

OPTIMASI KOMPOSISI MOLAR AWAL OFF-STOIKHIOMETRI PADA SINTESIS SUPERKONDUKTOR SISTEM Bi-2223

Dwi Teguh Rahardjo

E-mail: teguhra@yahoo.com, teguhra@gmail.com

Surantoro

E-mail: surantoro@yahoo.com

Pendidikan Fisika, PMIPA, FKIP, UNS

Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta

INTISARI

Telah dilakukan penelitian tentang komposisi molar awal off-stoikhiometri pada sintesis superkonduktor sistem Bi-2223. Penelitian ini bertujuan untuk mengoptimasi komposisi molar awal off-stoikhiometri pada sintesis bahan superkonduktor sistem Bi-2223 untuk mendapatkan fase murni. Metode pembuatan bahan superkonduktor yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode reaksi padatan dengan melebihkan dan mengurangi komposisi molar awal Bi dari nilai stoikhiometrinya. Dari analisis data XRD diperoleh hasil bahwa sampel S3 ($\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) mempunyai fraksi volume Bi-2223 terbesar 75 % dan fraksi volume impuritas terkecil 7 %. Dari analisis kurva resistivitas listrik, ternyata sampel S3 ($\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) mempunyai suhu kritis (T_c) tertinggi, yaitu 102 K.

Kata kunci: reaksi padatan, Bi-2223, off-stoikhiometri

OPTIMIZATION OF OFF-STOICHIOMETRIC STARTING MOLAR COMPOSITIONS IN THE FORMATION OF Bi-2223 SUPERCONDUCTING MATERIALS

ABSTRACT

An experiment has been carried out in the formation of Bi-2223 superconducting materials regarding the off-stoichiometric starting molar compositions. The purpose is optimization of off-stoichiometric starting molar compositions for the synthesis of Bi-2223 superconducting materials to get pure phase. The formation method of Bi-2223 superconducting materials in this research is by mean of solid state reaction method with increase or decrease Bi-2223 starting molar compositions. From XRD data analysis is yield that sample 3 ($\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) have highest Bi-2223 volume fraction i.e. 75% and have lowest impurity volume fraction i.e. 7%. From electrical resistivity curve analysis it can be concluded that sample 3 ($\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) has the highest critical temperature of 102 K.

Keywords: solid state reaction, Bi-2223, off-stoichiometric

I. PENDAHULUAN

Superkonduktor adalah suatu bahan yang dapat mengalirkan arus listrik dalam jumlah besar tanpa mengalami hambatan, sehingga bahan superkonduktor dapat digunakan untuk membuat medan magnet yang besar tanpa mengalami efek pemanasan. Di samping itu bahan superkonduktor mempunyai kemampuan menolak fluks magnet yang mengenainya pada suhu di bawah suhu kritisnya (T_c), sehingga dapat dimanfaatkan untuk kereta api magnet yang melayang

1 OPTIMASI KOMPOSISI MOLAR AWAL OFF-STOIKHIOMETRI

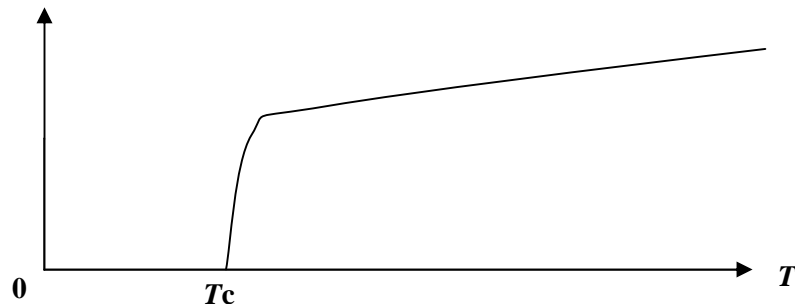
di atas rel kereta api. Manfaat bahan superkonduktor lainnya adalah sebagai media penyimpanan data, penstabil tegangan, komputer cepat, penghasil medan magnet tinggi pada reaktor nuklir fusi, dan SQUID. Kelemahan bahan superkonduktor saat ini adalah masih rendahnya suhu kritis (sistem Hg mempunyai $T_c = 133\text{K}$), sehingga banyak ilmuwan berusaha membuat bahan superkonduktor suhu kritis tinggi.

Sistem superkonduktor Suhu kritis tinggi pada umumnya merupakan senyawa multi komponen yang memiliki sejumlah fase struktur yang berbeda dan struktur kristal yang rumit. Sistem Bi-2223 juga merupakan senyawa oksida keramik yang mempunyai struktur berlapis-lapis dengan ciri khas sisipan lapisan CuO_2 . Proses sintesis senyawa multi komponen superkonduktor juga ditentukan oleh komposisi awal bahan pembentuk superkonduktor. Sebagai senyawa multi komponen sistem Bi-2223 memerlukan beberapa komponen-komponen penyusun sebagai bahan pembentuk lapisan-lapisan struktur yang kompleks. Pada proses sintesis Bi-2223 dengan komposisi molar awal stoikhiometrik sering dijumpai kekurangan unsur-unsur tertentu senyawa superkonduktor Bi-2223 yang telah terbentuk. Hal ini disebabkan molekul-molekul pembentuk senyawa superkonduktor Bi-2223 mempunyai titik leleh yang berbeda-beda, sehingga dalam proses sintesis ada beberapa molekul menguap dan tidak membentuk reaksi padatan yang semestinya (Xu, dkk., 1993). Untuk mengatasi kekurangan unsur pembentuk superkonduktor akibat titik leleh bahan pembentuk yang berbeda-beda, maka diperlukan komposisi molar awal bahan penyusun senyawa superkonduktor yang dilebihkan (*off-stoichiometric*) agar dapat membentuk fase murni Bi-2223 (Liu, dkk., 1999).

Salah satu sifat paling menarik dari bahan superkonduktor pada suhu rendah adalah resistivitasnya nol ($\rho = 0$) pada suhu tertentu. Suhu tersebut dikenal sebagai suhu kritis (T_c) atau suhu transisi, yaitu suhu terjadinya transisi dari keadaan normal ke keadaan superkonduktif. Transisi tersebut reversibel artinya apabila dipanaskan akan kembali memiliki resistivitas normal pada suhu kritis. Pada superkonduktor konvensional, misalnya Hg nilai $\Delta T_c = T_c \text{ on} - T_c \text{ nol} \cong 0,01\text{K}$, sedangkan superkonduktor suhu tinggi (SKST) mempunyai nilai $\Delta T_c \cong 9\text{K}$. Hal ini disebabkan oleh beberapa faktor, yaitu faktor intrinsik dan faktor ekstrinsik. Faktor intrinsik antara lain: sifat anisotropi karena struktur kristal yang berlapis, fluktuasi termal (struktur vortek superkonduktor suhu tinggi sangat dipengaruhi oleh suhu) serta komposisi dan struktur dari senyawa yang dibuat. Faktor ekstrinsik antara lain: akibat adanya impuritas, yaitu senyawa lain yang tidak diinginkan serta adanya cacat struktur.

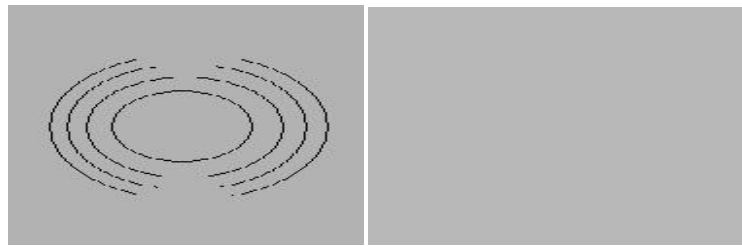
II. TINJAUAN PUSTAKA

Superkonduktor merupakan suatu material yang mempunyai karakteristik dapat mengalirkan arus listrik tanpa mengalami hambatan, di mana resistivitas (Gambar 1) menjadi nol (transisi fase orde kedua) dan dapat menolak fluks magnet eksternal (Gambar 2) yang melewatinya atau mengalami diamagnetisme sempurna (efek Meissner – Ochsensfeld).



Gambar 1. Resistivitas bahan superkonduktor

Superkonduktor BSCCO termasuk dalam golongan superkonduktor tipe II dan merupakan oksida keramik yang mempunyai suhu tinggi. Dalam superkonduktor tipe II terdapat dua medan kritis, yaitu: medan kritis bawah H_{c1} dan medan kritis atas H_{c2} . Di bawah H_{c1} fluks magnetik ditolak secara sempurna dan di atas H_{c1} fluks magnet sebagian dapat menembus interior bahan sampai batas medan kritis H_{c2} . Di atas H_{c2} bahan akan kehilangan sifat superkonduktivitasnya (Gambar 3).

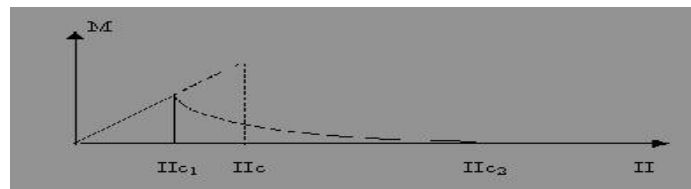


Gambar 2. Efek Meissner dan H_c pada bahan superkonduktor.

Medan magnet yang diperlukan untuk menghilangkan superkonduktivitas atau memulihkan resistivitas normalnya disebut medan kritis (H_c). Hubungannya dengan T_c adalah

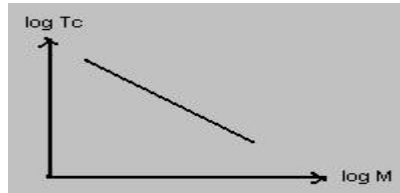
$$H_c(T) = H(0) [1 - (T/T_c)^2] \quad (1)$$

dengan $H(0)$ adalah medan kritis pada $T = 0$ K.



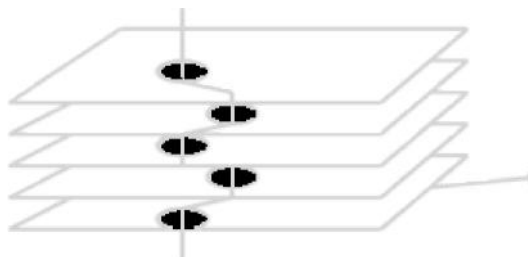
Gambar 3. Struktur superkonduktor sistem Bi (BSCCO).

Bahan superkonduktor juga mempunyai sifat efek isotop, di mana suhu kritis suatu bahan superkonduktor bergantung isotop massa suatu unsur (Gambar 4).



Gambar 4. Efek Isotop pada bahan superkonduktor.

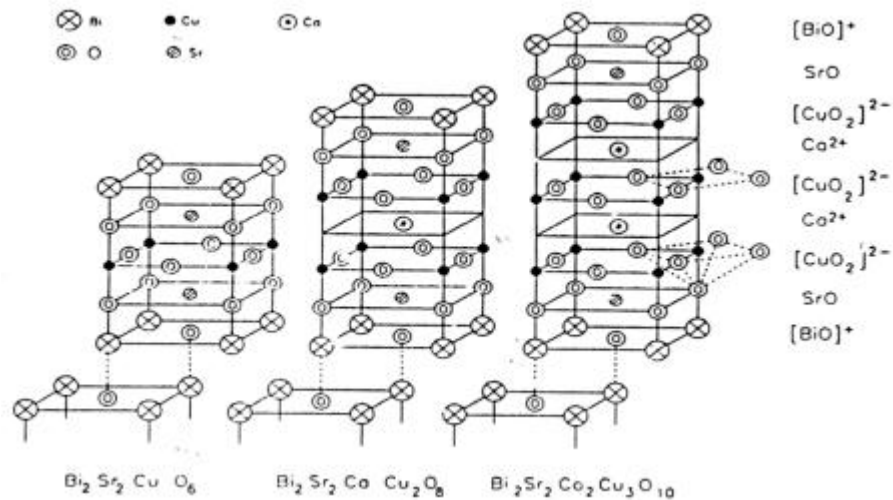
Pembawa muatan dalam superkonduktor suhu tinggi adalah hole yang bermuatan positif. Hal ini berkaitan dengan keadaan-keadaan valensi Cu dalam lapisan CuO_2 yang selalu hadir dan berperan sbg lapisan konduksi dalam bahan superkonduktor suhu kritis tinggi yang merupakan sumber sifat bahan yang anisotropik (Gambar 5) dan menimbulkan efek dimensi rendah (2-dimensi).



Gambar 5. Efek dimensi rendah (anisotropik) bahan superkonduktor.

Dalam superkonduktor sistem Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) dikenal tiga fase superkonduktor masing-masing berkaitan dengan komposisi yang dinyatakan dengan rumus $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ dengan $n = 1,2,3$. Ketiga fase tersebut adalah fase 2201 dengan $T_c = 10$ K, fase 2212 dengan $T_c = 80$ K dan fase 2223 dengan $T_c = 110$ K, masing-masing memiliki struktur kristal yang ditunjukkan dalam Gambar 6.

1 OPTIMASI KOMPOSISI MOLAR AWAL OFF-STOIKHIOMETRI



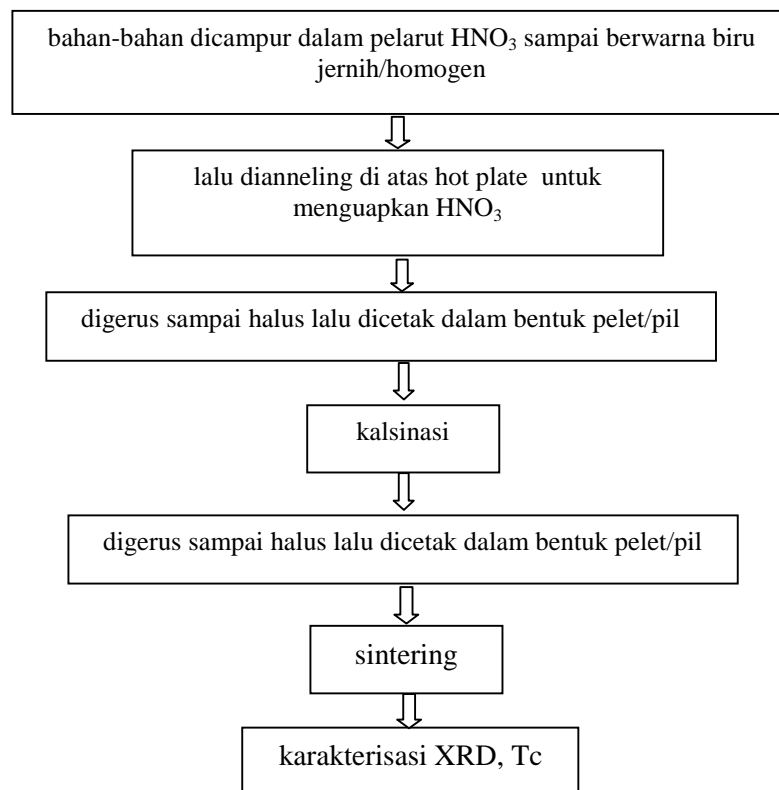
Gambar 6. Struktur superkonduktor sistem Bi (BSCCO)

Semua superkonduktor suhu kritis tinggi dengan dasar tembaga (Cu) memiliki struktur kristalografi yang terdiri atas blok-blok perovskite. Blok-blok ini tersusun sedemikian rupa dengan bidang-bidang CuO_2 yang berfungsi sebagai lapisan konduksi. Superkonduktor Suhu kritis tinggi sistem kuprat pada umumnya diperoleh dengan dopan lubang. BSCCO merupakan superkonduktor oksida keramik yang mempunyai struktur berlapis-lapis dengan ciri khas sisipan lapisan CuO_2 yang menyebabkan sistem tersebut mempunyai kecenderungan bersifat metalik pada suhu kamar. Struktur sistem BSCCO seperti terlihat dalam Gambar 6 juga mempunyai sifat fisik yang berlapis-lapis sehingga menyebabkan bahan superkonduktor sistem BSCCO mudah patah dan sangat rapuh karenanya sulit untuk diterapkan pada pembuatan kabel aliran listrik.

Proses sintesis senyawa multi komponen umumnya akan menghadirkan beberapa fase lain dan melibatkan reaksi peralihan antara fase yang berbeda. Oleh karena itu, untuk mencapai fase sasaran yang tepat diperlukan peta jalan (road maps) yang dikenal sebagai diagram fase dan dengan bantuan diagram fase, komposisi bahan, suhu pada setiap tahap proses sintesis dan route sintesisnya, secara menyeluruh dapat dirancang secara cermat (Strobel P, dkk : 1992). Proses sintesis senyawa multi komponen superkonduktor juga ditentukan oleh komposisi awal bahan pembentuk superkonduktor. Hal ini disebabkan oleh molekul-molekul bahan pembentuk mempunyai titik leleh yang berbeda-beda, sehingga dapat menyebabkan berkurangnya unsur-unsur tertentu pada senyawa superkonduktor BSCCO setelah proses sintesis. Suhu transisi atau suhu kritis bahan superkonduktor dan sifat fisisnya berkaitan erat dengan struktur kristal bahan yang bersangkutan. Pengetahuan struktur kristal superkonduktor secara rinci dan tepat diperlukan untuk memahami korelasi struktur-sifat bahan superkonduktor yang berguna untuk mengembangkan bahan superkonduktor suhu tinggi dan pengendalian proses pembuatannya.

III. METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode eksperimen, di mana pada sintesis sistem Bi-2223 digunakan reaksi padatan dengan molekul pembentuk awal, yaitu Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaO , dan CuO (Koyama, dkk., 1988). Proses awal dimulai dengan penimbangan bahan-bahan pembentuk senyawa Bi-2223 dengan variabel bebas unsur Bismuth yang komposisi awal molarnya dibuat berbeda-beda dengan unsur Bismuth yang diubah-ubah molar secara off-stoikiometri. Bahan sudah siap dilarutkan dalam HNO_3 agar senyawa campuran homogen, lalu dianneling di atas hot plate dengan panas sedang untuk menguapkan HNO_3 . Bahan campuran awal kemudian digerus sampai halus kemudian dipres dan dicetak dalam bentuk pelet/pil, selanjutnya dikalsinasi dengan suhu 820°C selama 24 jam untuk menguapkan senyawa CO_2 dalam campuran awal bahan pembentuk senyawa Bi-2223.



Gambar 7. Proses pembuatan bahan superkonduktor.

Bahan campuran awal digerus lagi sampai halus kemudian dipres dan dicetak dalam bentuk pelet/pil, yang kemudian dilakukan proses sintering dengan suhu 845°C selama 24 jam untuk merekatkan bahan-bahan awal agar membentuk senyawa Bi-2223 (proses pembuatan bahan superkonduktore terdapat pada Gambar 7). Karakterisasi pertama yang digunakan adalah efek Meissner, untuk mengetahui secara sederhana apakah senyawa yang terbentuk sudah menjadi senyawa superkonduktor. Karakterisasi berikutnya berupa XRD untuk mengetahui apakah senyawa superkonduktor yang terbentuk sudah mempunyai fase Bi-2223, dan pengukuran resistivitas dengan metode *four point probe* untuk mengetahui Suhu kritis bahan superkonduktor.

Tabel I. Variasi komposisi molar awal Bi yang berbeda-beda.

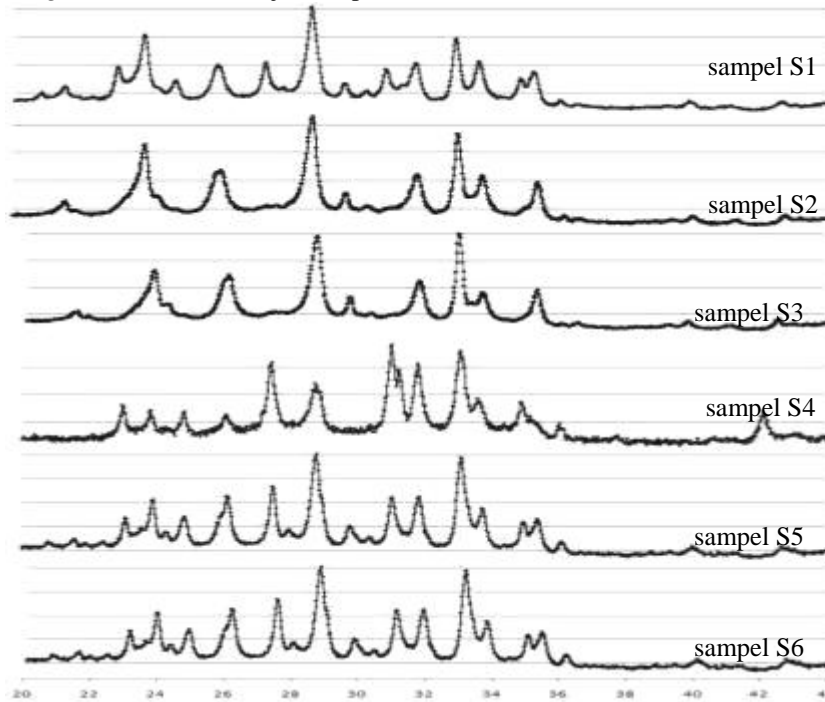
Sampel	Molaritas senyawa awal	Suhu sintering	Waktu sintering
S1	$\text{Bi}_{2,15}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	845°C	24 jam
S2	$\text{Bi}_{2,10}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	845°C	24 jam
S3	$\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	845°C	24 jam
S4	$\text{Bi}_{2,00}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	845°C	24 jam
S5	$\text{Bi}_{1,95}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	845°C	24 jam
S6	$\text{Bi}_{1,90}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	845°C	24 jam

Tabel I menyajikan variasi komposisi molar awal Bi yang berbeda-beda. Suhu kalsinasi sampel 820°C dengan waktu 24 jam.

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Data pola Difraksi Sinar-X (XRD)

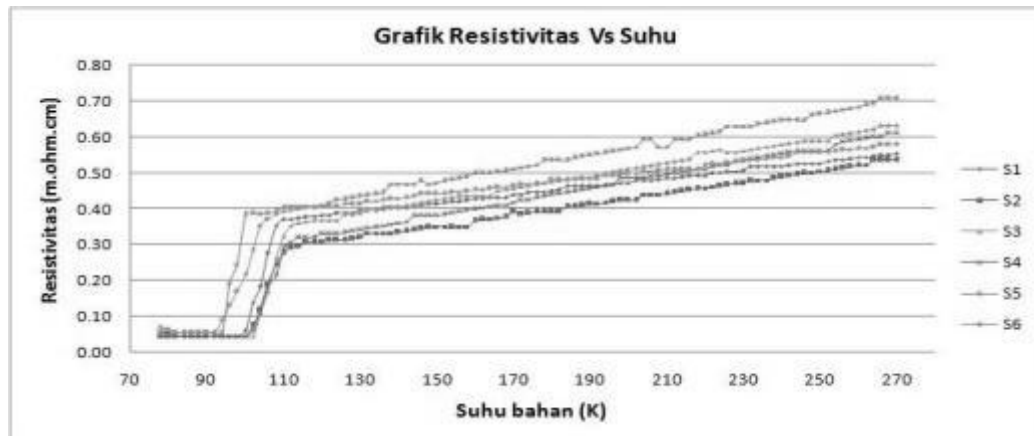
Pengukuran pola difraksi sinar-X pada tiap-tiap sampel Bi-2212 digunakan difraktometer Shimadzu type 6000XRD dengan spesifikasi sinar-X K dari Cu, tegangan 40 kV, arus 30mA, divergensi slit 1⁰, receiving slit 0,3⁰, scattering slit 1⁰ serta tipe scan kontinu. Pola difraksi sinar X hasil scanning difraktometer ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Pola difraksi sinar X hasil scanning difraktometer.

b. Data Resistivitas Bahan Superkonduktor Bi-2223

Kurva resistivitas bahan superkonduktor Bi-2223 disajikan pada Gambar 9.



Gambar 9. Kurva resistivitas bahan superkonduktor Bi-2223.

c. Analisis Data

Tabel 2 menyajikan fraksi volume Bi-2212, Bi-2223 dan impuritas, sedangkan Tabel 3 menyajikan suhu kritis masing-masing variasi Bi.

Tabel 2. Fraksi volume Bi-2212, Bi-2223 dan impuritas

Sampel	Variasi Bi	Bi-2212 (%)	Bi-2223 (%)	Impuritas (%)
S1	$\text{Bi}_{2,15}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	41	46	13
S2	$\text{Bi}_{2,10}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	25	65	10
S3	$\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	18	75	7
S4	$\text{Bi}_{2,00}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	31	58	11
S5	$\text{Bi}_{1,95}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	38	50	12
S6	$\text{Bi}_{1,90}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	40	46	14

Tabel 3. Suhu kritis masing-masing variasi Bi

Sampel	Variasi Bi	$T_{c_{\text{noI}}}$ (K)	$T_{c_{\text{on}}}$ (K)
S1	$\text{Bi}_{2,15}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	98	108
S2	$\text{Bi}_{2,10}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	100	110
S3	$\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	102	110
S4	$\text{Bi}_{2,00}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	100	100
S5	$\text{Bi}_{1,95}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	94	102
S6	$\text{Bi}_{1,90}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	92	104

Fraksi volume fase Bi-2212, Bi-2223, dan impuritas dapat dihitung dengan rumus

$$FV_{2212} = \frac{\sum I_{2212}}{I_{\text{total}}}, \quad (2)$$

$$FV_{2213} = \frac{\sum I(2213)}{I(\text{total})}, \quad (3)$$

$$FV_{\text{impuritas}} = \frac{\sum I(\text{impuritas})}{I(\text{total})}, \quad (4)$$

dengan I adalah intensitas puncak profil tiap-tiap fase yang dapat dilihat pada tampilan *software refinement* Fullprof dan dibandingkan hasil identifikasi puncak-puncak fase superkonduktor oleh *software* Celref.

d. Pembahasan Hasil

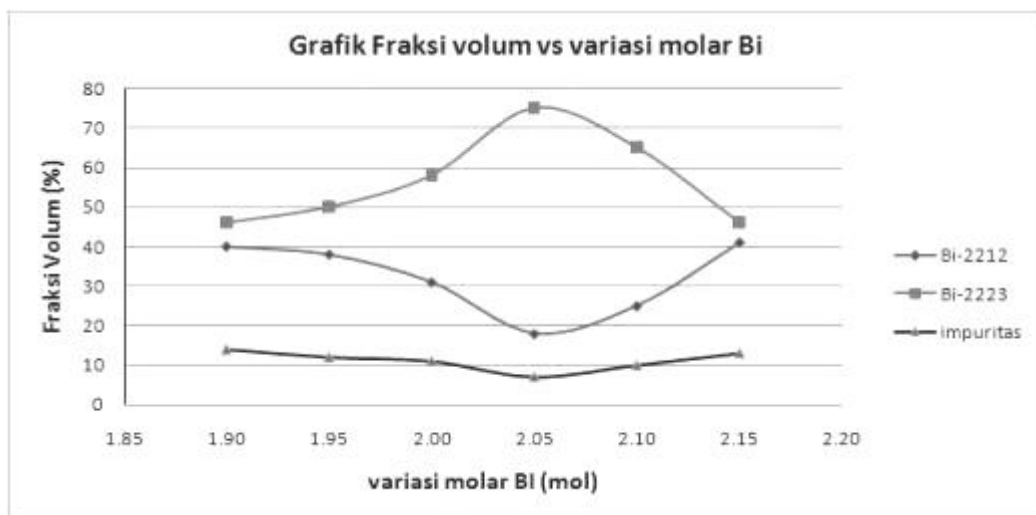
Sintesis superkonduktor Bi-2223 ($T_c = 110$ K) dapat memunculkan fase-fase lain yang masih dalam satu system Bi, yaitu fase Bi-2212 ($T_c = 80$ K) atau fase Bi-2201 ($T_c = 10$ K). Pada sintesis superkonduktor Bi-2223 umumnya juga terdapat fraksi impuritas sebagai hasil reaksi padatan yang tidak terbentuk secara merata dan sempurna, kecuali pembentukan kristal tunggal Bi-2212 yang tingkat kemurniannya tinggi. Hasil perhitungan fraksi volume (Gambar 10) menunjukkan bahwa peningkatan fraksi volume Bi-2223 bersamaan dengan bertambahnya variasi molar Bi (Tabel 2) dan mencapai nilai fraksi volume tertinggi pada variasi Bi 2,05 kemudian menurun bersamaan meningkatnya variasi molar Bi. Sebaliknya fraksi volume fase Bi-2212 mengalami penurunan dan mencapai titik terendah pada variasi Bi 2,05 kemudian mengalami peningkatan fraksi volume bersamaan meningkatnya variasi Bi. Sedangkan impuritas mengalami

1 OPTIMASI KOMPOSISI MOLAR AWAL OFF-STOIKHIOMETRI

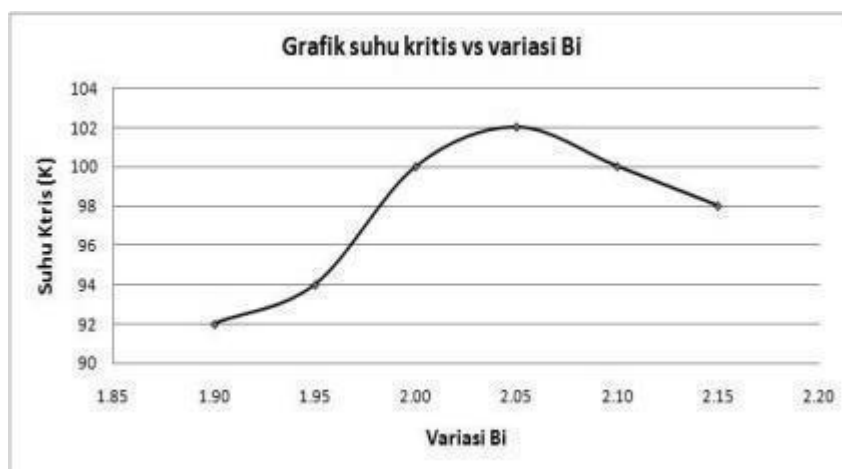
penurunan bersamaan bertambahnya variasi molar Bi sampai mencapai titik terendah pada variasi Bi 2,05 lalu fraksi volume impuritas meningkat lagi.

Suhu kritis sampel yang diteliti, mengalami peningkatan terhadap variasi molar Bi (Gambar 11) sampai mencapai nilai tertinggi 102 K pada variasi molar Bi 2,05 (tabel 3) lalu menurun bersamaan dengan meningkatnya variasi molar Bi. Sedangkan kemiringan kurva transisi resistivitas dan suhu transisi bagian atas kurva (T_{c-on}) berbeda-beda nilai tiap sampel.

Dari hasil perhitungan fraksi volume tiap-tiap sampel terhadap variasi molar awal Bi dan pengamatan suhu kritis masing-masing sampel terhadap variasi molar awal Bi dapat ditarik korelasi antara variasi molar awal Bi dengan suhu kritis dan fraksi volume fase Bi-2223, di mana pada variasi molar awal Bi 2,05 suhu kritis dan fraksi volume fase Bi-2223 mencapai nilai tertinggi, yaitu untuk suhu kritis sampel S3 $T_{c_{nol}} = 102$ K dan fraksi volume Fase Bi-2223 mencapai nilai tertinggi pada sampel S3, yaitu 75%. Impuritas mencapai nilai terendah, yaitu 7%. Ada kesebandingan antara fraksi volum fase Bi-2223 dengan suhu kritis bahan superkonduktor Bi-2223. Dari hasil penelitian juga ditemukan bahwa pembuatan fase murni sangat bergantung pada suhu sintering dan juga komposisi molar awal bahan-bahan pembentuk superkonduktor Bi-2223, sehingga sangat sulit mendapatkan fase murni bahan superkonduktor Bi-2223.



Gambar 10. Perubahan fraksi volume terhadap variasi molar Bi.



Gambar 11. Perubahan suhu kritis terhadap variasi molar Bi.

KESIMPULAN DAN SARAN

Dari analisis data dan pembahasan data suhu kritis dan fraksi volume terhadap variasi komposisi molar awal Bismuth dapat ditarik kesimpulan bahwa suhu kritis bahan superkonduktor tertinggi 102 K dan fraksi volume Bi-2223 tertinggi 75% dapat tercapai dengan menggunakan komposisi molar awal unsur Bi sebesar 2,05.

Untuk penelitian lebih lanjut diperlukan variasi komposisi molar awal unsur-unsur lain bahan pembentuk superkonduktor fase Bi-2223.

DAFTAR PUSTAKA

- Liu, H., Liu, L., Yu, H., Zhang, Y., dan Jin, Z., 1999, "Optimization of the composition for synthesizing the high- T_c phase in Bi(Pb)SrCaCuO system", *Journal of Materials Science*, **34**(17), p. 4329-4332.
- Koyama, K., Suzuki, Y., dan Noguchi, S., 1988, "Electrical, Magnetic and superconducting properties of the high- T_c superconductor $Ba_2Nd_{1-x}Pr_xO_7$.", *Japanese Journal of Applied Physics*, **27** (10) Part 1, 1861-1866.
- Xu, M., Polonka, J., Goldman, A.I., dan Finnemore, D.K., 1993, "Investigations of crystalline phases in the melting of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ", *Applied Superconductivity*, **1**(1-2), 53-60.
- Strobel, P., Tolédano, J.C., Morin, D., Schneck, J., Vacquier, G., Monnereau, O., Primot, J., dan Fournier, T., 1992, "Phase diagram of the system $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2CuO_6$ - $CaCuO_2$ between 825 °C and 1100 °C", *Physica C*, **201**, 27-42.