yang singkat dan tidak melibatkan penggunaan parameter tekanan semasa penghasilan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Terdapat tiga bahagian dalam kajian ini iaitu untuk mendapatkan suhu pengkalsinan (pertama) dan pensinteran (kedua) serta tempoh optimum bagi penghasilan bahan ini. Pada kajian suhu pengkalsinan, sampel yang digunakan adalah berbentuk serbuk. Bagi kajian suhu pensinteran pula, sampel dalam bentuk pelet. Dalam kajian ini, bahan mentah dicampur dan dikisar selama 1 jam. Analisis kebezaan terma (DTA) dan gravimetri terma (TG) digunakan untuk mengenalpasti suhu permulaan tindakbalas. Perubahan fasa yang terhasil dicirikan dengan pembelauan sinar-X (XRD), morfologinya diselidiki dengan menggunakan mikroskopi elektron imbasan (FESEM) dan pencirian elektrik menggunakan spektroskopi impedans (IS). Kajian menunjukkan bahawa parameter optimum pengkalsinan ialah pada suhu 850 °C dan tempoh 12 jam. Suhu pensinteran optimum ialah pada suhu 1090 °C dan tempoh sinter optimum pada 24 jam. Mikrograf FESEM menunjukkan perubahan pada partikel-partikel serbuk yang dikalsin di antara suhu 500 – 1000 °C. Sampel yang dikalsin pada suhu 900 °C dan ke atas didapati partikel-partikel serbuk kelihatan seperti telah tersinter. Pada sampel yang tersinter (1090 °C, 24 jam) pula didapati mikrostrukturnya mempunyai butir dan sempadan butir yang tersusun. Analisis elektrik

(kekonduksian) pula menunjukkan nilai yang tertinggi iaitu  $3.89 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  (1090 °C, 24 jam) berbanding sampel-sampel yang lain iaitu pada sampel yang disinter pada suhu 1070 °C dan 1090 °C. Oleh kerana tiada pertambahan bahan lain dalam komposisi ini (hanya kuprum oksida, kalsium karbonat dan mangan oksida), nilai pekali pengembangan terma adalah sama bagi semua sampel. Pada bahagian yang ketiga iaitu mengkaji peranan ubahsuai nilai  $x$  pada komposisi  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  dan  $0.9$ ) berbanding dengan sebatian stoikiometri  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Mikrograf FESEM menunjukkan terdapat perubahan sifat-sifat seperti ketumpatan, elektrik dan magnet dengan peningkatan nilai  $x$  pada sebatian komposisi  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ . Corak belauan XRD mendapati kedudukan puncak berubah ke arah sebelah kanan yang menunjukkan berlakunya perubahan saiz kekisi di dalam kekisi hablur. Dari segi ketumpatan pula, terdapat peningkatan ketumpatan pada nilai  $x = 0 - 0.3$ , tetapi akan menurun daripada  $x = 0.5$  hingga  $0.9$ . Ini terbukti daripada analisis mikrostruktur dan keliangan yang mendapati pada nilai  $x = 0.5$  hingga  $0.9$ , didapati nilai keliangan semakin bertambah. Sifat magnet masing-masing telah dikaji menggunakan 'Magnetometer Sampel Bergetar' (VSM). Nilai  $H_c$  yang didapati antara  $0.244$  hingga  $0.277$  kOe. Nilai ini ( $H_c$ ) amat berkaitan rapat dengan sifat ketumpatan bahan, iaitu  $H_c$  berkadar tidak langsung dengan ketumpatan.

**OPTIMIZATION OF CALCINATION AND SINTERING PROCESS TO  
PRODUCE CALCIUM CUPRUM MANGANASE OXIDE (CaCu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)  
THROUGH SOLID STATE REACTION TECHNIQUE**

**ABSTRACT**

Preparation of CaCu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> electroceramic was carried out via solid state method. The solid state method was employed as it has many advantages such as minimum consumption of raw materials, short preparation duration and exclusion of pressure parameter in producing CaCu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. There were two sections in this study, firstly, to get optimize calcination temperature, sintering temperature and soaking times. As for calcination study, powdered form was used and in sintering study (pellet form). In this study, raw materials was mixed and milled for 1 hour. Differential thermal analysis and thermal gravimetric analysis were used to identify the initial temperature of reaction. Phase formation was determined by X-ray diffraction (XRD), morphology of microstructure was studied under field emission scanning electron microscope (FESEM) technique and an electrical property was determined by impedan spectroscopy (IS). The optimum parameter of calcination was 850 °C for 12 hours. While, sintering temperature and soaking time were 1090 °C and 24 hours. FESEM micrograph of the calcined powder at 500 to 1000 °C showed, from 900 °C and onwards, the particles seemed to be sintered. The microstructural of the sintered pellet (1090 °C, 24 hour) showed the presence of in grain and grain boundaries. Based on the electrical analysis on the sintered sample showed the highest conductivity of  $3.89 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  (1090 °C, 24 hour) compared to the others samples. Coefficient of thermal expansion (CTE) was similar for all samples because of the same composition. In the second section, the effect of x values on CaCu<sub>3-x</sub>Mn<sub>4+x</sub>O<sub>12</sub> composition

( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  and  $0.9$ ) compare to stoichiometric  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  composition was investigated. The increasing  $x$  value lead to characteristic changes in  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ . XRD showed the diffraction pattern was shifted to right side that showed changes (crystal size) in crystal structures. The density was found out to increase from  $x = 0$  to  $0.3$ , and then reduced from  $x = 0.5$  to  $0.9$ . This was proven by the microstructure and porosity analysis that showed the porosity increased from  $x = 0.5$  to  $0.9$ . Magnetic characterizations were studied using impedance spectroscopy and vibrating sample magnetometer (VSM). The values of  $H_c$  (coertivity) between  $0.244$  to  $0.277$  kOe. There was relation between density and magnetic (hysteresis) where  $H_c$  (coertivity) was inversely proportional to density.

# BAB 1

## Pengenalan

### 1.1 Latar belakang kajian

Banyak kajian yang dilakukan berkaitan dengan bahan magnetorintangan yang berkaitan dengan alatan magnetoelektronik. Salah satu bahan yang terpenting dalam kajian tersebut adalah kalsium kuprum mangan oksida atau kupromanganit ( $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ).  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  adalah salah satu bahan elektroseramik yang mempunyai sifat magnetorintangan yang tinggi pada suhu yang hampir pada suhu bilik iaitu pada suhu 355 K berbanding dengan bahan-bahan yang lain. (Zeng *et al.*, 1999, Sanchez-Benitez, 2006) berbanding dengan bahan-bahan lain seperti  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{MnO}_3$  (Maignan *et al.*, 1995),  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (Yuan *et al.*, 2004),  $\text{Nd}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (Majumdar *et al.*, 2007),  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_5$  (Wenhui *et al.*, 2007). Walaupun  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ini telah dijumpai oleh Chenavas *et al.*, pada tahun 1975, kajian secara lanjut bahan ini hanya dilakukan pada lewat tahun 1990-an yang dipelopori oleh Zeng *et al.*, (1999). Antara kepentingan bahan elektroseramik ini ialah sebagai bahan memori magnetik, alat pengesan dan alatan penggerak (Zeng *et al.*, 1999).

$\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  mempunyai struktur perovskit dengan formula umum  $AA'B_4O_{12}$  yang mengandungi saiz kation A dan kation B yang berlainan. Simetri hablur adalah berbentuk kubik (kumpulan ruang  $Im\bar{3}$ ) dengan struktur perovskit  $ABO_3$  ideal yang digandakan. Pengandaan sel unit adalah kerana susunan ion-ion A dan A' dan herotan subkekisi oksigen. Ini memiringkan rangkaian tiga dimensi oktahedral  $BO_6$  yang berkongsi penjuru.

Magnetorintangan (MR) ialah perubahan sifat rintangan elektrik dalam sesuatu bahan apabila diletakkan di dalam medan magnet. Baru-baru ini ramai penyelidik telah menjumpai bahan yang mempunyai magnetorintangan gergasi seperti  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{MnO}_3$  (Maignan *et al.*, 1995),  $\text{LaLCaMnO}$  ( $L = \text{Y, Gd}$ ) (Martinez *et al.*, 1996), struktur nano  $\text{Co/Cu/Co}$  (Sakrani *et al.*, 2007),  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (Yuan *et al.*, 2004),  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (Warczewski *et al.*, 2007),  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (Grossin & Noudem *et al.*, 2004),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  (Zemni *et al.*, 2004),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  (Zemni *et al.*, 2005),  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (Kou *et al.*, 2005),  $\text{Nd}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (Majumdar *et al.*, 2007),  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_5$  (Wenhui *et al.*, 2007) juga  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Sanchez-Benitez, 2006). Nilai MR yang tinggi membolehkan bahan berkenaan digunakan pada alat magnetoelektronik. Walau bagaimanapun, sebelum dipraktikkan sifat MR pada bahan tersebut yang harus dipertingkatkan atau diperbaiki. Secara khususnya, terdapat dua faktor yang membataskan perlaksanaannya iaitu nilai tertinggi MR yang boleh dicapai hanyalah di bawah suhu bilik dan pada medan magnet yang tinggi (355 K dan beberapa tesla untuk  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ )(Sanchez-Benitez, *et al.*, 2004).

Kebanyakan kajian yang dijalankan ke atas  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  lebih tertumpu kepada struktur magnetik, elektronik dan struktur seperti mejam, cas dan darjah kebebasan orbit (Ruben, *et al.*, 2002, Przenioslo, *et al.*, 2002, Zeng, *et al.*, 1999, Sanchez-Benitez, *et al.*, 2006, Xiao-Juan *et al.*, 2005). Hingga sekarang (2007) masih tiada penyelidikan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  secara khusus yang mengaitkan perubahan komposisi dan mikrostruktur serta kesannya terhadap sifat-sifat seperti elektrik, magnetik (histeresis) dan pekali pengembangan termal. Elektroseramik seperti  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  adalah bahan termaju dengan

sifat-sifat dan kegunaannya dipengaruhi oleh struktur kekisinya yang kompleks, pemrosesan dan komposisinya. Oleh itu, untuk mendapatkan sifat yang optimum bagi sesuatu bahan seramik memerlukan pengetahuan yang mendalam mengenai sesuatu komposisi dan sempadan butir (Hagenback & Waser, 2000) dan kesannya terhadap mikrostruktur (Abrantes *et al.*, 2000). Oleh itu, penggunaan alat spektroskopi impedan (IS) selalu digunakan. Spektroskopi impedan ialah suatu teknik yang terbaik yang digunakan untuk mendapatkan sifat-sifat elektrik pada sesuatu bahan elektroseramik. Daripada analisis ini, terbukti boleh menyelesaikan perkaitan kesan elektrod, kesan pukal dan antara permukaan iaitu sempadan butir.

Manakala sifat magnetik yang dikhususkan kepada histeresis pula menggambarkan sesuatu sifat bahan tersebut adalah bahan magnet lembut atau magnet kekal.

Selain itu, terdapat pelbagai cara yang boleh digunakan untuk menghasilkan serbuk elektroseramik seperti  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Lazimnya, pemilihan kaedah pencampuran serbuk bergantung kepada kos pengeluaran, keperluan teknikal dan keupayaan kaedah tersebut untuk mencapai sifat-sifat yang dikehendaki (Rahaman, 1995). Secara umumnya, pencampuran serbuk menggunakan kaedah konvensional pencampuran oksida melalui tindak balas fasa pepejal dengan menggunakan kempa bebola. Walau bagaimanapun, sejak kebelakangan ini kaedah penyediaan pencampuran serbuk untuk seramik termaju yang menggunakan kaedah mekanikal (kempa bebola) dengan kelajuan tinggi semakin banyak digunakan (Rahaman, 1995). Kaedah kempa mekanikal dengan kelajuan tinggi ini lebih dikenali sebagai 'sintesis mekanokimia' atau pengalioian mekanikal (Kong *et al.*, 2007). Kaedah ini telah banyak digunakan di dalam penyediaan sampel aloi oksida logam terserak

untuk kegunaan struktur (Czyrska-Filemonowics & Dubiel, 1997, Grahle & Arzt, 1997, Arzt *et al.*, 1997, Arzt & Grahle, 1998, Welham *et al.*, 2000, Munoz-Morris *et al.*, 2003 dan Ryu *et al.*, 2003). Sifat yang terpenting dalam teknik ini ialah pembentukan komposisi bergantung kepada tindakbalas bahan oksida yang diaktifkan oleh tenaga mekanikal, manakala dalam proses tindakbalas keadaan pepejal konvensional pula bergantung kepada tenaga haba. Terdapat banyak kelebihan menggunakan teknik mekanikal ini berbanding kaedah tindakbalas keadaan pepejal konvensional dan kaedah pemrosesan kimia basah. Pertamanya, kos yang digunakan adalah efektif dan boleh digunakan pada hampir semua bahan oksida sebagai bahan pemula. Keduanya, boleh (tindakbalas) dilakukan pada suhu bilik (bekas pengisar tertutup rapat bagi bahan senang meruap), seperti bahan plumbum, bismuth dan litium (Kong *et al.*, 2007).

Kaedah lain yang digunakan adalah kaedah pencampuran kimia basah seperti mendakan, sol-gel dan hidroterma. Kaedah tersebut dihasilkan bertujuan untuk menyelesaikan masalah yang terhad di dalam kaedah tindakbalas pepejal. Setiap kaedah yang dinyatakan mempunyai kelebihan dan kekurangan yang tersendiri. Sebagai contoh, kaedah tindak balas fasa pepejal memerlukan suhu pemrosesan yang tinggi tetapi kaedah ini agak ringkas dan kosnya adalah rendah. Manakala bagi kaedah mendakan pula, sol-gel dan hidroterma dapat menyelesaikan masalah suhu pemrosesan yang tinggi tetapi hasilnya adalah sedikit dan kos bagi bahan mentah untuk kaedah ini agak mahal (Lee *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2000; Berbenni *et al.*, 2001). Kong *et al.*, (2007) juga menyatakan kelemahan kaedah sol-gel yang menggunakan logam alkoksida sebagai bahan pemula adalah mahal dan terlalu sensitif kepada keadaan persekitaran seperti kelembapan, cahaya dan haba. Sensitif kepada kelembapan bermakna memerlukan kajian dilakukan di dalam kebuk kering



atau bilik bersih. Manakala proses pemendakan memerlukan pengulangan pembasuhan untuk memastikan tiada anion di dalamnya, membuatkan proses agak kompleks dan membazirkan masa. Oleh itu, penghasilan akhir dalam jumlah yang banyak agak susah untuk dilakukan melalui kaedah pemprosesan larutan kimia.

## 1.2 Pernyataan Masalah

Hampir keseluruhan penyelidikan dalam penghasilan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  menggunakan kaedah sol-gel yang bermula dari tahun 1999 hingga 2006. Malangnya kaedah ini adalah mahal, kompleks dan terlalu bergantung kepada parameter tekanan. Selain daripada kaedah sol-gel, hanya terdapat satu laporan mengenai kaedah tindakbalas keadaan pepejal digunakan bagi penghasilan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Zeng *et al.*, 1999) yang akan diterangkan secara terperinci.

Terdapat tiga sebab penting kajian penghasilan stoikiometri  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  melalui kaedah tindakbalas keadaan pepejal dilakukan. Pertamanya, adalah amat penting untuk membuktikan bahawa kaedah ini sesuai dan berjaya menghasilkan fasa tunggal  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  kerana kebanyakan penyelidik lebih menggemari kaedah kimia basah atau sol-gel yang menggambarkan seolah-olah kaedah tindakbalas pepejal mempunyai masalah yang tersendiri.

Sebab kedua ialah jika dianalisa penyelidikan-penyelidikan yang telah dijalankan menggunakan kaedah kimia basah atau sol-gel untuk menghasilkan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , mereka menggunakan bilangan bahan mentah yang banyak dan ada yang sangat mahal harganya. Bahan-bahan mentah yang kerap digunakan ialah kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), kuprum

oksida (CuO), mangan nitrida ( $Mn(NO_3)_2$ ) (49.7 % larutan akues), etilena glikol dan etilenadiamina (Zeng *et al.*, 1999) juga kalium diklorida ( $KClO_4$ ) dan kapsul emas (Sanchez-Benitez *et al.*, 2004, 2006). Apabila dibandingkan kaedah kimia basah atau sol-gel dengan kaedah tindakbalas keadaan pepejal kos penghasilan  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  dapat dikurangkan dengan ketara kerana kaedah tindakbalas keadaan pepejal hanya menggunakan  $CaCO_3$ , CuO dan  $MnO_2$  sahaja. Secara umumnya, penghasilan  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  melalui kaedah tindakbalas keadaan pepejal mempunyai kualiti yang agak baik namun penghasilan  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  melalui kaedah sol-gel mempunyai kualiti yang agak tinggi. Namun seperti yang telah dibincangkan, penghasilan melalui kaedah sol-gel amat sedikit. Oleh itu, kajian penghasilan  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  melalui kaedah tindakbalas keadaan pepejal amatlah penting untuk menghasilkan kualiti yang setanding dengan kaedah sol-gel.

Sebab yang ketiga ialah mengenai tempoh pembentukan  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  semasa proses pengkalsinan dan pensinteran juga merupakan faktor yang penting. Zeng *et al.*, (1999) adalah satu-satunya penyelidik yang pernah membuat perbandingan di antara kaedah tindakbalas kimia basah dan kaedah tindakbalas keadaan pepejal. Melalui kaedah tindak balas kimia basah, proses pengkalsinan dan pensinteran dilakukan pada suhu 600 dan 700 °C (pada tekanan 0.18 kbar) selama 72 jam. Manakala melalui kaedah tindakbalas pepejal pula, beliau melapurkan mengambil tempoh 72 jam pensinteran pada suhu 900 °C bagi pembentukan  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ . Oleh itu, pengurangan tempoh dan suhu pembentukan  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  adalah satu faktor yang amat penting untuk diselidiki agar boleh dikurangkan ke tahap yang lebih singkat dan menghasilkan hasilan yang optimum.

Kemudian kajian dilanjutkan dengan penghasilan sebatian bukan stoikiometri iaitu pada siri komposisi  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  dan  $0.9$ ). Pemilihan nilai  $x$  ini adalah berdasarkan kepada penyelidikan yang masih belum dilakukan oleh penyelidik lain. Jika dilihat sebelum ini, Zeng *et al.*, (1999) hanya menggunakan nilai  $x = 2.5$  dan  $3$  sahaja melalui kaedah tindakbalas keadaan pepejal. Manakala melalui kaedah sol-gel menggunakan nilai  $x$  di antara  $0.5$  hingga  $2$ . Manakala Sanchez-Benitez *et al.*, (2004 dan 2006) pula tidak menjalankan penyelidikan bukan stoikiometri pada bahan tersebut.

### 1.3 Objektif Penyelidikan

Fokus penyelidikan ialah kepada proses penghasilan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  melalui kaedah tindakbalas keadaan pepejal. Kajian berkaitan suhu pengkalsinan, suhu dan tempoh pensinterannya juga dijalankan. Oleh itu, objektif-objektif penyelidikan ini adalah:

- (i) Untuk mendapatkan suhu dan tempoh pengkalsinan optimum bagi penghasilan fasa  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .
- (ii) Untuk mendapatkan suhu pensinteran dan tempoh rendaman optimum bagi  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .
- (iii) Mengkaji peranan ubahsuai  $x$  pada komposisi  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  dan  $0.9$ ) berbanding dengan stoikiometri  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

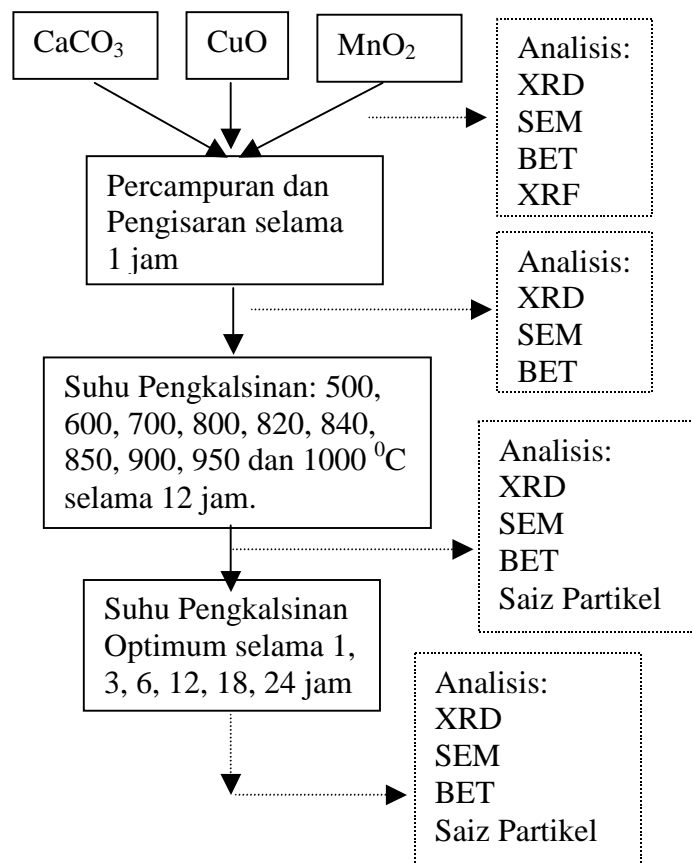
### 1.4 Skop Penyelidikan

Penyelidikan yang dijalankan terbahagi kepada tiga bahagian iaitu Bahagian A (mendapatkan suhu dan tempoh pengkalsinan optimum  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ), Bahagian B (mendapatkan suhu dan tempoh pensinteran optimum  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ) dan Bahagian C (ubahsuai nilai  $x$  pada formula  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  dan  $0.9$ )).

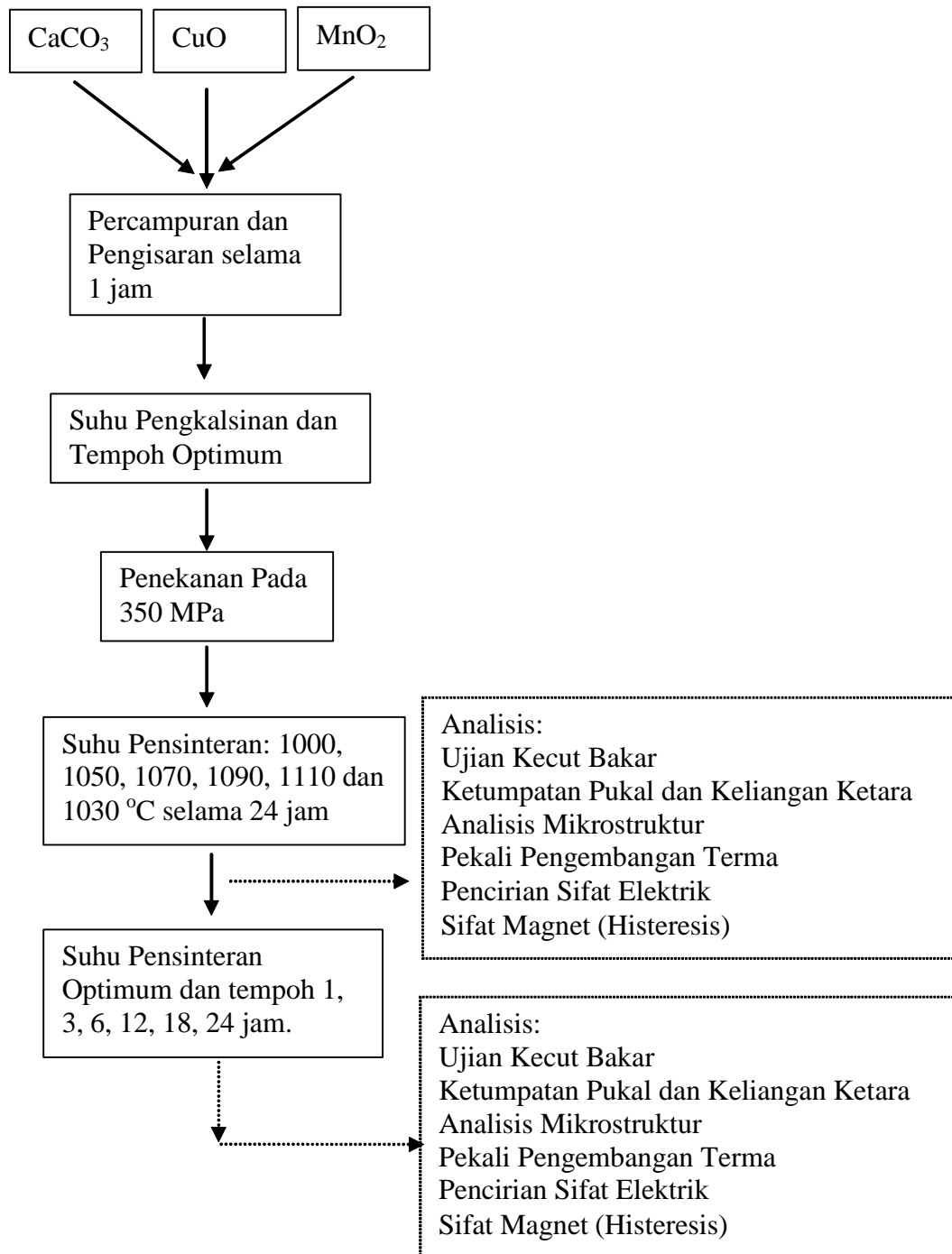
Penghasilan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  adalah menggunakan kaedah tindakbalas pepejal yang menggunakan alat pengisar bebola pantas. Rekabentuk kajian boleh diringkaskan dalam Rajah 1.1. Pada Bahagian A, percampuran antara  $\text{CuO-CaCO}_3\text{-MnO}_2$  dilakukan selama satu jam. Hasil campuran tersebut akan melalui proses pengkalsinan untuk menghasilkan serbuk  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Campuran  $\text{CuO-CaCO}_3\text{-MnO}_2$  dikalsin berdasarkan kepada suhu pengkalsinan yang sesuai iaitu dari suhu 500 hingga 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Objektif pengkalsinan adalah jelas untuk menghasilkan fasa tunggal  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  pada suhu yang terendah. Pemilihan suhu pengkalsinan optimum kemudiannya dilanjutkan untuk mendapatkan tempoh pengkalsinan optimum dari 1 hingga 24 jam. Ini adalah penting untuk beberapa sebab, pertamanya untuk mengurangkan kesan kekasaran partikel. Kedua untuk memperbaiki tempoh pemprosesan dan ketiga untuk menjimatkan kos yang secara tidak langsung juga penjimatan tenaga. Pada Bahagian B pula (Rajah 1.2), kajian diteruskan untuk mendapatkan suhu pensinteran dan tempoh rendaman optimum bagi  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  tersebut. Sebelum serbuk  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  yang dihasilkan disinter, serbuk tersebut akan dijadikan dalam bentuk pelet bersaiz diameter 13 mm dan tebal 2 mm pada tekanan 350 MPa. Suhu pensinteran yang dipilih adalah di antara 1050  $^{\circ}\text{C}$  hingga 1130  $^{\circ}\text{C}$  selama 24 jam. Pemilihan suhu pensinteran terbaik iaitu 1070 dan 1090  $^{\circ}\text{C}$  kemudiannya dilanjutkan tempoh pembakaran dari 1 hingga 24 jam untuk mencari suhu pensinteran optimum. Tujuan pensinteran ini adalah untuk mendapatkan bentuk pelet  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  yang padat dan mempunyai sifat-sifat yang dikehendaki seperti sifat-sifat fizikal, elektrik dan magnet yang tinggi.

Manakala pada Bahagian C pula (Rajah 1.3), penyediaan sampel  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  dan  $0.9$ ) dilakukan. Penghasilan juga akan dilakukan melalui kaedah

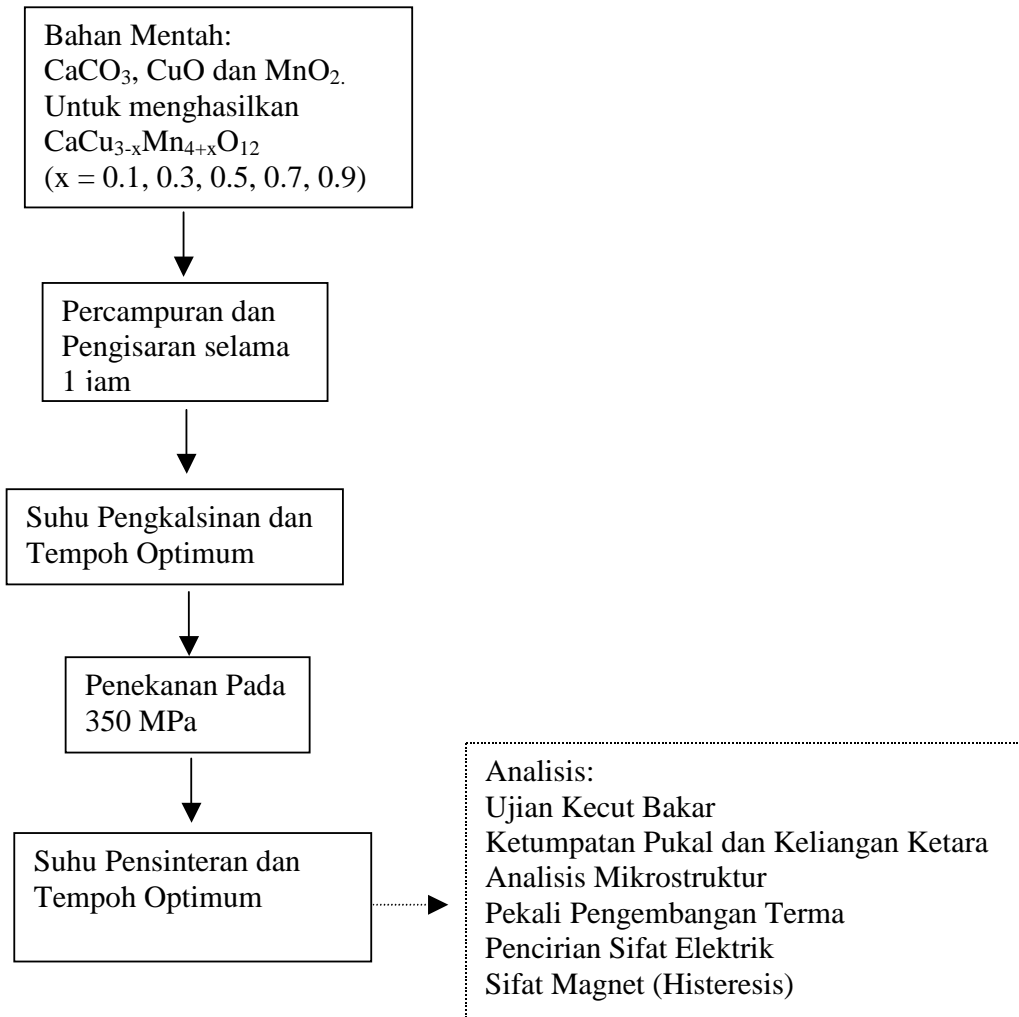
tindakbalas pepejal. Pengoptimuman parameter suhu pengkalsinan dan suhu pensinteran masing-masing diambil daripada Bahagian A dan B. Akhir sekali adalah mengkaji sifat-sifat fizikal, elektrik dan magnet. Dengan perubahan nilai x ini berkemungkinan memberi kesan kepada kemagnetan pada sampel  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$  yang telah disinter juga diselidiki.



Rajah 1.1: Carta alir bagi Bahagian A (kajian untuk mendapatkan suhu dan tempoh pengkalsinan optimum).



Rajah 1.2: Carta alir bagi Bahagian B (kajian untuk mendapatkan suhu dan tempoh pensinteran optimum).



Rajah 1.3: Carta alir bagi Bahagian C (kajian mengenai kesan ubahsuai nilai x pada komposisi  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$  berbanding dengan stoikiometri komposisi  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ).

## **BAB 2**

### **KAJIAN PERSURATAN**

#### **2.1 Pendahuluan**

Secara umumnya, bab ini dibahagikan kepada tiga bahagian. Bahagian yang pertama ditumpukan pada perbincangan mengenai konsep asas bahan elektroseramik dan struktur perovskit bagi  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Bahagian kedua pula lebih tertumpu kepada sifat fizikal, pengubahsuaian kimia dan kesan mikrostruktur terhadap sifat yang dimiliki oleh  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Bagi bahagian terakhir akan membincangkan kaedah sintesis penghasilan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ini.

#### **2.2 Bahan Elektroseramik**

Elektroseramik adalah bahan seramik yang dikelaskan khas secara spesifik kepada kegunaan elektrik, magnet atau kegunaan optik. Keunikan sifat bahan elektroseramik ini meningkatkan kepentingan kegunaannya di dalam bidang teknologi seperti komunikasi, penukaran tenaga, elektronik dan automasi. Keupayaan peranti elektroseramik seperti kapasitor, penebat dan varistor dipengaruhi daripada pemrosesan, sifat kimia dan pelbagai struktur yang berlainan.

Antara sifat-sifat penting bahan elektroseramik tersebut ialah sebagai bahan-bahan penebat, seramik berpengalir tinggi, elektrod, penderia dan penggerak (Somiya, 1984). Elektroseramik dibahagikan pada beberapa kumpulan berdasarkan sifat-sifat hasilnya. Kumpulan-kumpulan tersebut adalah seramik magnet, semikonduktor, seramik elektro-



optik, seramik superkonduktor, piezoelektrik, piroelektrik dan feroelektrik (Moulson & Herbert, 2003).

Seramik magnet, kebanyakannya mengandungi ferum sebagai juzuk terbesar dan lebih dikenali sebagai ferit (Reynold III & Buchanan, 1991). Seramik magnet memainkan peranan yang penting dalam bidang komersial kerana mempunyai gandingan magnet yang kuat, kerintangan elektrik yang tinggi dan kehilangan keupayaan yang rendah. Kebolehlarutan pepejal yang tinggi juga membolehkan mengubahsui sifat magnet pada seramik magnet. Antara kegunaan seramik magnet adalah sebagai audio dan pita perakam pada video, enjin, jana kuasa dan sebagainya.

Semikonduktor kebanyakannya digunakan dalam industri elektronik. Bahan ini telah memberikan kesan besar dalam pembangunan teknologi moden pada masa kini. Semikonduktor adalah bahan yang mempunyai sifat kekonduksian elektrik di antara pengalir logam dan penebat. Nilai magnitud kekonduksi dalam semikonduktor adalah antara  $10^{-4}$  hingga  $10^{+4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Jalur valensinya penuh diisi tetapi jarak atau ruang di antara jalur valensi dan konduksi adalah lebih kurang 2 eV (Gao & Sammes, 1999). Ruang tersebut membolehkan beberapa elektron yang mendapatkan tenaga haba berpindah dari jalur valensi ke jalur konduksi yang kosong. Contoh-contoh semikonduktor yang biasa ditemui adalah seperti silikon (Si), gallium arsenik (GaAs) dan kadmium tellurid (CdTe).

Bahan seramik elektro-optik digunakan sebagai medium untuk menukarkan maklumat elektrik kepada maklumat optik atau fungsi optik boleh dilakukan melalui arahan elektrik (Haertling, 1988). Kesan elektro-optik ini ialah perubahan di dalam indeks

biasan iaitu sebagai fungsi medan elektrik yang telah dibekalkan. Antara bahan tersebut yang masih menjadi piawai dalam industri ialah  $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$  (Haertling, 1991). Bahan tersebut banyak digunakan dalam peralatan seperti penapis warna, kanta pelindung mata dan penyimpan data optik.

Superkonduktor yang pertama telah ditemui pada tahun 1911 oleh Kamerlingh Onnes di Belanda (Hench & West, 1990). Perubahan mendadak perubahan fasa logam kepada sifat superkonduktor telah diperhatikan pada merkuri pada perubahan suhu  $-269\text{ }^\circ\text{C}$ . Sejak penemuan superkonduktor ini, teknologi daripada nilai rintangan elektrik sifar telah diperkenalkan. Manakala pada tahun 1988, terdapat sifat superkonduktor pada komposisi Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O dan Tl-Ca/Ba-Cu-O masing-masing telah dilaporkan yang berlaku pada suhu  $-159\text{ }^\circ\text{C}$  dan  $-153\text{ }^\circ\text{C}$  (Moulson & Herbert, 2003). Kegunaan superkonduktor boleh dikategorikan kepada tiga kumpulan iaitu medan kuasa magnet yang tinggi, pengalir yang membawa aliran elektrik tinggi untuk kegunaan pengalir kuasa dan superkonduktor elektronik (Bray & Hart, 1988).

Seramik piezoelektrik, piroelektrik dan ferroelektrik adalah di dalam kumpulan yang sama. Seramik piroelektrik dan ferroelektrik adalah subkelas daripada seramik piezoelektrik. Bahan-bahan seramik yang berfungsi sebagai penebat elektrik adalah dikenali sebagai bahan dielektrik iaitu suatu bahan yang tidak mengkonduksi elektrik di bawah pengaruh medan elektrik. Walau bagaimanapun, apabila pemindahan taburan cas berlaku dalam bahan dielektrik, momen dwikutub akan terbentuk. Fenomena ini dikenali sebagai pengutuban (Bengisu, 2001). Pengutuban spontan berlaku pada hablur tunggal bagi sesetengah bahan apabila tegasan dikenakan (Newnham, 1975; Cady, 1964). Satu bahagian

dalam hablur akan menghasilkan cas positif manakala bahagian yang bertentangan pula akan menghasilkan cas negatif. Kesan ini dikenali sebagai piezoelektrik. Fenomena piezoelektrik telah membawa kepada penggunaan seramik piezoelektrik yang luas dalam peralatan seperti mikrofon, meter pecut, tolok terikan dan peranti sonar. Kesan piezoelektrik ini ditemui oleh Pierre dan Jacques Curie pada tahun 1880 (Haertling, 1988).

Bagi bahan piroelektrik, magnitud bagi pengutuban spontan banyak bergantung pada suhu. Pemanasan hablur mengakibatkan berlaku ubah bentuk mekanikal yang disebabkan oleh pengembangan haba dan mampu mengubah darjah pengutuban. Antara seramik piroelektrik yang biasa dikenalpasti adalah plumbum zirkonat ( $\text{PbZrO}_3$ ). Kesemua bahan piroelektrik adalah piezoelektrik dan digunakan dalam aplikasi seperti alat kawalan pencemaran (Moulson & Herbert, 2003). Seramik feroelektrik mengandungi pengutuban spontan, iaitu suatu fenomena yang dapat mengekalkan kekutuban walaupun tiada peneraan voltan seperti yang ditunjukkan oleh hablur piroelektrik. Ciri-ciri terpenting dalam hablur feroelektrik adalah arah pengutuban dapat diterbalikkan dalam medan elektrik dan ini mengakibatkan terbentuknya gelung histerisis. Kelakuan feroelektrik ini banyak bergantung pada struktur hablur. Hablur tersebut mestilah tidak memusat dan perlu mengandungi posisi atom atau orientasi molekul yang berselang untuk membenarkan kekutuban berbalik dan penahanan pengutuban selepas voltan tidak dikenakan (Mostaghaci & Brook, 1986). Seramik feroelektrik mempunyai sifat-sifat yang berguna seperti pemalar dielektrik tinggi, pemalar piezoelektrik tinggi, lesapan dielektrik yang rendah, kerintangan elektrik tinggi, kekuatan sederhana dan pekali piroelektrik tinggi.  $\text{BaTiO}_3$  dan  $\text{PbTiO}_3$  adalah antara seramik feroelektrik yang biasa digunakan.

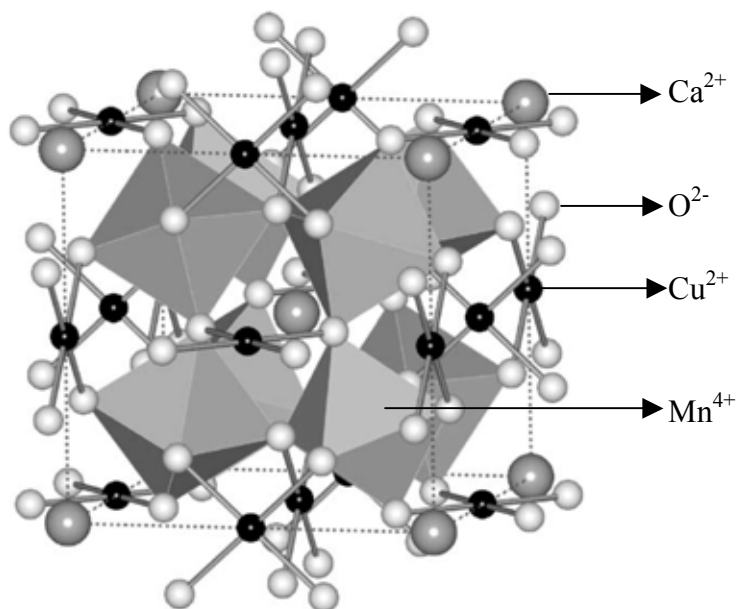
### 2.3 Struktur Perovskit

Perovskit ialah suatu keluarga besar seramik berhablur yang berasaskan titanat. Pada tahun 1839, Gustav Rose, seorang mineralogis Rusia yang telah menghuraikan bahan induk sistem tersebut, dan perovskit dinamakan sempena nama Menteri Tanah Rusia pada ketika itu, Count Lev Aleksevich von Perovskit (Lemanov *et al.*, 1999).

Perovskit mempunyai formula umum  $ABO_3$ . “A” dan “B” mewakili unsur kation yang terdapat di dalam struktur manakala “O” mewakili anion yang terdapat di dalam struktur perovskit tersebut.

### 2.4 Kupromanganit ( $CaCu_3Mn_4O_{12}$ )

$CaCu_3Mn_4O_{12}$  atau kupromanganit merupakan salah satu bahan elektroseramik yang mempunyai struktur perovskit. Sistem  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  ini ditunjukkan di dalam Rajah 2.1 dan struktur perovskit ini terdiri daripada ion  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$  dan  $O^{2-}$  (Zeng *et al.*, 1999). Struktur oktahedral pada perovskit akan berada pada keadaan senget untuk menghasilkan satah koordinat untuk  $\frac{3}{4}$  daripada kation A dengan  $\frac{1}{4}$  daripada kation A akan terus kekal dalam koordinasi susunan-12. Hanya ion  $Cu^{2+}$  dan  $Mn^{3+}$  yang boleh mengisi tapak (M) bagi perovskit  $AM_3M'_4O_{12}$ . Berdasarkan kepada Rajah 2.1, kedudukan pada tapak A dapat diisi secara penuh atau separa penuh oleh unsur-unsur seperti Ti, Ta, Mn, Ru dan Ge. Unsur-unsur ini diketahui mampu mengisi kedudukan oktahedral (M') untuk sistem perovskit  $AM_3M'_4O_{12}$  ini (Subramanian *et al.*, 2005).



Rajah 2.1: Gambarajah sebatian perovskit  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  yang menunjukkan keadaan senget rangkaian oktahedral  $\text{MO}_6$ . Atom kuprum (sfera hitam) terletak di tengah sisi dan pada masa yang sama dikelilingi oleh empat atom oksigen dalam konfigurasi planar segiempat (Subramanian *et al*, 2005).

#### 2.4.1 Struktur Hablur $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

Sistem  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  mengandungi hablur yang terdiri daripada ion  $\text{Cu}^{2+}$  (atau sebarang kation logam peralihan Jahn-Teller seperti  $\text{Mn}^{3+}$ ) pada kedudukan A dalam struktur perovskit  $\text{ABO}_3$ . Kation Jahn-Teller ini dan ion  $\text{Ca}^{2+}$  berada dalam nisbah susunan 1:3 dalam satu sel kubik  $2a_0 \times 2a_0 \times 2a_0$  dengan nisbah simetrinya  $Im\bar{3}$ .  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  dan sebatian lain yang mempunyai struktur kumpulan  $AA'_3B_4O_{12}$  disediakan di bawah tekanan tinggi untuk menstabilkan kation A yang kecil dalam struktur perovskit (Sanchez-Benitez *et al.*, 2004).

$\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  menunjukkan fasa seperti perovskit yang berstruktur  $AA'_3B_4O_{12}$ .  $A$  umumnya ialah unsur monovalen yang besar atau dwivalen atau kation nadir bumi;  $A'$  ialah  $\text{Cu}^{2+}$  atau  $\text{Mn}^{3+}$ , dan  $B$  boleh diwakili oleh  $\text{Mn}^{4+/3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$  atau  $\text{Ge}^{4+}$ . Pengandaian sel

unit ini kerana susunan ion-ion  $A$  dan  $A'$  dan herotan subkekisi oksigen. Ini memiringkan rangkaian tiga dimensi oktahedral  $BO_6$  yang berkongsi penjuru. Sudut  $B-O-B$  lebih kurang  $142^\circ$  seperti struktur perovskit yang ideal (Zeng *et al.*, 1999).

Satu dari penampilan luar biasa yang ditunjukkan oleh struktur ini ialah sebatian  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  memerlukan ion senget Jahn-Teller seperti ion  $Cu^{2+}$  khususnya pada tapak  $A'$ . Ion  $Cu^{2+}$  ini boleh digantikan secara keseluruhan atau sebahagian oleh ion  $Mn^{3+}$  ( $d_4$ , ion Jahn-Teller yang lain) di dalam sistem  $CaCu_{3-x}Mn_{4+x}O_{12}$ . Setiap ion  $Mn^{4+}$  yang hadir akan menduduki tapak  $B$  sahaja seperti yang ditunjukkan pada Rajah 2.1 (Zeng *et al.*, 1999). Tujuan utama nilai  $x$  dipelbagaikan di dalam kajian ini adalah untuk melihat kesan sifat magnetorintangan bahan tersebut. Seperti yang telah diketahui, bahan mangan (Mn) adalah bahan yang mempunyai sifat magnet yang tinggi berbanding dengan bahan kuprum (Cu). Oleh itu dengan penambahan bahan Mn (atau pengurangan bahan Cu) dalam komposisi tersebut sepatutnya akan meningkatkan lagi sifat magnetorintangan bahan tersebut.

## 2.5 Pengubahsuaian Kimia Pada $CaCu_3Mn_4O_{12}$

Selain daripada penggunaan sifat magnetorintangan yang besar pada  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ , terdapat juga pengubahsuaian komposisi dilakukan yang bertujuan untuk meningkatkan sifat magnetorintangan, elektronik, elektrik dan fizikal pada bahan tersebut. Contoh atau penyelidikan yang telah dilakukan oleh penyelidik sebelum ini terhadap pengubahsuaian ialah (i)  $Cu^{2+}$  digantikan dengan  $Mn^{3+}$ , di dalam siri  $CaCu_{3-x}Mn_{4+x}O_{12}$  ( $x = 0.5, 1, 2, 3$ ), (ii)  $Ca^{2+}$  digantikan dengan nadir bumi dalam siri  $LnCu_3Mn_4O_{12}$  ( $Ln = La^{3+}, Nd^{3+}, Tb^{4+}, Ce^{4+}$  dan  $Th^{4+}$ ) tujuan penggantian tersebut adalah untuk meningkatkan lagi sifat

magnetorintangan tersebut (Sanchez-Benitez *et al.*, 2004). Contoh lain ialah  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$  ( $0.5 \leq x \leq 2$ ) (Zeng *et al.*, 1999),  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0.3, 0.7$ ) (Przenioslo *et al.*, 2002),  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 0.38$ ), untuk mengkaji kesan perubahan struktur dan kesan kepada sifat magnetorintangannya (Przenioslo *et al.*, 2004a, 2006) manakala  $\text{A}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  dengan  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Tb}, \text{Tm}$  (Troyanchuk *et al.*, 1998) untuk mengkaji kesan perubahan magnetorintangan dengan penukaran bahan lain dan  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  (Przenioslo *et al.*, 1998, 1999, 2003, 2004b) pula mengkaji perubahan magnetoringan apabila perubahan struktur kekisi berlaku.

Penerangan lebih lanjut hanya tertumpu pada pengubahsuaian kimia pada siri  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ . Ion dengan saiz dan cas yang sama pada  $\text{Cu}^{2+}$  atau  $\text{Mn}^{3+}$  boleh digantikan dalam kekisi hablur perovskit  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Penggantian ion  $\text{Cu}^{2+}$  dengan  $\text{Mn}^{3+}$  dalam siri  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$  telah dibincangkan pada Bahagian 2.4.1.

## **2.6 Sifat-sifat $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$**

Terdapat beberapa sifat-sifat yang penting terdapat pada bahan elektroseramik  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ini. Antara sifat-sifat yang terpenting adalah sifat elektrik (konduktiviti), kesan magnet (histeresis) dan kesan mikrostruktur. Seperti yang telah dibincangkan sebelum ini, tiada perbincangan (laporan) mengenai sifat elektrik, magnet dan mikrostruktur bagi bahan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ini.

### **2.6.1 Pencirian Elektrik Dengan Menggunakan Spektroskopi Impedans**

Spektroskopi impedans adalah satu teknik yang amat berguna untuk mencirikan sifat-sifat elektrik bahan elektroseramik. Teknik ini menganalisis tindak balas arus ulang

alihkan sesuatu sistem kepada isyarat sinusoidal dan melakukan pengiraan terhadap impedans sebagai satu fungsi frekuensi. Tindak balas yang dihasilkan akan diplotkan dalam satu satah kompleks, yang akan menyerupai bentuk separuh bulatan mewakili fenomena elektrik disebabkan oleh bahan pukal, kesan sempadan butir dan sifat-sifat antara muka. Bahan polihabur biasanya menunjukkan kedua-dua kesan butir dan sempadan butir dan akan memberikan graf dua separuh bulatan (Nayak *et. al.*, 2006).

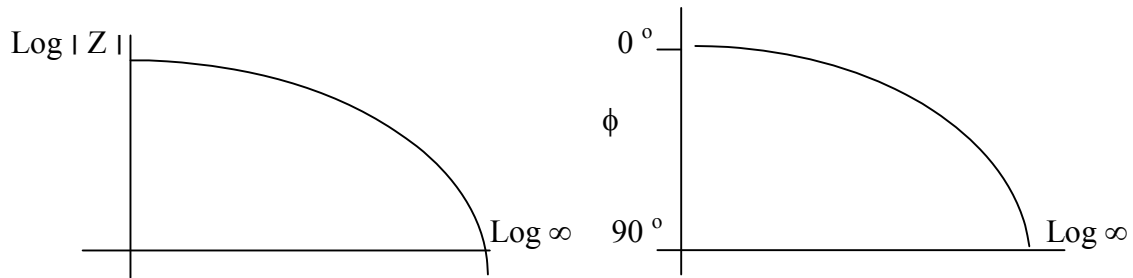
Setiap lengkungan separuh bulatan di dalam spektrum impedans mempunyai ciri-ciri yang tersendiri dan lengkungan-lengkungan ini mempunyai kelegaian frekuensi yang unik. Masa kelegaian merupakan satu parameter yang hanya bergantung kepada ciri-ciri intrinsik bahan tersebut dan tidak bergantung kepada faktor geometri. Secara asasnya, keputusan yang diperoleh melalui kaedah analisis spektroskopi impedans memberikan gambaran sebenar sifat-sifat elektrik sampel (Nayak *et al.*, 2006).

Impedans selalunya lebih kepada konsep umum berbanding dengan rintangan kerana pengiraannya mengambil kira perbezaan fasa. Impedans,  $Z(\omega) = Z_R + j Z_I$  iaitu  $Z_R$  ialah impedans nyata dan  $Z_I$  ialah magnitud bagi impedans khayalan, iaitu kuantiti vektor dan diplotkan antara berbentuk segiempat tepat atau 'koordinat kutub'.  $Z_R$  dan  $Z_I$  adalah berkaitan terhadap magnitud impedans kompleks.

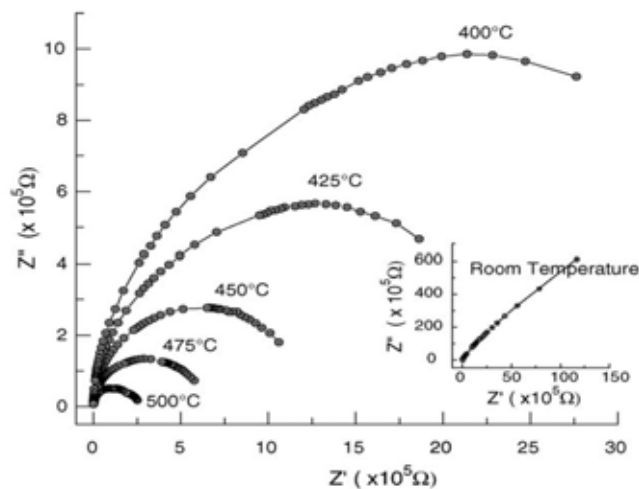
Data spektroskopi impedans boleh huraikan atau diplotkan secara (i) plot Bode atau (ii) plot Cole-Cole. Untuk plot Bode, nilai mutlak impedans  $Z$  dan sudut fasa diplotkan pada garisan menegak dan frekuensi log pada garisan melintang. Manakala pada plot Cole-Cole pula, komponen impedans khayalan,  $Z_R$  diplotkan melawan komponen impedans



nyata,  $Z_i$ . Setiap titik yang diplotkan adalah impedans pada setiap frekuensi tertentu. Contoh plot Bode dan Cole-Cole ditunjukkan pada Rajah 2.2.



(a)

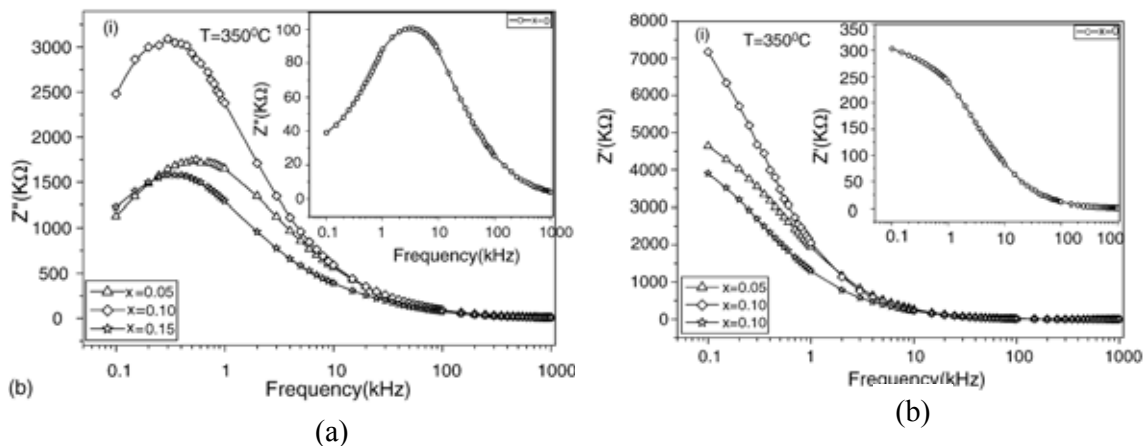


(b)

Rajah 2.2: Rajah menunjukkan (a) plot Bode dan (b) plot Cole-Cole bagi bahan  $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{LaTi}_5\text{O}_8$  (Prasad *et al.*, 2006)

Dengan pemplotan data impedans sebagai plot impedans kompleks ( $Z_R$  lawan  $Z_I$ ), fenomena rintangan pada pukal dan permukaan dapat diasingkan (MacDonald, 1987). Berdasarkan kepada Rajah 2.2(b), hanya satu separuh bulatan dapat diperhatikan. Ini adalah kerana nilai frekuensi yang digunakan tidak mencukupi untuk mengukur nilai-nilai pada tahap sempadan butir. Hanya nilai-nilai pukal sahaja yang dapat diukur.

Selain itu, plot berdasarkan komponen nyata atau komponen khayalan sebagai fungsi log frekuensi juga boleh dilakukan (Choudhary *et al.*, 2005(a)). Secara umumnya, dengan meningkatnya frekuensi pengukuran, nilai impedans semakin berkurangan untuk kedua-dua plot. Terdapat puncak muncul di dalam bentuk tidak bersimetri dan kedudukannya bergerak ke hadapan pada frekuensi yang lebih tinggi. Ini menunjukkan proses elektrik yang berlaku di dalam sampel adalah perlahan yang bergantung kepada pengumpulan ruang cas. Akhirnya bentuk garis atau graf akan bergabung pada kawasan frekuensi tinggi. Perubahan puncak yang bergerak ke hadapan pada kawasan frekuensi tinggi adalah kerana fenomena yang berkait rapat dengan kesan kapasitif minimum pada sesuatu bahan. Contoh fenomena tersebut ditunjukkan pada Rajah 2.3. Rajah 2.3 menunjukkan keputusan analisis impedans nyata (Rajah 2.3 (a)) dan impedans khayalan (Rajah 2.3 (b)) melawan frekuensi untuk sampel  $Ba_{1-x}Pb_xSnO_3$  pada suhu  $350\text{ }^\circ\text{C}$  yang berbeza kepekatan Pb pada pendopan Pb.



Rajah 2.3: Bentuk analisis impedans bagi bahan  $Ba_{1-x}Pb_xSnO_3$  pada suhu  $350\text{ }^\circ\text{C}$  yang berbeza kepekatan Pb: (a) Spektrum impedans khayalan ( $Z''$  melawan frekuensi) dan (b) Spektrum impedans nyata ( $Z'$  melawan frekuensi) (Choudhary *et al.*, 2005(a)).

Bagi bahan  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , pencirian sifat elektrik menggunakan spektroskopi impedans masih belum dibincangkan lagi.

### **2.6.2 Kemagnetan dan Bahan Magnet**

Kemagnetan dalam sesuatu bahan terjadi disebabkan oleh pergerakan elektron sesuatu bahan tersebut. Pergerakan ini iaitu pemejaman elektron dan pergerakan elektron pada orbitnya akan menyebabkan terjadinya momen magnet (Cullity, 1972). Pemejaman yang tidak berpasangan (sama arah) merupakan sumber kemagnetan yang paling penting kerana apabila dua arah pemejaman ini disatukan maka secara automatiknya akan terbatal. Oleh itu, bahan yang mengandungi elemen nadir bumi (petala elektron pada 4f tidak terisi) dan logam peralihan (petala elektron pada 3d tidak terisi) merupakan bahan magnet yang terpenting.

Susunan momen magnet di antara bahan tersebut dikawal oleh tindak balas di antara pemejaman elektron di antara pasangan-pasangan jirannya di dalam atom (Jakubovics, 1994). Tindak balas ini akan mengakibatkan momen atom bersebelahan berada dalam keadaan sama arah selari atau berlainan arah. Bahan bukan magnet tidak mempunyai momen dwikutub dan dikategorikan sebagai diamagnet. Walau bagaimanapun, momen dwikutub boleh dikategorikan seperti berikut:

(i) Feromagnet

Bahan ini tidak mempunyai pemejaman elektron yang seimbang dan mudah terjadi magnet secara spontan. Momen magnet pemejaman bersebelahan bertindak balas kuat dan tersusun di antaranya dalam keadaan sama arah antara satu sama lain (Jakubovics, 1994). Contohnya seperti Fe, Co dan Ni.

(ii) Anti-feromagnet

Dalam anti-feromagnet ini pasangan antara momen magnet pada atom bersebelahan dalam arah yang berlawanan, tetapi masih mempunyai magnitud sama, oleh itu akan mengakibatkan saling terbatal satu sama lain. Contoh magnet ini banyak terdapat pada komposisi logam peralihan seperti MnO, NiO dan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Jiles, 1994).

(iii) Ferimagnet

Magnet ini terjadi secara spontan dan pasangan momen magnet dalam keadaan arah yang berlawanan, sama seperti anti-feromagnet. Tetapi momen magnet bersebelahannya yang tersusun dalam arah yang berlawanan mempunyai magnitud yang berbeza. Contoh seperti Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan campuran oksida ferum ((Jiles, 1994).

(iv) Paramagnet

Bahan ini mempunyai jumlah momen magnet per atom berdasarkan kepada pemejaman elektron yang tidak berpasangan. Walau bagaimanapun, momennya agak lemah kerana terpisah agak besar di antara atomnya. Individu momen magnet tersusun secara rawak dalam medan magnet kosong, tetapi akan tersusun secara teratur sekiranya terdapat medan magnet. Paramagnet tidak terjadi secara spontan