

SINTESIS SUPERKONDUKTOR SISTEM (Bi,Pb)Sr(Y,Ca)CuO BERFASE 1212 DENGAN METODE PELELEHAN

M. Sumadiyasa*, Ni N. Rupiasih*, P. Suardana*

*Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Udayana, Kampus Bukit Jimbaran, Badung, Bali Indonesia 80361.
Email : sumadiyasa@unud.ac.id

Abstrak

Telah disintesis superkonduktor sistem BPSCCO fase Bi-1212 dengan metode reaksi padatan melalui pelelehan, dengan skedul: kalsinasi pada 900⁰C selama 10 jam, pembuatan pelet, pelelehan pada 1010⁰C selama 6 menit, pendinginan dengan laju 35⁰C/jam menuju 980⁰C, dan sintering pada suhu 980⁰C selama 5, 10, 20 dan 30 jam. Dari pengukuran XRD diperoleh bahwa seluruh sampel telah memperlihatkan terbentuknya fase Bi-1212 dengan baik, dengan fraksi volume tertinggi mencapai 91,23 % diberikan oleh sampel yang disintering pada 980⁰C selama 10 jam. Spektrum difraktogramnya memperlihatkan refleksi dari bidang 00l intensitasnya sangat tinggi, menunjukkan adanya keterarahan yang sangat baik, dengan arah sumbu-c tegak-lurus terhadap bidang permukaan. Pengukuran resistivitas sebagai fungsi suhu, sampel belum menunjukkan adanya T_{c0}, belum bersifat superkonduktif pada suhu di atas 77 K. Pengukuran SEM memperlihatkan morfologi permukaan, memperlihatkan adanya tumpukan seperti plat. Analisis EDX pada beberapa titik butiran memperlihatkan distribusi elemen-elemen Bi, Pb, Sr, Y, Ca dan Cu hampir merata dan perbandingannya telah mendekati komposisi fase 1212.

Kata kunci : metode pelelehan, fraksi-volume, superkonduktif, fase 1212

Abstracts

Superconductors system BPSCCO 1212 phase have been synthesized by solid state reaction with melting methods. The schedules: calcining at 900⁰C during 10 h, making of pellet, melting at 1010⁰C for 0.1 h, cooling (cooling rate 35⁰C/h) to 980⁰C, and sintering at 980⁰C during 5, 10, 20, and 30 h. From measurement of XRD, all of the sample has showed to be formed of Bi-1212 phase. The highest volume fraction reach 91,23 % given by sample which is sintering at 980⁰C during 10 h. The spectrum pattern show reflection of its 00l extremely high intensity, showing the existence highly textured which as according to the typical behaviour for materials with the c-axis lying normal to the surface plane. The resistivity as function of temperature, that sample not yet shown the existence of T_{c0}, not yet had the superconducting properties at temperature above 77 K. The SEM shows morphology of surface, showing the existence of the stacking of plate-like. Analyse EDX at some spots observation, show elements distribution of Bi, Pb, Sr, Y, Ca and Cu nearly homogenous, and its ratio of the spots on grain have been nearly the composition of 1212 phase.

Key words: melting method, volume fraction, superconducting, 1212 phase

1. PENDAHULUAN

Penelitian superkonduktor sistem BPSCCO fase 1212 masih ditujukan untuk mendapatkan parameter, kondisi sintesis untuk

pembentukan fase tunggal, kristal tunggal fase Bi-1212 dan peningkatan T_{c0}-nya. Metode yang digunakan selama ini adalah metode reaksi padatan (Ehmann *et al*, 1992, Ehmann

et al. 1993, Zoller et al. 1994, Zoller et al. 1995, Kambe, et al. 1995, Frank et al. 1996, Schineider et al., 2000, Sumadiyasa, 2001). Dengan metoda ini berhasil disintesis sampel bahan superkonduktor fase Bi-1212 dengan $T_c \sim 102$ K (ini lebih tinggi dari pada T_c fase Bi-2212 dengan $T_c \sim 85$ K dan hampir sama dengan T_c superkonduktor fase Bi-2223 dengan $T_c \sim 100 - 110$ K). Akan tetapi sampel yang diperoleh selama ini fraksi volumenya masih cukup rendah, dan bersifat multi-fase.

Selain itu, fase Bi-1212 menarik untuk diteliti lebih lanjut karena ada petunjuk bahwa bahan superkonduktor yang memiliki tebal lapisan yang bersifat sebagai isolasi (*insulating layer*) yang memisahkan lapisan superkonduksi, CuO_2 , d_i yang lebih pendek memiliki sifat magnetik yang lebih baik (Aihira et al., 1992 dan Kim et al., 1991, Zheng et al, 1995). Misalnya, superkonduktor fase Tl-1223 dapat mempertahankan sifat-sifat superkonduktifnya pada medan magnetik yang lebih tinggi dari pada bahan superkonduktor fase Tl-2223. Dalam hal ini tebal d_i dari fase Tl-1223 adalah 20% lebih tipis dari pada tebal d_i pada fase Tl-2223. Sementara itu, superkonduktor fase Bi-1212 memiliki tebal d_i lebih pendek dari pada fase Bi-2212 dan Bi-2223, yaitu masing-masing $\sim 8.37\text{\AA}$, $\sim 12.29\text{\AA}$ dan $\sim 12.23\text{\AA}$.

Dari fenomena tersebut di atas maka superkonduktor fase Bi-1212 merupakan salah satu bahan superkonduktor yang sangat berpotensi untuk dapat diaplikasikan. Oleh karenanya sangat diperlukan penelitian lebih lanjut baik dalam usaha pembentukan fase tunggalnya, kristal tunggalnya maupun pengoptimalan sifat-sifat superkonduksi, dan sifat-sifat fisis lainnya.. Pada penelitian ini, dalam usaha untuk membentuk fase tunggal

fase Bi-1212 dan mengarahkan orientasi kristalnya kami akan menggunakan metode pelelehan dalam mensintesisnya. Metode ini berhasil digunakan dalam mensintesis superkonduktor sistem NBCO fase 123 dengan T_c dan J_c yang tinggi. (Yoo, S. I, 1994).

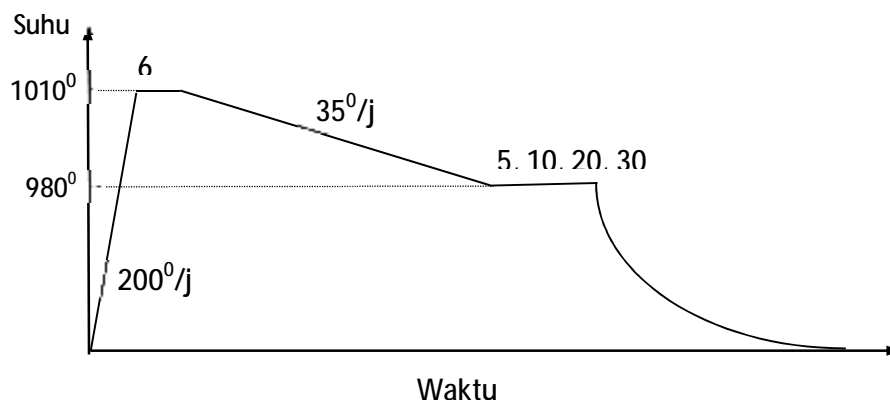
2. EKSPERIMEN

Dalam penelitian ini sampel dibuat dari bahan awal Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , Y_2O_3 , CaCO_3 dan CuO . Campuran awal dibuat dengan komposisi nominal $(\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.35})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_{2.05}$. Ini dipilih karena sesuai penelitian sebelumnya (Sumadiyasa, 1997, 2001) memberikan hasil XRD yang paling baik. Campuran digerus di dalam mortar, kemudian ditempatkan di dalam krusibel alumina dan dikalsinasi pada suhu 900°C selama 10 jam. Hasil kalsinasi digerus kembali, kemudian dibuat dalam bentuk pelet dengan berat 2-3 g, berdiameter 1,2 cm. Selanjutnya, pelet diberi perlakuan pemanasan dengan skedul sebagaimana diberikan pada Gambar 1, sehingga diperoleh 5 sampel dengan waktu sintering setelah pelelehan yang berbeda. Pendinginan seseuai dengan pendinginan di dalam tungku.

Sampel yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi, : Pengamatan Efek Meissner, Pengukuran XRD. Fraksi Volume dihitung dengan persamaan,

$$(\text{FV}) = \frac{\text{Int. Bi - 1212}}{\sum \text{Int.}} \times 100\% \quad 1$$

Pengukuran resistivitas sebagai fungsi suhu dengan menggunakan metode 4-elektroda (Yamashita, M., 1987) dilakukan pada 77 - 200 K Sedangkan untuk analisis butiran dilakukan pengukuran SEM-EDXA.

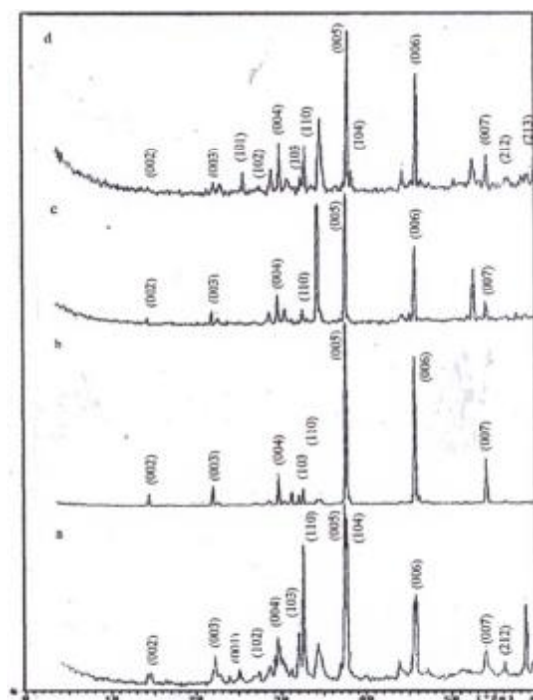


Gambar 1. Proses perlakuan pemanasan

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Pengukuran XRD

Gambar 2 memperlihatkan pola spektrum XRD dari sampel yang diproses melalui rute pelelehan sebagaimana skedul pada Gambar 1. Puncak-puncak difraksi dari fase Bi-1212 ditandai sesuai bidang Puncak yang ditandai sesuai dengan bidang refleksi hkl dari fase Bi-1212. Puncak-puncak yang tidak ditandai merupakan pengotor, dapat berasal dari fase Bi-2212, SrY_2O_4 , dan fase lain yang tidak diketahui dkk. (Ehmann 1992, 1993), sedangkan puncak yang tidak ditandai merupakan pengotor. Dari bawah ke atas adalah sampel yang disintering selama 5, 10, 20, 30 jam. Jelas tampak bahwa semua sampel sebagian besar puncak-puncak spektrum XRD-nya telah dapat ditandai sesuai dengan bidang hkl -nya. Pola spektrumnya memperlihatkan bahwa puncak pada sudut $2\theta = 37,8^\circ$ merupakan puncak dengan intensitas hkl -nya tertinggi. Puncak-puncak tersebut

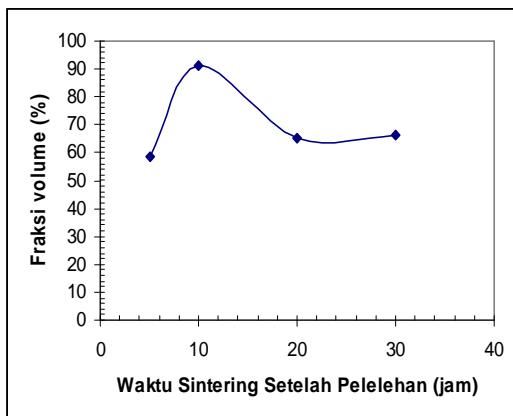


Gambar 2 Pola spektrum XRD sampel yang disintesis melalui rute pelelehan pada 1010°C selama 6 menit, dan sintering pada 980°C selama : (a) 5 jam, (b) 10 jam, (c) 20 jam, (d) 30 jam.

berasal dari refleksi bidang 005 . Ini sesuai dengan spektrum yang diberikan oleh Bauer *et al.* (1996).

Dari Gambar 2 tampak, pada spektrum 2a hampir seluruh refleksi bidang hkl yang muncul. Demikian juga puncak-puncak pada spektrum 2d.

Sedangkan spektrum 2b dan 2c sangat didominasi oleh puncak-puncak yang berasal dari bidang refleksi $00l$ fase Bi-1212. Khususnya spektrum 3b memperlihatkan fraksi volume 91,23%. Spektrum ini memperlihatkan adanya tingkat keterarahan kristal yang sangat baik, dengan arah normal pada sumbu-c tegak-lurus terhadap bidang permukaan sampel. Dari Gambar 2b secara kasar dapat diperkirakan konstanta kisi $c = 11,89\text{\AA}$. Terjadi pertambahan besar c dibandingkan dengan material tanpa Pb dan Ca, yaitu $(\text{Bi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Y}_{0.8}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_{7-z}$ dengan $c=11,73\text{\AA}$ (Ehmann *et al.*, 1992, Glaser, *et al.* 1997). Ini sebagai akibat dari adanya pergantian posisi Bi oleh Pb (jari-jari ionik $\text{Bi}^{3+}=1,03\text{\AA}$ dan $1,19\text{\AA}$ untuk Pb^{2+}) dan penggantian Y^{3+} (berjari-jari ionik $1,109\text{\AA}$) oleh Ca^{2+} (berjari-jari ionik $1,12\text{\AA}$). Tampak juga bahwa jika waktu sintering diperpanjang puncak-puncak yang berasal dari bidang bukan $00l$ muncul kembali dan mengurangi fraksi volumenya dengan cukup signifikan, sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 3. Fraksi volume tertinggi 91,23% diberikan oleh sampel yang setelah pelelehan disintering selama 10 jam.



Gambar 3 Fraksi volume terhadap waktu sintering sampel yang disintesis melalui pelelehan

Ini memperlihatkan adanya batas waktu sintering setelah pelelehan yang diijinkan untuk dapat terbentuknya fase Bi-1212 dengan tingkat keterarahan kristal yang sangat baik.

3.2. Pengamatan Efek Meissner dan Pengukuran T_c

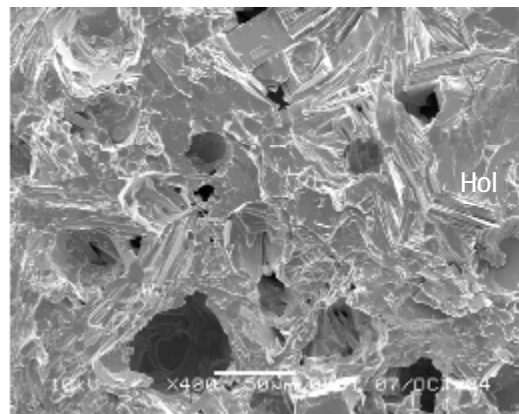
Sebelum melakukan pengukuran T_c melalui pengukuran resistivitas sebagai fungsi suhu, terlebih dahulu dilakukan pengamatan efek Meissner yaitu pengamatan secara visual adanya penolakan medan magnet oleh sampel pada 77 K. Ternyata seluruh sampel belum memperlihatkan adanya efek Meissner. Ini berarti sampel tersebut belum bersifat superkonduktif pada suhu titik didih nitrogen cair, $\sim 77\text{K}$. Hasil pengukuran resistivitas sebagai fungsi suhu antara 77 – 200 K dengan metode *four point probe*, semua sampel tidak memperlihatkan T_{c0} di atas 77 K. Sebagaimana penelitian-penelitian sebelumnya untuk fase 1212 (Ehmann *et al.*, 1992, Ehmann *et al.* 1993, Zoller *et al.* 1994, Zoller *et al.* 1995, Kambe, *et al.* 1995, Sumadiyasa, 2001) T_c -nya sangat dipengaruhi oleh komposisi nominal kation dan kandungan oksigennya. Hal ini terkait dengan komposisi campuran dan kondisi sintesis, adanya pemberian perlakuan akhir (post-treatment) dengan oksigen atau gas argon. Misalnya, material dengan komposisi $(\text{Bi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Y}_{0.8}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_{6.74}$ adalah bersifat non-superkonduktif, dan menjadi superkonduktif pada suhu di bawah 68 K setelah diperlakukan akhir dengan aliran oksigen pada 500°C selama 16 jam, dengan komposisi $(\text{Bi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Y}_{0.8}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_{6.95}$ (Kambe *et al.*, 1995, Bauer, *et al.*, 1996). Dengan memperhatikan hal tersebut dan efek kandungan oksigen

terhadap sifat-sifat transport pada $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ (Tagaki *et al.* 1988), maka belum adanya T_{c0} di atas 77 K pada hasil penelitian ini kami duga sebagai akibat dari belum optimalnya kandungan oksigen pada kristal fase 1212 yang terbentuk, meskipun fraksi volumenya telah mencapai 91,23 %..

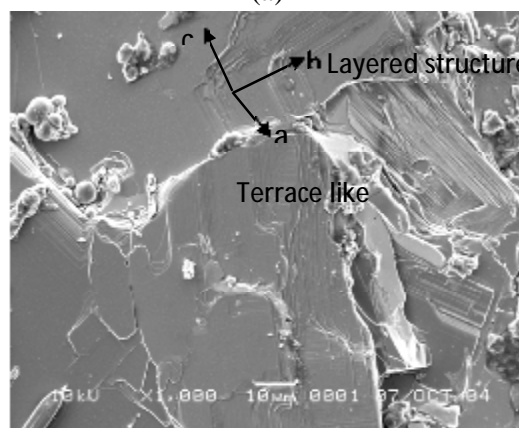
3.3 Pengukuran SEM – EDXA

Gambar 5 memperlihatkan morfologi permukaan untuk sampel yang disintesis dengan pelelehan 1010°C selama 6 menit, laju penurunan $35^{\circ}\text{C}/\text{jam}$, pemanasan 980°C selama 10 jam dan 20 jam. Tampak teksturnya seperti plat dengan ukuran masih dalam orde mikrometer. Tampak adanya struktur lapisan-lapisan, satu butiran terdiri atas tumpukan lapisan-lapisan. Sebagaimana telah diungkapkan bahwa keadaan tidak-isotropi (*anisotropy*) superkonduktor fase Bi-Sr-Ca-Cu-O : laju kristalisasi bidang a, b adalah 1000 kali lebih cepat dibandingkan dalam arah arah-c (Majewski, 2000). Karena lambatnya laju kristalisasi dalam arah c, sehingga arah c menjadi bagian yang tipis dari butiran sebagaimana arah kristalografi butiran yang direpresentasikan pada Gambar 4. Tampak juga adanya struktur seperti teras (*terrace-like structures*) dan lubang-lubang (*holes*) yang mana juga diperlihatkan oleh fase Bi-2223. (Marvin, 2002)

Dari hasil analisis SEM-EDX dapat diperoleh distribusi atomik pada beberapa titik pengamatan sebagaimana diberikan pada Tabel 1. Tampak atom terdistribusi hampir merata. Perbandingan komposisi kation Bi : Pb : Sr : Y : Ca : Cu telah mendekati komposisi fase 1212. Ini memberikan indikasi bahwa pada sampel telah terbentuk fase Bi-2212

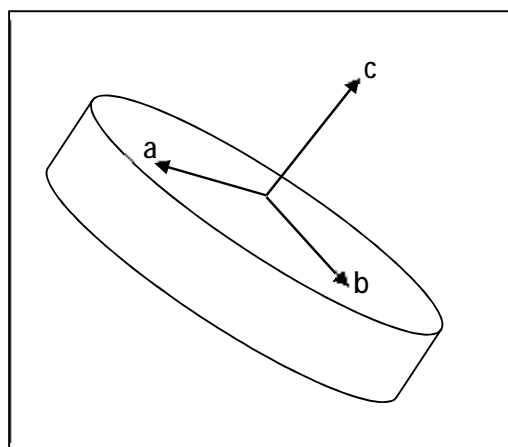


(a)



(b)

Gambar 4. Arah kristalografi butiran



Gambar 5 SEM permukaan sampel sampel yang di sintesis dengan pelelehan 1010°C selama 6 menit, penurunan $35^{\circ}\text{C}/\text{jam}$ dan pemanasan 980°C selama (a) 10 jam dan (b) 20 jam

Tabel 1 Distribusi kandungan atomik pada beberapa titik butiran

Elemen-elemen Penyusun						Perbandingan Elemen (Bi,Pb) : Sr : (Y,Ca) : Cu
Bi	Pb	Sr	Y	Ca	Cu	
0.28	0.46	2.31	0.70	0.44	1.80	0.74 : 2.31 : 1.14 : 1.80
0.26	0.48	2.33	0.75	0.43	1.75	0.74 : 2.33 : 1.18 : 1.75
0.23	0.55	2.39	0.75	0.45	1.63	0.78 : 2.39 : 1.20 : 1.63
0.31	0.29	2.47	0.38	0.61	1.94	0.60 : 2.47 : 0.99 : 1.94
0.26	0.48	2.32	0.73	0.43	1.78	0.74 : 2.32 : 1.16 : 1.78

4. KESIMPULAN

1. Dengan menggunakan metode pelelehan, fase Bi-1212 dapat terbentuk dengan sangat baik : fraksi volumenya mencapai 91,23 % dan menunjukkan adanya tingkat keterarahan kristal yang sangat baik dengan arah normal pada sumbu-c, tegak-lurus terhadap bidang permukaan sampel.
2. Sampel belum menunjukkan adanya T_{c0} , belum superkonduktif pada suhu di atas 77 K. Sampel terdiri atas butiran yang berbetuk seperti plat dengan ukuran masih dalam orde mikromter. Perbandingan elemen-elemen penyusun butiran Bi:Pb:Sr:Y:Ca:Cu telah mendekati komposisi fase Bi-1212

DAFTAR PUSTAKA

- Aihara, K., Doi, T., Soeta, A., Takeuchi, S., Yuasa, Y., Seido, M., Kamo, T., Matsuda, S., 1992, Flux pinning in Tl-(1223) superconductor, *Cryogenics*, **32**, 936 - 940.
- Bauer, A., Zoller, P., Glaser, J., Ehmann, A., Wischert, W., Kemmler-Sack, S., 1996, Material proceeing of Ca/Y substituted single (Bi,Pb) O-layered 1212, *Physica C* **256**, 177 - 182.
- Ehmann, A., Kemmler - Sack, S., Losch, S., Schlichenmaier, M., Wischert, W., Zoller, P., Nissel, T., Huebener, R.P., 1992, New Family of Superconducting Copper oxides Bi cuprates of type 1212, *Physica C*, **198**, 1 - 6.
- Ehmann, A., Glaser, J., Kemmler-Sack, S., Losch, S., Rentschler, T., Wischert, W., Zoller, P., Kessler, P., and Lichte, H., 1993, Superconductivity and substitution of Bi-1212, *Physica C* **215**, 83 - 91.
- Ehmann, A., Fries, T., Kemmler-Sack, S., Losch, S., Paulus, W., Schultz, C., Wischert, W., Zoller, P., 1993, Bi cuprates of type Bi-1212 – a new family of supercoductors in the Bi series, *Journal of Alloys and Compound*, **195**, 57 - 60.
- Glaser, J., Ehmann, A., Seling, B., Losch, S., Zoller, P., Wischert, W., Kemmler-Sack, S., Linhart, J., Reimer, W., 1997, Substitution and Magnetic Properties of Bi-1212, *Physica C* **226**, 91- 100
- Kim, D. H., Gray, K. E., Kampwirth, R. T., Smith, J. C., 1991, Efect of Cu-O layer spacing on the magnetic field induced resistive broadening of high temperature superconductors, *Physica C*, **177**, 431-437.
- Kambe, S., Akao, T., Ohshima, S., Okuyama, S., 1995, Preparation and

- Physical properties of superconductor $[\text{Bi}_{1-x}\text{Mo}_x]_{0.33}\text{Cu}_{0.67}\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$, *Physica C*, **255**, 151 - 156.
- Maeda, T., Sakuyama, K., Izumi, F., Yamauchi, H., Asano, H., Tanaka, S., 1991, Structure changes accompanying oxygen incorporation in $(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_{7+d}$, *Physica C*, **175**, 393 - 400.
- Majewski, P., 2000, Materials Aspects of the High-Temperature Superconductors in Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO System, *J. Mat. Res.* **15**(4), 854 – 870
- Marvin, U., Herrera, Roland V. S., 2002, Synthesis of Pb-doped Bi-2223 from Pb-doped Bi-2212, Ca_2CuO_3 , and CuO Above the Glass Transition Temperature of Bi-2212, *Science Diliman*, **14**, 51 - 58
- Sumadiyasa, M., 1997, Sintesis Dan Karakterisasi Superkonduktor Sistem BSCCO : Fase 1212, *Thesis*, Departemen Fisika Institut Teknologi Bandung, Bandung .
- Sumadiyasa, M., 2001, Synthesis BPSCCO Superconductors of (Bi,Pb) - 1212 Phase by Argon Gas as Post - treatment, *Buletin Fisika FMIPA UNUD* ISSN : 1411-4690, **2**, 1 - 9
- Schneider, D., Kobel, S., and Gauckler, 2000, Powder Synthesis of (Bi, Pb)-1212 Superconductors, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 13, 1476 -1486
- Tagaki, H., Uchida, S., Iwabuchi, H., Effect of Oxygen Nonstoichiometry on the Transport Properties of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$, 1988, *Superconducting Materials*, 6 - 10
- Xie, M., Zhang, L. W., Chen, T. G., Li, X. T., Cai, J., 1993, Formation and decomposition of a Ca_2PbO_4 modified phase in the $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ compound, *Physica C*, **206**, 251 - 256.
- Yoo, S. I., Sakai, N., Takaichi, H., Murakami, M., 1994, Melt Processing for Obtained $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductors with High T_c and Large J_c , *Appl. Phys. Lett.* **65**, 633 – 635
- Yamashita, M., 1987, Resistivity Corection Factor for Four-Probe Method on Circular Semiconductor I, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1150 - 1154.
- Zoller, P., Glaser, J., Ehmann, A., Wischert, W., Kemmler-Sack, S., 1994, Crystal structure and superconductivity of Bi cuprates of type 1212 and 0212, *Physica C*, **235 - 240**, 955 - 956.
- Zoller, P., Glaser, J., Ehmann, A., Wischert, W., Kemmler-Sack, S., Nissel, T., Hueber, R.P., 1995, Superconductivity and processing of single Bi-O layered cuprate in the (Bi,Pb)-Sr-(Ca,Y)-Cu-O system, *Zeitschrift Fur Physik. B*, 505-509.
- Zheng, D. N., Johnson, J.D., Jones, A. R., Campbell, A. M., Liang, W. Y., 1995, Magnetic and transport measurements of Tl-1223 superconductors, *J. App. Phys.*, **77**, 5287 – 52.