

Efek Atmosfer Udara dan Oksigen Terhadap Struktur Kristal dan Kristalografi Material Superkonduktor $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_2\text{O}_z$

Zahratul Jannah AR

Jurusan Teknik Mesin, Politeknik Negeri Malang, Jl.Sukarno Hatta Malang

E-mail : arizahroragil@yahoo.com

Abstrak. Material superkonduktor Bi-1212 yang mempunyai lapisan Bi-O tunggal sangat menarik untuk dikaji karena mempunyai lapisan pemisah yang lebih tipis sehingga kopling diantar lapisan CuO_2 lebih kuat dibandingkan dengan superkonduktor yang mempunyai lapisan Bi-O rangkap. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui letak posisi atom-atom oksigen pada kisi di sepanjang rantai Bi-O dalam sistem kristal Bi-Sr-Ca-Cu-O yang ditandai oleh perubahan koordinat posisi atom oksigen. Untuk mengetahui koordinat posisi atom oksigen dilakukan dengan menggunakan data yang diperoleh dari *X-Ray Diffractometer* (XRD) sedangkan untuk menentukan struktur mikro dikarakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Berdasarkan data XRD dengan dopan oksigen tinggi ($p\text{O}_2=0,5$ bar) pada temperatur ruang akan mengubah koordinat posisi atom-atom O(1) dari (0 0 0,43000) ke (0 0 0,45727), O(3) dari (0 0,5 0,76559) ke (0 0,5 0,95102) dan O(4) dari (0,99804 0,5 0) ke (0,57312 0,5 0) dalam sel satuan, sementara atom O(2), Bi, Pb, Sr, Ca, Cu dan Y tetap dalam posisi semula. Sedangkan berdasarkan foto SEM teramati bahwa Bi-1212 mempunyai bentuk lempeng persegi.

Kata Kunci: Dopan Oksigen, Kristalografi, Struktur Kristal, Superkonduktor

1. Pendahuluan

Di antara bahan superkonduktor suhu kritis tinggi yang paling banyak dikaji adalah $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Y-123 atau Cu-1212) dengan $T_c = 92$ K dan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi-2212) dengan $T_c = 85$ K. Bahan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi-2212) memiliki anisotropi yang lebih tinggi daripada bahan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Y-123 atau Cu-1212). Kajian lebih jauh dari bahan superkonduktor suhu kritis tinggi ini lebih ditekankan pada aspek intrinsik pada sampel yang berkualitas tinggi, serta ketahanan terhadap medan magnet luar dan suhu yang berhubungan dengan sistem vorteks di dalamnya. Hasil sangat menarik dari studi yang bersangkutan adalah kebergantungan gejala superkonduktivitas dan sifat-sifat lain yang berkaitan pada kandungan oksigen di dalamnya. Ini berlaku baik untuk kristal bersistem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Cu-1212) maupun $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi-2212) [1].

Pemberian doping oksigen pada kristal superkonduktor menghasilkan penurunan anisotropi dan peningkatan derajat taktetriban [2]. Dari berbagai hasil studi tersebut di atas, menunjukkan bahwa peranan dopan oksigen sangat penting dalam pengendalian sifat superkonduktor suhu kritis tinggi untuk peningkatan kinerja aplikasinya.

Selama ini, dinamika atom oksigen sebagai akibat penjalaran gelombang ultrasonik pada kisi kristal telah dilaporkan pada superkonduktor suhu kritis tinggi yang bersistem $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ [3] dan $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re-123 atau Cu-1212) dengan $\text{Re} = \text{Y}$ atau Pr [4]. Atom-atom oksigen diduga mengalami keteraturan letak pada kisi (*oxygen ordering*) di sepanjang rantai Tl-O atau rantai Cu-O untuk sistem kristal yang berturutan yang ditandai oleh terjadinya anomali nilai kecepatan longitudinal gelombang ultrasonik dalam rentang temperatur sekitar 200 K sampai dengan 250 K [3].

Berdasarkan penjelasan di atas maka sangat menarik dikaji untuk sistem Bi dengan lapisan Bi-O yang memiliki struktur kristal serupa dengan sistem $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Tl-1212) maupun $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Cu-1212) di atas, yakni $\text{BiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$. Dalam penelitian ini akan dilakukan kegiatan eksperimen untuk memberikan verifikasi akan hal-hal yang telah disebutkan di atas, yang berhubungan dengan struktur kristal dan parameter kristalografi. Kajian ditekankan pada polikristal superkonduktor suhu kritis tinggi berbasis Bi yang bervariasi jumlah lapisan Bi-O nya yaitu $\text{BiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$

2. Eksperimental

2.1 Bahan

Material superkonduktor $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ dibuat dari bahan-bahan dasar yang berbentuk senyawa-senyawa oksida Bi_2O_3 , CuO , PbO , Y_2O_3 dan senyawa karbonat SrCO_3 , CaCO_3 masing-masing dengan kemurnian lebih besar 99,9%.

2.2 Prosedur Sintesis

Pencampuran dilakukan secara basah dengan menggunakan HNO_3 65% dan aquades di dalam beaker glass, kemudian diaduk menggunakan *Magnetic Stirrer* selama 5 jam.

Selanjutnya larutan dipanaskan di atas *hot plate* pada suhu $150\text{ }^\circ\text{C}$ untuk menguapkan HNO_3 65% dan aquades sampai diperoleh padatan berwarna hitam, dilanjutkan pengeringan dalam *Furnace Thermolyne Type 47900* pada suhu $500\text{ }^\circ\text{C}$. Setelah melalui penggerusan dalam mortar agate, kemudian dimasukkan dalam krusibel keramik dan dilakukan proses kalsinasi pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam.

Setelah proses kalsinasi serbuk bahan digerus halus dalam mortar dan dimasukkan ke dalam alat cetak berbentuk silinder yang berdiameter 12 mm untuk dibentuk menjadi pelet melalui penekanan hidrostatik sebesar 400 kgf/cm^2 dengan alat press Shimidzu. Proses sintering pelet dilakukan dalam *Furnace Thermolyne Type 47900* pada suhu $985\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam. *Annealing* pada suhu $500\text{ }^\circ\text{C}$ selama 18 jam dilaksanakan agar sampel dapat menyerap oksigen sebanyak-banyaknya.

Untuk mengatur kandungan oksigen dalam polikristal yang terbentuk ditempuh dengan cara memasukkan sampel polikristal kedalam ampul *pyrex*. Ampul *pyrex* yang telah terisi sampel polikristal diisi dengan oksigen dengan tekanan yang terkontrol, kemudian ampul *pyrex* ditutup dengan cara melelehkan ujungnya.

2.3 Karakterisasi

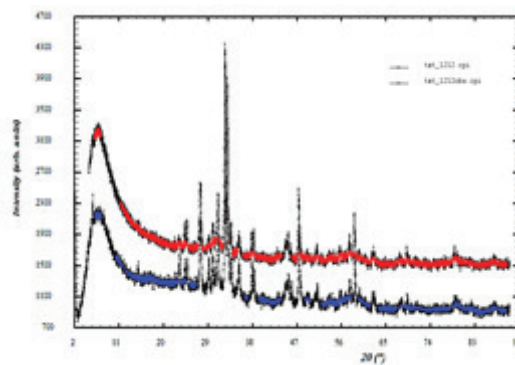
Sampel superkonduktor dikarakterisasi dengan menggunakan *X-ray Diffractometer* (XRD, JEOL JDX-3530). Anoda yang dipakai adalah tembaga Cu, tegangan yang digunakan 40 kV dengan kuat arus 30 mA. Difraksi dimulai pada sudut $2\theta = 5^\circ$ sampai sudut $2\theta = 90^\circ$ dengan perbedaan sudut per langkah $2\theta = 0,020^\circ$, waktu pencatatan per langkah 0,50 detik. Keluaran difraktometer akan terekam dalam CPU yang telah diset bersamaan dengan dimulainya proses pengambilan data. Data yang terekam berupa sudut difraksi (2θ) dan intensitas (I).

Analisis kuantitatif data intensitas XRD dilakukan untuk mengetahui struktur kristal sampel dengan metode perhitungan Rietveld. Hasil analisis struktur kristal ini sangat penting untuk dapat menjelaskan sifat-sifat fisis bahan terkait dengan posisi atom-atom di dalam struktur kristalnya, terutama posisi atom-atom oksigen pada lapisan Bi-O sehingga diharapkan dapat mengetahui posisi atom oksigen. Analisis dimulai dengan pengukuran intensitas dengan menggunakan XRD. Kemudian dilanjutkan dengan proses *refinement* (pencocokan) data intensitas XRD dengan cara mengiterasi parameter-parameter struktur. Data intensitas XRD dilakukan *refinement* dengan bantuan perangkat lunak Rietveld Analysis (RIETAN)[5]. Karakterisasi morfologi kristal dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM, FEI Type Inspect 850).

3. Hasil dan Pembahasan

Profil pola hasil XRD dari $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ dengan atmosfer udara dan atmosfer Oksigen ($p\text{O}_2=0,5\text{ bar}$) diperlihatkan pada Gambar 1. Hasil uji XRD menunjukkan adanya perubahan intensitas dan pelebaran puncak. Hal ini menandakan bahwa variasi tekanan oksigen yang dilakukan pada sampel mengakibatkan perubahan struktur mikro dan kristalinitas.

Struktur kristal $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ dengan atmosfer udara dan atmosfer oksigen ($p\text{O}_2=0,5\text{ bar}$) membentuk struktur kristal orthorombik dan grup ruang pmmm dengan parameter kisi ditunjukkan pada Tabel 1 dan panjang ikatan antar atom disajikan pada Tabel 2 dan Tabel 3. Sedangkan data kristalografi disajikan pada Tabel 4 dan Tabel 5



Gambar 1. Profil pola hasil uji XRD $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$

Tabel 1. Parameter kisi $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ hasil analisis Rietveld

Sampel	Atmosfer	Parameter kisi		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)
$(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$	Udara	3,82250	3,83080	11,83940
$(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$	$\text{O}_2=0,5$ bar	3,82970	3,83090	11,85010

Tabel 2. Jarak Interatomik $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ ($\text{pO}_2=0,2$ bar) pada temperatur ruang 300 K hasil analisis Rietveld.

Ikatan atom	Jarak antar atom (Å)
Bi – O(4)	1,9154
Bi – Sr	3,4835
Bi – O(2)	1,9164
Sr – Ca	3,7259
Sr – Cu	3,3766
Sr – O(2)	2,8077
Sr – O(3)	1,9977
Sr – Bi	3,4835
Sr – O(4)	2,9046
Ca – Cu	3,1988
Ca – O(1)	2,8299
Cu – O(1)	0,8773
O(1) – O(1)	1,6575

Tabel 3. Jarak Interatomik $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ ($\text{pO}_2=0,5$ bar) pada temperatur ruang 300 K hasil analisis Rietveld

Ikatan Atom	Jarak antar atom (Å)
Bi – O(3)	2,0015
Bi – O(4)	2,5183
Bi – Sr	3,4868
Bi – O(2)	1,9200
Sr – Ca	3,7292
Sr – Cu	3,3798
Sr – O(2)	2,8091
Sr – O(3)	2,5051
Sr – O(4)	2,2136
Ca – Cu	3,2018
Ca – O(1)	2,7553
Cu – O(1)	1,2016
Cu – O(1)	2,2136

O(1) – O(1)	1,0120
O(2) – O(4)	1,7349

Tabel 4. Data Kristalografi untuk $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ atmosfer udara pada temperatur ruang 300 K dihitung dari program analisis Rietveld

Atom	Posisi	x	y	z
Bi	1a	0	0	0
Pb	1a	0	0	0
Sr	2t	0,5	0,5	0,18530
Ca	1h	0,5	0,5	0,5
Y	1h	0,5	0,5	0,5
Cu	2q	0	0	0,35590
O(1)	2q	0	0	0,43000
O(2)	2s	0,5		0,01190
O(3)	2r	0	0,5	0,76559
O(4)	2k	0,99804	0,5	0

$R_{\text{WP}}=8,12\%$, $R_p=5,50\%$, $\chi^2=7,25\%$

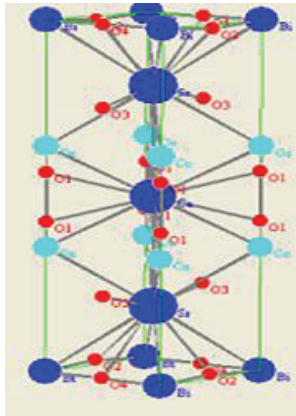
Dari Tabel 1 terlihat bahwa Struktur kristal $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ dengan atmosfer oksigen ($p\text{O}_2=0,5$ bar) mengakibatkan perubahan tetapan kisi yang ditandai dengan hasil perhitungan tetapan kisi $a = (3,82250 - 3,82970) \text{ \AA}$, $b = (3,83080 - 3,83090) \text{ \AA}$ dan $c = (11,83940 - 11,8510) \text{ \AA}$. Tabel 1 juga menunjukkan terjadinya ekspansi kisi (perubahan panjang kisi) setelah dilakukan doping oksigen tinggi ($p\text{O}_2=0,5\text{bar}$) pada $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ sebesar $a = 0,0072 \text{ \AA}$, $b = 0,001 \text{ \AA}$ dan $c = 0,0107 \text{ \AA}$. Perubahan parameter kisi a , b dan c disebabkan oleh faktor kandungan oksigen yang lebih tinggi. Dimana atom O yang jumlahnya lebih banyak diduga menempati titik-titik sepanjang rusuk kisi yang mengakibatkan parameter kisi pada arah a , b dan c menjadi lebih besar.

Tabel 5. Data Kristalografi untuk $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ atmosfer oksigen ($p\text{O}_2=0,5$ bar) pada temperatur ruang 300 K dihitung dari program analisa Rietveld

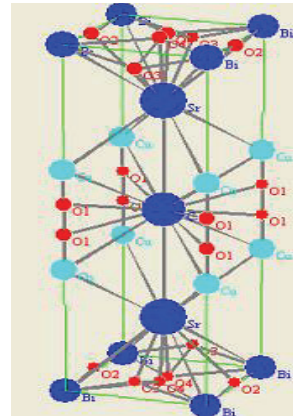
Atom	Posisi	x	y	z
Bi	1a	0	0	0
Pb	1a	0	0	0
Sr	2t	0,5	0,5	0,18530
Ca	1h	0,5	0,5	0,5
Y	1h	0,5	0,5	0,5
Cu	2q	0	0	0,35590
O(1)	2q	0	0	0,45727
O(2)	2s	0,5	0	0,01190
O(3)	2r	0	0,5	0,95102
O(4)	2k	0,57312	0,5	0

$R_{\text{WP}}=7,48\%$, $R_p=4,97\%$, $\chi^2=5,79\%$

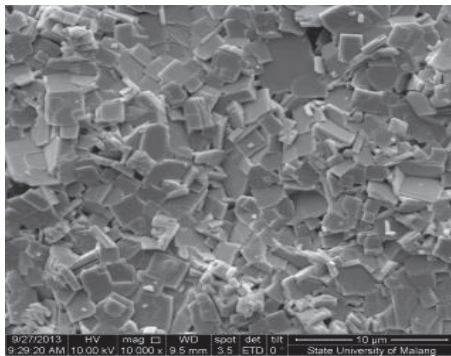
Dari Tabel 4 dan Tabel 5 dengan atmosfer oksigen tinggi ($p\text{O}_2=0,5$ bar) pada temperatur ruang 300 K akan mengubah koordinat posisi atom-atom O(1) dari (0 0 0,43000) ke (0 0 0,45727), O(3) dari (0 0,5 0,76559) ke (0 0,5 0,95102) dan O(4) dari (0,99804 0,5 0) ke (0,57312 0,5 0) dalam sel satuan, sementara atom O(2), Bi, Pb, Sr, Ca, Cu dan Y tetap dalam posisi semula. Terlihat bahwa terjadi pergeseran yang cukup signifikan pada posisi x dari atom O(4) dari posisi 0,99804 ke posisi 0,57312. Dari Tabel 4 terlihat bahwa ikatan Sr-Ca memiliki ikatan yang paling lemah ($r=3,7259 \text{ \AA}$), sedangkan ikatan Cu-O(1) merupakan ikatan yang paling kuat ($r=0,8773 \text{ \AA}$). Atom oksigen O(4) hanya memiliki satu rantai ikatan dengan atom Bi dengan panjang ikatan sebesar $1,9154 \text{ \AA}$. Dari Tabel 5, bahwa ikatan Sr-Ca juga merupakan ikatan yang paling lemah ($r=3,7292 \text{ \AA}$). Atom oksigen O(4) hanya memiliki satu rantai ikatan dengan atom Bi dengan panjang ikatan sebesar $2,5183 \text{ \AA}$.



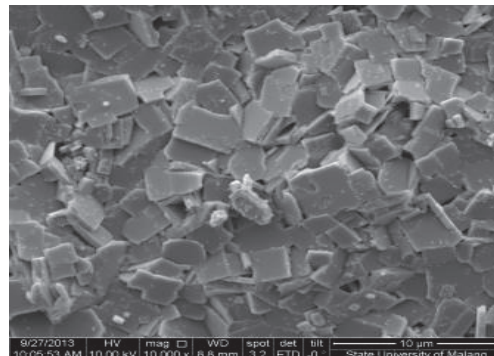
Gambar 2. Model struktur kristal $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ dopan oksigen rendah ($p\text{O}_2=0,2$ bar)



Gambar 3. Model struktur kristal $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ dopan oksigen tinggi ($p\text{O}_2=0,5$ bar)



(a)



(b)

Gambar 4. Citra SEM $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$: (a) $p\text{O}_2=0,2$ bar dan (b) $p\text{O}_2=0,5$ bar

Gambar 4 menunjukkan hasil citra SEM $(\text{Bi}_{0,40}\text{Pb}_{0,45})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,40}\text{Y}_{0,70})\text{Cu}_{2,10}\text{O}_z$ yang didominasi oleh ukuran butiran yang berbentuk lempeng.

4. Kesimpulan

Doping oksigen tinggi ($p\text{O}_2=0,5$ bar) menyebabkan kecenderungan membesarnya parameter kisi. Dengan doping oksigen tinggi ($p\text{O}_2=0,5$ bar) pada temperatur ruang 300 K akan mengubah koordinat posisi atom-atom O(1) dari (0 0 0,43000) ke (0 0 0,45727), O(3) dari (0 0,5 0,76559) ke (0 0,5 0,95102) dan O(4) dari (0,99804 0,5 0) ke (0,57312 0,5 0) dalam sel satuan, sementara atom O(2), Bi, Pb, Sr, Ca, Cu dan Y tetap dalam posisi semula

5. Daftar Pustaka

- [1] Q. Wang, D.P. Almond, G.A. Saunders, S.B. Palmer, C.M. Lim, "Ultrasonic Studies of Flux Line Pinning in Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{8+d}$ " *Superconductor Science and Technology* 11 : 383-391, 1997.
- [2] Darminto, Efek Doping Oksigen dan Substitusi Pb Pada Struktur dan Dinamika Vorteks dari Kristal Tunggal Superkonduktor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$. Disertasi, ITB, 2001,
- [3] A.K. Yahya, R. Abd-Shukor, "Ultrasonic Velocity Measurements on Superconducting and Non-Superconducting $\text{TlSr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ " *Physica C* 314 : 117-124, 1999.
- [4] A.K. Yahya, R. Abd-Shukor, "Effects of Oxygen Removal on Ultrasonic Attenuation and Elastic Behaviour of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", *Superconductor Science and Technology* 15 : 302-306, 2002.
- [5] F. Izumi, The Rietveld Method ed. R.A. Young, Chapter 13 (Oxford Univ. Press, Oxford, 1993)