

## **Eksperimen Pembentukan Kristal BPSCCO-2223 dengan Metoda Lelehan**

**Indras Marhaendrajaya**

*Laboratorium Fisika Zat Padat Jurusan Fisika FMIPA UNDIP*

### **Abstrak**

*Telah dilakukan sintesis superkonduktor BPSCCO-2223 dengan menggunakan metoda lelehan. Proses sintesis dilengkapi dengan proses sintering selama 60 jam dan 120 jam, dan perlakuan proses pelelehan tambahan sebelumnya dengan variasi waktu 2 menit, 5 menit, 10 menit dan 15 menit. Sampel yang diperoleh dengan waktu sintering 120 jam memiliki kecenderungan suhu kritis  $T_c$  nol yang meningkat. Fraksi volume juga meningkat untuk sampel dengan sintering 120 jam, dibandingkan sintering 60 jam.*

### **Pendahuluan**

Dalam superkonduktor sistem BSCCO dikenal ada 3 macam fase yang berbeda, yaitu fase 2201 ( $T_c \sim 10$  K), fase 2212 ( $T_c \sim 80$  K) dan fase 2223 ( $T_c \sim 110$  K). Untuk keperluan studi ilmiah mengenai sifat intrinsik bahan dan korelasinya dengan struktur bersangkutan selalu dibutuhkan sampel dengan kemurnian fase dalam fase tunggal. Itupun diperoleh dengan metoda TSFZ (Travelling Solvent Floating Zone) yang amat mahal (Revcolevshi, 1997). Dalam penelitian ini dicoba eksperimen pembuatan sampel superkonduktor berfase 2223 murni dengan metoda lelehan.

Selain dengan cara yang disebutkan di atas, juga telah dilakukan cara alternatif untuk memperoleh fase tunggal bersuhu kritis tinggi, seperti pemberian doping Pb (Mizuno, 1988) atau doping Pb dan Sb (Spencer, 1989) dengan tujuan mempercepat pertumbuhan dan peningkatan fraksi volume (Suharta, 1997). Dalam eksperimen akan dilakukan variasi-variasi seperti perbandingan molar, waktu lelehan, suhu lelehan dan waktu sintering. Sampel yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan efek Meissner, kurva R-T, pola difraksi sinar-X.

### **Teori**

Meskipun eksperimen sintesis sampel bahan akan dituju kepada

pembentukan fase dan kristal dengan komposisi dan struktur khusus, tetapi proses sintesis yang dipergunakan umumnya akan menghadirkan beberapa fase lain dan melibatkan reaksi peralihan antara fase yang berbeda. Oleh karena itu, untuk mencapai sasaran yang tepat diperlukan adanya pedoman atau peta jalan (roadmaps), yang dikenal sebagai diagram fase dari sistem yang bersangkutan.

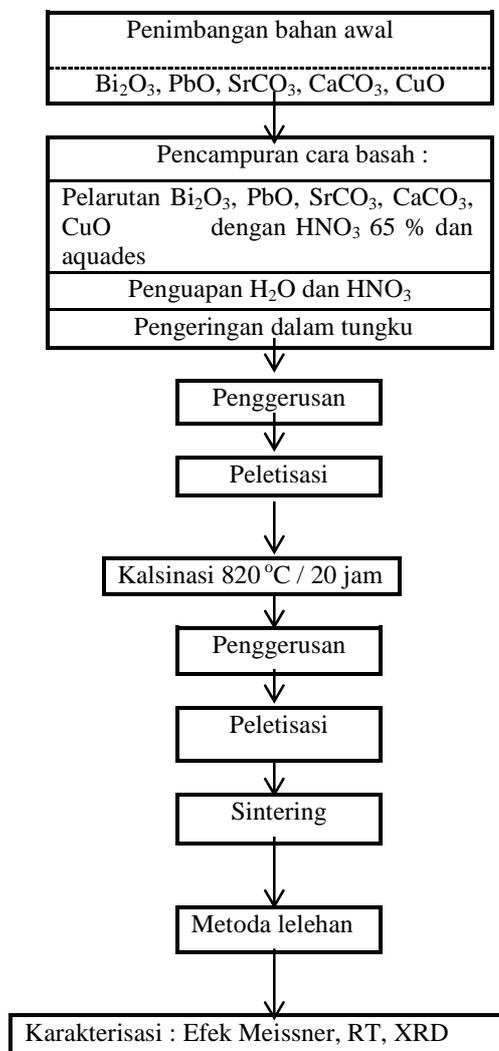
Diagram fase yang menyatakan hubungan antara suhu dan komposisi pembentukan superkonduktor  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CuO}_6\text{-CaCuO}_2$  telah dilaporkan oleh Strobel dkk. (Strobel, 1992). Dalam diagram fase tersebut terdapat lima daerah yang terjadi pembentukan fase 2223, yaitu daerah fase  $\text{Bi}_{2212}+\text{Bi}_{2223}+\text{L1}$ , daerah fase  $\text{Bi}_{2223}+(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3+\text{L1}$ , daerah fase  $\text{Bi}_{2223}+(\text{Sr,Cu})_2\text{CuO}_3 + \text{CuO} + \text{L1}$ , daerah fase  $\text{Bi}_{2223}+(\text{Sr,Cu})_2\text{CuO}_3 + \text{CuO}$  dan daerah fase  $\text{Bi}_{2212} + \text{Bi}_{2223}$ . Dari kelima daerah fase tersebut, tiga daerah mengandung cairan (L1) karena sudah mengalami lelehan sebagian, sedang dua fase lainnya berupa padatan. Untuk menghindari fase impuritas seperti CuO,  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$  dan fase yang lain, maka daerah fase  $\text{Bi}_{2212} + \text{Bi}_{2223}$  merupakan daerah yang paling efektif dalam menumbuhkan fase 2223, karena hanya mengandung fase 2212 dan fase 2223.

Jangkauan suhu pembentukan fase 2223 dalam daerah tersebut sangat kecil,

yaitu antara 860 °C sampai dengan 876 °C, dan dalam eksperimen ini dibuat suhu lelehan 863 °C.

### Metode Penelitian

Secara umum metoda yang digunakan dalam pembuatan sampel adalah metoda reaksi padatan yang didahului pencampuran cara basah untuk menjamin homogenitas sampel yang dihasilkan. Diagram alir sintesis sampel superkonduktor seperti pada gambar 1.



Gambar 1. Diagram alir sintesis sampel superkonduktor.

### Komposisi Bahan Awal

Persiapan bahan awal untuk penimbangan dalam sintesis terdiri dari Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,9 %), PbO (99,9 %), SrCO<sub>3</sub> (99,0 %), CaCO<sub>3</sub> (99,995 %), CuO (99 %), sedangkan pelarutnya adalah HNO<sub>3</sub> (65 %) dan aquades.

Untuk membuat sampel senyawa superkonduktor dengan sistem Bi<sub>1,6</sub>Pb<sub>0,4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2,3</sub>Cu<sub>3,3</sub> dan sistem Bi<sub>1,6</sub>Pb<sub>0,4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> yang diperlukan adalah data tentang berat atom (BA) dari bahan awal tersebut.

### Proses Sintesis

Sintesis superkonduktor fase 2223 dalam penelitian ini dijelaskan dalam diagram alir gambar

#### Pencampuran cara basah

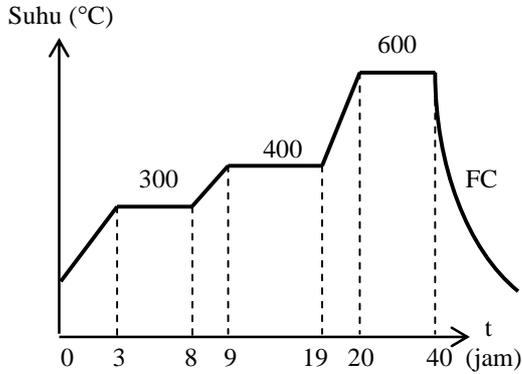
Bahan-bahan yang sudah tercampur dalam gelas kimia dicampur dengan aquades dan HNO<sub>3</sub> (65 %) sebagai pelarut. Jumlah pelarut yang diberikan sedikit demi sedikit agar seluruh bahan menjadi larut dengan sempurna, dan dipercepat dengan mengaduk dan memanaskan larutan tersebut pada suhu 150 – 200 °C selama sekitar satu jam, sampai larutan berwarna biru jernih.

Jika larutan biru jernih sudah tercapai cukup lama, maka suhunya dinaikkan menjadi sekitar 200 - 250°C selama 4 jam sampai kering menjadi gumpalan padatan. Warna padatan tersebut adalah biru kehitam-hitaman.

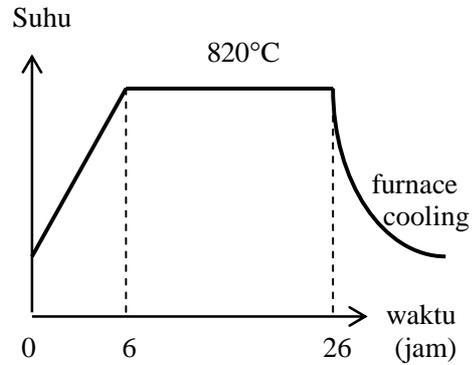
#### Pengeringan dalam tungku

Bahan superkonduktor yang sudah kering kemudian digerus dan segera dimasukkan ke dalam tungku (furnace) dengan krucibel alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yang tertutup. Penggerusan di tahap ini tidak perlu lama, karena masih banyak mengandung

asam nitrat dan uap air (higroskopis). Suhu di tungku diatur seperti pada gambar 3.2.



Gambar 2. Diagram proses pengeringan dalam tungku.



Gambar 3. Diagram kalsinasi

*Penggerusan*

Setelah bahan superkonduktor dikeringkan dalam tungku, dilakukan penggerusan dengan mortar dan pastel secara manual selama 6 jam (bertahap) sampai bahan terasa halus.

Tujuan dari penggerusan selain membuat bahan superkonduktor menjadi semakin halus, juga diharapkan lebih meningkatkan homo-genitas bahan. Dengan bahan yang halus dan homogen akan terjadi peningkatan efektivitas reaksi padatan yang membentuk benih-benih senyawa (prekursor).

*Kalsinasi*

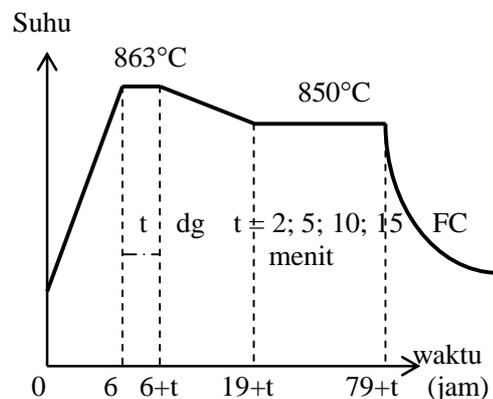
Pada proses selanjutnya bahan superkonduktor dipanaskan dalam tungku selama 20 jam dengan suhu 820°C seperti terlihat pada gambar 3. Sampel diletakkan dalam krucibel alumina ( $Al_2O_3$ ) yang tertutup. Tujuan kalsinasi adalah membentuk senyawa prekursor untuk BPSCCO fase 2223, yang meliputi fase 2212 dan impuritas lainnya seperti  $Ca_2PbO_4$ .

*Peletisasi*

Untuk meningkatkan reaksi padatan dari bahan superkonduktor perlu dilakukan peletisasi, yaitu dengan mengepres bahan tersebut dan dicetak dengan ukuran sekitar 13 mm dan tebal 2-3 mm. Peletisasi sebaiknya dilakukan dua kali, yaitu sebelum dan sesudah kalsinasi dengan dilakukan penggerusan ulang diantara dua peletisasi tersebut.

*Sintering*

Diagram sintering untuk metoda lelehan dilukiskan dalam gambar 4. Yang dimaksud metoda lelehan di sini adalah metoda dengan suhu lelehan 863°C selama beberapa menit dilanjutkan dengan suhu sintering 850°C dari superkonduktor  $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ .



Gambar 4. Sintering untuk metoda lelehan

Pada proses sintering ini terjadi transformasi pembentukkan fase dari fase 2212 ke fase 2223. Untuk sampel dengan metoda lelehan dilakukan 4 variasi waktu lelehan (t), yaitu 2 menit, 5 menit, 10 menit dan 15 menit. Sampel diletakkan dalam krucibel alumina. Setelah selesai sintering, kemudian sampel dikarakterisasi.

### Karakterisasi

Sampel yang telah selesai dibuat, kemudian dikarakterisasi yang meliputi uji efek Meissner, pola difraksi sinar-X, kurva R-T.

#### Efek Meissner

Untuk mengetahui keberhasilan sampel yang dibuat, maka cara yang paling mudah adalah dengan uji efek Meissner. Sampel superkonduktor diberi nitrogen cair secukupnya, lalu sepotong magnet kecil diletakkan di atasnya. Efek Meissner dapat diamati dengan ada atau tidaknya levitasi (pengangkatan atau penolakan magnet). Pada bahan SKST penolakan fluks magnetik terjadi jika bahan berada dalam keadaan Meissner. Jadi sampel superkonduktor suhu tinggi seharusnya bisa mengangkat magnet kecil tersebut.

#### Pola Difraksi Sinar-X

Dengan mengetahui pola difraksi sinar-X dapat dilihat dan dipelajari perkembangan fase-fase yang terbentuk selama proses sebelumnya. Tujuan lainnya adalah menganalisis kemurnian fase dan jenis fase impuri-tas serta untuk menentukan struktur kristal berdasarkan identifikasi intensitas sinar-X terhadap sudut  $2\theta$ . Sudut difraksi  $2\theta$  diambil dari  $4^\circ$  sampai dengan  $65^\circ$ .

Fraksi volume fase-n (fn) dihitung dengan persamaan

$$Fv(fn) = \frac{I(fn)}{I_{total}}$$

dengan  $Fv(fn)$  adalah fraksi volume fase-n

$I(fn)$  adalah intensitas fase-n

dan  $I_{total}$  adalah intensitas total.

Dari spektrum X-RD terlihat adanya puncak-puncak intensitas yang terdeteksi dengan sudut difraksi  $2\theta$  yang tertentu, yang selanjutnya dikorelasikan harga  $2\theta$  pengukuran dengan harga  $2\theta$  yang baku dan kemudian dapat ditentukan jenis fase superkonduktor dan impuritas pada masing-masing puncak yang dominan.

#### Kurva R-T

Untuk menentukan suhu kritis  $T_c$  nol dan  $T_c$  on set dilakukan pengukuran resistivitas terhadap (perubahan) suhu. Dalam eksperimen ini digunakan metoda empat elektroda dengan konfigurasi sejajar. Sebelum sampel dihubungkan dengan peralatan, sebaiknya dipilih bagian permukaan yang memiliki resistansi rendah. Lalu empat helai kawat dilekatkan pada sampel dengan pasta electroconductive secukupnya. Sampel kemudian ditutup dengan pelindung dari bahan tembaga agar dalam perekaman data dapat dibuat pelan-pelan. Setelah peralatan dirangkai dan dihidupkan, pada awal pengukuran dilakukan inisialisasi dan data-data awal sebagai masukan, seperti arus yang diberikan, suhu minimum, suhu maksimum dan jarak antar probe.

Sampel dapat diukur dengan cara menaikkan atau menurunkan suhu. Misalnya untuk pengukuran dengan penurunan suhu, sampel ( dan pelindungnya) diturunkan pelan-pelan mendekati nitrogen cair. Komputer akan mencatat data secara otomatis. Dalam pengoperasian alat diusahakan jangan sampai terlalu cepat atau jangan terlalu lama dalam menurunkan suhu. Karena pengukuran dapat macet dan data tidak tercatat oleh komputer. Pengukuran dilakukan sampai mendekati suhu nitrogen cair (sekitar 77 K), dan jika perlu dilakukan pengukuran balik ke arah suhu ruang dengan menaikkan sampel ke atas secara pelan-pelan.

**Hasil dan Pembahasan**

Hasil eksperimen yang dapat disajikan di sini adalah uji efek Meissner, kurva R-T, spektrum XRD.

Untuk mempermudah penyajian data tentang sampel, maka sampel diberi kode dengan mencantumkan parameter sintesis, yaitu :

“komposisi / waktu lelehan (menit) / suhu lelehan ( °C) / waktu sintering (jam)”  
 Sebagai contoh sampel dengan kode LE/2/863/60 berarti sampel adalah jenis yang dibuat dengan metoda lelehan, waktu lelehan 2 menit, suhu lelehan 863 °C dan waktu sintering 60 jam.

**Efek Meissner**

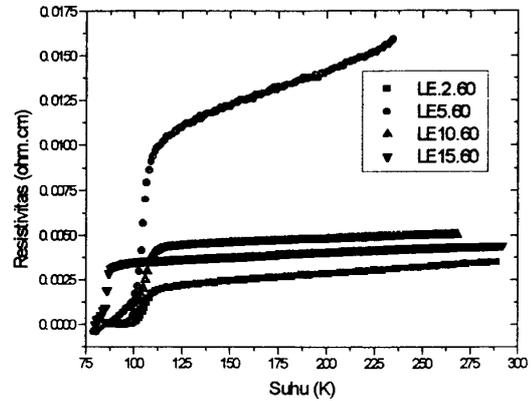
Semua sampel yang telah dibuat dikarakterisasi awal dengan uji efek Meissner. Data pengamatan seperti terlihat pada tabel 1.

Tabel 1. Data pengamatan uji efek Meissner

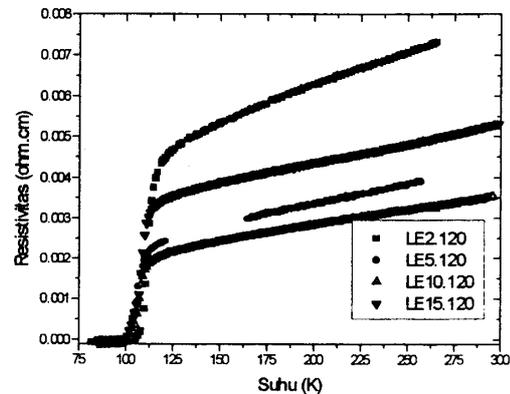
No.	Kode Sampel	Levitasi
1.	LE/2/863/60	kuat
2.	LE/5/863/60	kuat
3.	LE/10/863/60	kuat
4.	LE/15/863/60	kuat
5.	LE/2/863/120	sedang
6.	LE/5/863/120	sedang
7.	LE/10/863/120	sedang
8.	LE/15/863/120	sedang

Untuk sampel jenis metoda lelehan dengan waktu sintering 120 jam diperoleh efek Meissnernya menurun dibanding dengan waktu sintering 60 jam.

**Kurva R-T**



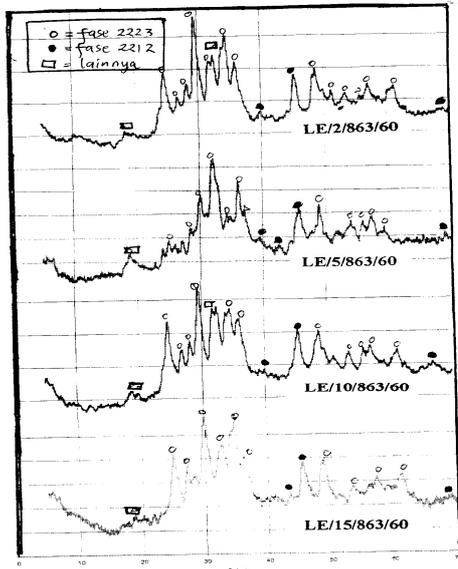
Gambar 5. Kurva R-T dari sampel yang diperoleh dengan metoda lelehan setelah sintering 60 jam.



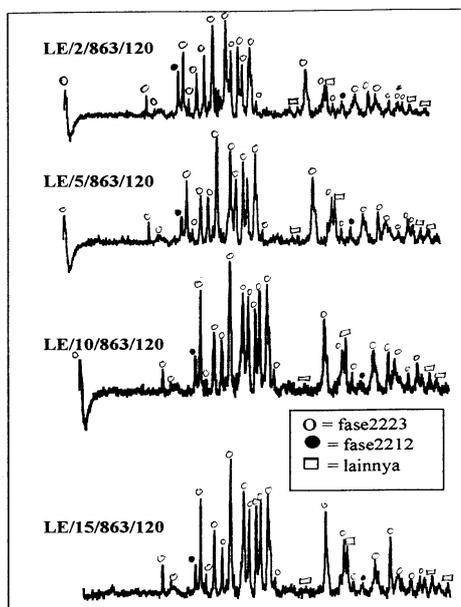
Gambar 6. Kurva R-T dari sampel yang diperoleh dengan metoda lelehan setelah sintering 120 jam.

Dengan penambahan waktu sintering dari 60 jam menjadi 120 jam, terlihat akan meningkatkan suhu kritis.

## Spektrum XRD



Gambar 7. Spektrum XRD dari sampel yang diperoleh dengan metode lelehan dengan waktu sintering 60 jam.



Gambar 8. Spektrum XRD dari sampel yang diperoleh dengan metode lelehan dengan waktu sintering 120 jam.

## Kesimpulan

Dari hasil eksperimen dan pembahasan diatas dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Efek Meissner dari sampel yang diperoleh dengan penambahan waktu sintering dari 60 jam menjadi 120 jam, menjadi lebih menurun.
2. Dengan penambahan waktu sintering dari 60 jam menjadi 120 jam, terlihat akan meningkatkan suhu kritis.
3. Pola difraksi XRD untuk penambahan waktu sintering 60 jam menjadi 120 jam sampel yang diperoleh dengan metoda lelehan cenderung meningkatkan fraksi volume fase 2223.

## Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Tjia May On, PhD atas penerimaan tempat penelitian di laboratorium Fismatek ITB serta atas segala bimbingannya. Terima kasih juga disampaikan kepada Dr. M. Nur, DEA atas bantuan dan diskusinya kepada penulis.

## Daftar Pustaka

- [1] Mizuno, M, Endo, H., Tsuchiya, J., Kijima, A. and Oguri, Y., 1988, "Superconductivity of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{PbO}_y$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6$ )", *Jpn. J. Appl. Phys*, **27**, pp. L1225-L1227.
- [2] Revcolevshi, A. and Jegoudez, J., 1997, "Growth of Large High- $T_c$  Single Crystals by The Floating Zone Method : A Review", *Progress in Materials Science* Vol. **42**, pp. 321-339.
- [3] Spencer, N.D., Murphy, S.D. Shaw, G., Gould, A., Jackson, E.M. and Bhagat, S.M., 1989, "Solution-Phase Preparation and Characteritaton of  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, pp. L1564-L1567.
- [4] Strobel, P., Toledano, J.C., Morin, D., Schneck, J., Vaquir, G., Monnereau, O.,

- Primot, J. and Fournier, T., "Phase Diagram of The System  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CuO}_6\text{-CaCuO}_2$  between  $825^\circ\text{C}$  and  $1100^\circ\text{C}$ ", *Physica C* **201**, ( 1992) pp.27-42.
- [5] Suharta, W.G., 1997, "Pengaruh Fluks  $\text{B}_2\text{O}_3$  dan Beberapa Parameter Pemrosesan pada Pembentukan Superkonduktor BPSCCO-2223", *Tesis S2 Jurusan Fisika ITB*