

Refinement Struktur Kristal Superkonduktor BSCCO-2212 dengan Substitusi Pb

Dwi Teguh Rahardjo^{1*}

¹ Program Studi Pendidikan Fisika, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Sebelas Maret
 Jalan Ir. Sutami No. 36A, Jebres, Surakarta, Jawa Tengah, Telp/Fax (0271) 648939

*Corresponding author e-mail: teguhra@yahoo.com

Info Artikel

Riwayat Artikel :

Diterima 27 Desember 2020

Disetujui 2 April 2022

Diterbitkan 28 Mei 2022

Kata Kunci:

BSCCO-2212;
 Least Square;
 Refinement;
 Rietveld method.

ABSTRAK

Analisis refinement struktur kristal telah dilakukan pada data XRD superkonduktor BSCCO-2212 yang disubstitusi Pb. Superkonduktor fase BSCCO-2212 disintering pada suhu 8200C dan dikalsinasi pada suhu 8000C. Waktu sintering sampel divariasasi pada 0, 12, 24, 36, dan 48 jam. Pembentukan bahan superkonduktor BSCCO-2212 dimulai dari komposisi awal stoikiometri melalui metode reaksi padatan. Analisis refinement data XRD dilakukan melalui analisis Rietveld dengan metode Least Square yang data model awal dicocokkan dengan data dari XRD. Hasil analisis profil XRD oleh software Celref menunjukkan bahwa terdapat kecenderungan peningkatan fraksi volume BSCCO-2212 dan impuritas bersamaan dengan waktu sintering yang lebih lama. Hasil analisis refinement pada faktor reliabilitas melalui software Fullprof menunjukkan ada kecenderungan penurunan faktor reliabilitas profil. Residu profil terendah adalah $R_p = 23\%$, $R_{wp} = 20,3\%$, dan $\chi^2 = 23,5\%$ tanpa refinement isotropik suhu. Dari analisis refinement struktur kristal juga menunjukkan bahwa struktur kristal BSCCO-2212 adalah orthorombik dengan grup ruang Fmmm.



© 2022 The Authors

This is an open access article under the CC BY license

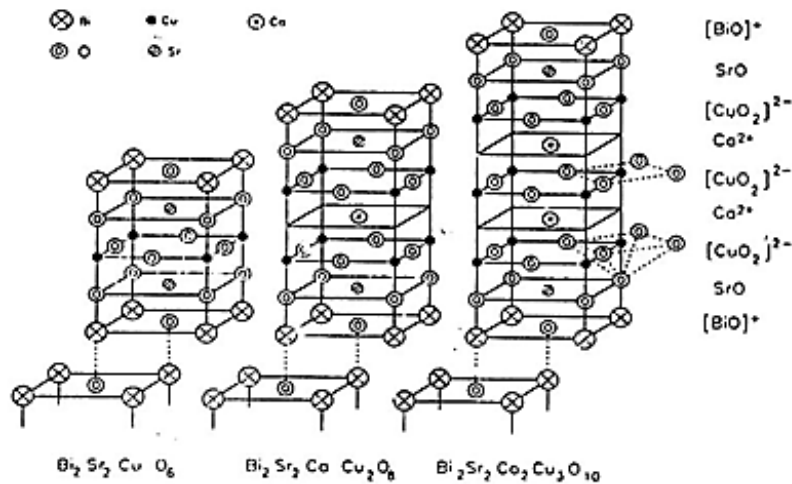
PENDAHULUAN

Sebuah kristal terdiri dari atom-atom yang tersusun dalam suatu pola yang berulang secara periodik dalam tiga dimensi dalam bentuk yang khas. Sistem superkonduktor T_c tinggi pada umumnya merupakan senyawa multi komponen yang memiliki sejumlah fase struktur yang berbeda dan memiliki struktur kristal yang rumit. Sistem BSCCO-2212 juga merupakan senyawa multi komponen 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.

Superkonduktor sistem Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) dikenal terdapat tiga fase superkonduktor masing-masing berkaitan dengan komposisi yang

dinyatakan dengan rumus $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_n\text{O}_y$ 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 1.

Substitusi unsur Pb (Timbal) dimaksudkan untuk membuat bahan superkonduktor BSCCO lebih stabil terhadap lingkungan. Substitusi Pb juga dapat menurunkan suhu kalsinasi dan sintering bahan superkonduktor. Sifat fisik superkonduktor yang berlapis - lapis dapat menyebabkan bahan superkonduktor sistem BSCCO mudah patah dan sangat rapuh, karenanya sulit untuk diterapkan pada pembuatan kabel aliran listrik. Suhu transisi atau suhu kritis bahan superkonduktor dan sifat fisiknya berkaitan erat dengan struktur kristal bahan yang bersangkutan.



Gambar 1. Struktur Superkonduktor Sistem Bi (BSCCO)

Analisis pola difraksi XRD dapat mengungkap struktur kristal suatu bahan superkonduktor dan menghasilkan informasi rinci mengenai: jumlah fase dan kristalinitas fase dalam sampel, ukuran (parameter kisi) dan bentuk sel satuan kristal masing-masing fase, grup ruang (simetri penyusunan atom-atom), serta posisi atom-atom dalam sel satuan. Analisis pola difraksi XRD dapat menggunakan analisis Rietveld pada refinement struktur kristal dengan metode least square (McCusker, dkk :1999). Analisis pola difraksi XRD dapat menghasilkan informasi rinci mengenai: jumlah fase dan kristalinitas fase dalam sampel, ukuran (parameter kisi) dan bentuk sel satuan kristal masing-masing fase, grup ruang (simetri penyusunan atom-atom), serta posisi atom-atom dalam sel satuan. Untuk maksud tersebut dapat digunakan analisis Rietveld dengan bantuan program Celref dan Fullprof.

Data awal dari hasil pengukuran XRD yang bisa dilihat secara langsung yaitu sudut 2θ , intensitas, dan *background*. Dengan bantuan program Celref, data awal tersebut dapat memberikan informasi parameter kisi, grup ruang, dan hkl puncak-puncak intensitas data awal. Untuk penghalusan/penyempurnaan parameter kisi tersebut, digunakan program refinement Fullprof yang juga akan mengekstraksi data XRD dan memberikan informasi lebih lanjut tentang jumlah fase yang ada di sampel, grup ruang, parameter kisi, posisi atom-atom dalam sel satuan, termal isotropik, okupansi, dan bentuk puncak.

Intensitas terdifraksi oleh specimen serbuk fase tunggal dalam difraktometer dinyatakan sebagai berikut,

$$I_{\phi,h} = |F|^2 \cdot m \cdot B \cdot A \cdot T \cdot P \cdot Lp \quad [1]$$

dimana I_p = intensitas terintegrasi, B = faktor temperatur, F = faktor struktur, m = multiplisitas, A= fungsi asimetri, T = faktor tranmisi, P = preferred orientasi, dan Lp = faktor Lorentz-polarisasi.

Sedangkan profil dapat dimodelkan dengan menggunakan intensitas kalkulasi (y_{ci}) yang merupakan intensitas refleksi Bragg ditambah intensitas background yaitu

$$y_{ci} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h I_{\phi,h} \Omega(T_i - T_{\phi,h}) + y_{bi} \quad [2]$$

dengan

$$T_i = T_{init} + (i - 1) \text{ step} \quad [3]$$

dimana S_{ϕ} = faktor skala fase ϕ , dan Ω = fungsi profil refleksi.

a. Fungsi profil (bentuk puncak)

Ada beberapa model bentuk puncak yaitu diantaranya

$$\text{Gaussian } \Omega_0(x) = a_G e^{-b_G x^2} \quad [4]$$

$$a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} ; b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2}$$

$$H = FWHM ; \text{ dan } x = (T - T_h)$$

$$\text{Lorentzian } \Omega_1(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2} \quad [5]$$

$$a_L = \frac{2}{\pi H} ; b_L = \frac{4}{H^2}$$

$$\text{PseudoVoigt } \Omega_3(x) = \eta L'(x) + (1 - \eta) L(x) [6]$$

b. Preferred Orientation

Fungsi eksponensial

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) e^{(G_1 \alpha h^2)} \quad [7]$$

Fungsi Modified March

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \left((G_1 \cos \alpha_h)^2 + \frac{\sin^2 \alpha_h}{G_1} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad [8]$$

c. Faktor Lorentz-Polarisasi

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad [9]$$

d. Faktor temperatur

$$B = e^{-2\pi \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \quad [10]$$

dengan

$$T = 8\pi^2 \langle U \rangle^2$$

e. Faktor Struktur

$$F_{hkl} = \sum_n N_n f_n e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)} \quad [11]$$

dengan N_n = faktor okupasi

Untuk optimasi model struktur yang dibuat terhadap data observasi di mana input model struktur awal dibentuk model struktur kalkulasi, diperlukan refinemet dengan metode least square.

$$R = \sum_n w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad [12]$$

Model dianggap optimum jika jumlah kuadrat selisih antara pola observasi dan pola kalkulasi adalah minimum. Di mana y_{io} adalah intensitas step observasi, y_{ic} adalah intensitas step kalkulasi dan w_i adalah bobot statistik yang ditandakan ke masing-masing observasi. Faktor-faktor reabilitas digunakan untuk ukuran tahap kesuksesan atau kegagalan dari suatu proses refinement.

$$R_p = \frac{\sum |y_o - y_c|}{\sum y_o} \quad [13]$$

R_p yaitu reliabilitas profile

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w (y_o - y_c)^2}{\sum w y_o^2} \right]^{1/2} \quad [14]$$

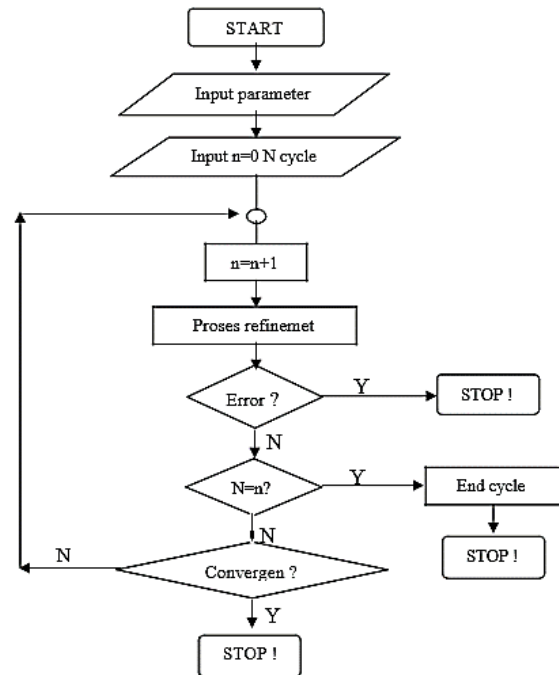
R_{wp} yaitu reliabilitas bobot profile

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w y_o^2} \right]^{1/2} \quad [15]$$

R_{exp} yaitu reliabilitas ekspektasi

METODE

Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium program P.Fisika Jurusan PMIPA FKIP UNS pada bulan Juni–Juli 2010. Penelitian ini menggunakan metode eksperimen, dimana untuk analisis struktur kristal BSCCO-2212 digunakan refinement data XRD dengan waktu sintering yang berbeda. Analisis refinement struktur kristal digunakan metode refinement Rietveld dengan bantuan software Fullprof dan Celref. Pada analisis refinement, data model awal akan dicocokkan dengan data dari XRD, di mana semakin cocok data tersebut, maka semakin kecil residu profil hasil refinement.



Gambar 2. Diagram Alur Proses Analisis Refinement Software Fullprof

Tabel 1. Sampel Diberi Perlakuan Lama Waktu Sintering yang Berbeda-beda

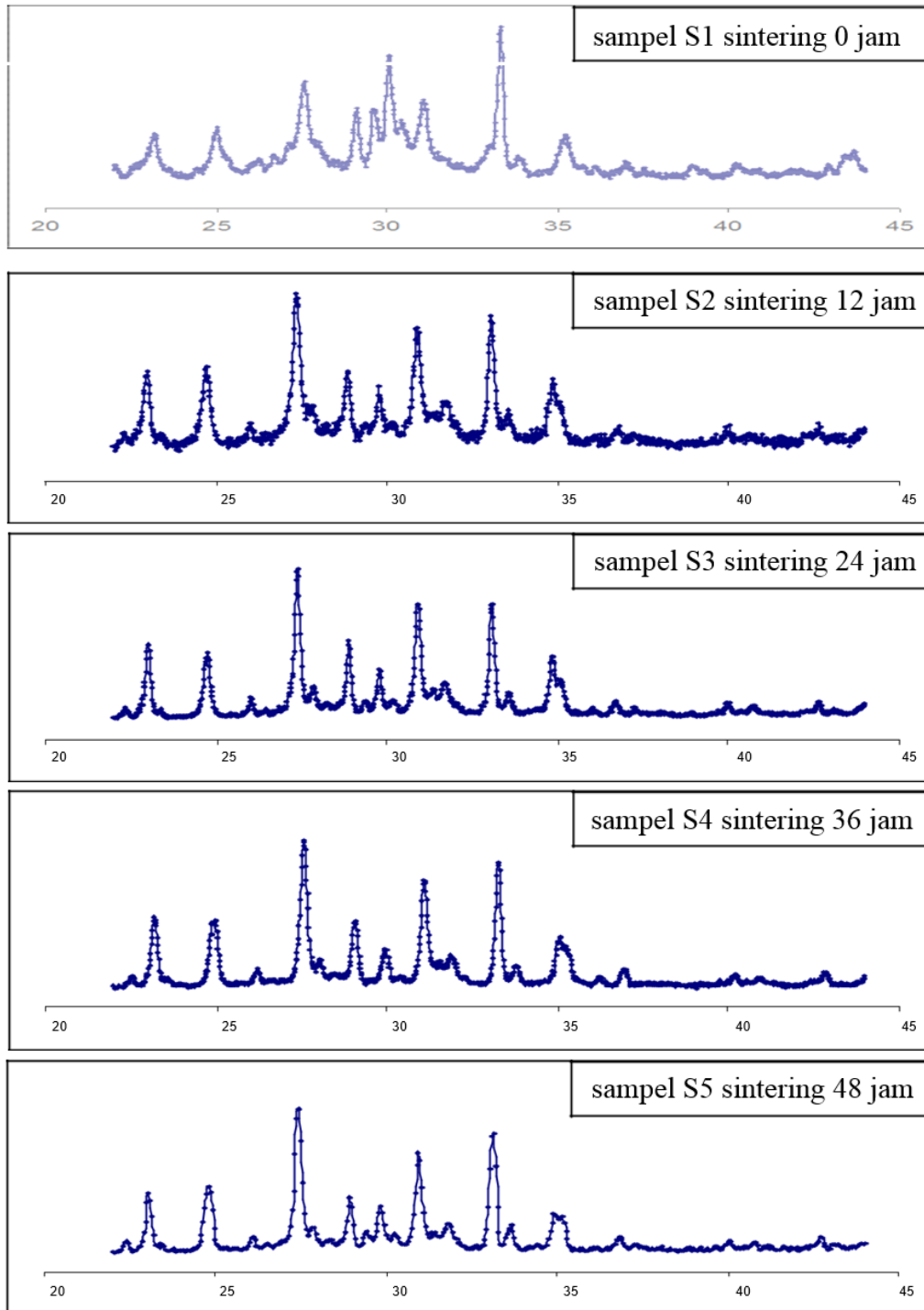
Sampel	Molaritas senyawa awal	Suhu sintering	Waktu sintering
S1	Bi _{1,6} Pb _{0,4} Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O _{7,8}	820°C	0 jam
S2	Bi _{1,6} Pb _{0,4} Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O _{7,8}	820°C	12 jam
S3	Bi _{1,6} Pb _{0,4} Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O _{7,8}	820°C	24 jam
S4	Bi _{1,6} Pb _{0,4} Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O _{7,8}	820°C	36 jam
S5	Bi _{1,6} Pb _{0,4} Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O _{7,8}	820°C	48 jam

HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Hasil

Pengukuran pola difraksi sinar-X pada tiap-tiap sampel Bi-2212 digunakan difraktometer

Shimadzu type 6000XRD dengan spesifikasi sinar-X $K\alpha$ dari Cu, tegangan 40 kV, arus 30mA, divergensi slit 10, receiving slit 0,30, scattering slit 10 serta tipe scan continuous.



Gambar 3. Pola difraksi sinar – X hasil scanning difraktometer

3.2. Analisis Data

Tabel 2. Fraksi volum Bi-2212 dan Impuritas

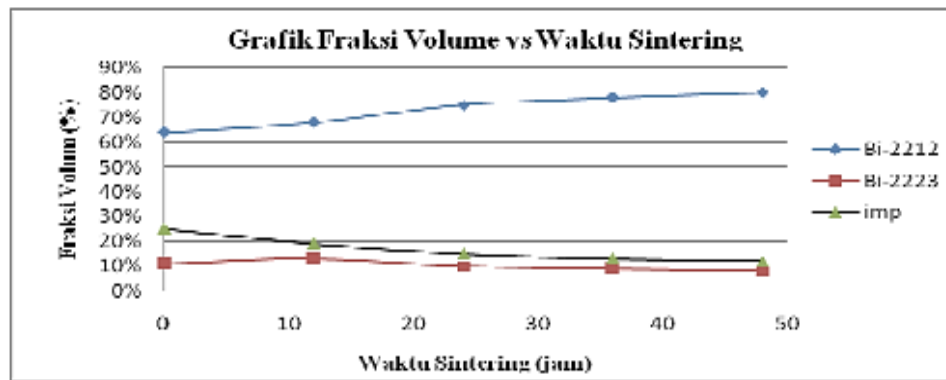
	Waktu Sintering (jam)	Bi-2212 (%)	Bi-2223 (%)	Impuritas (%)
Sample S1	0	64	11	25
Sample S2	12	68	13	19
Sample S3	24	75	10	15
Sample S4	36	78	9	13
Sample S5	48	80	8	12

Tabel 3. Parameter Kisi Sampel dari Hasil Refinement Struktur Kristal

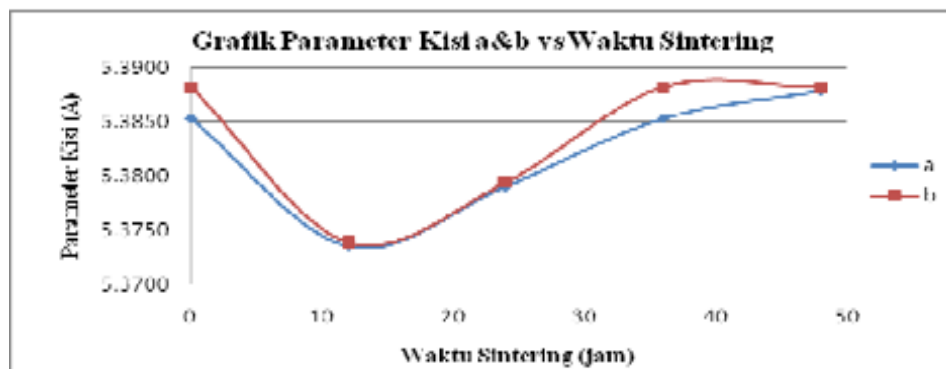
	Waktu Sintering (jam)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Sample S1	0	5,385330	5,388237	30,758562
Sample S2	12	5,373465	5,373823	30,635239
Sample S3	24	5,379032	5,379391	30,653206
Sample S4	36	5,385330	5,388237	30,709913
Sample S5	48	5,387876	5,388237	30,711378

Tabel 4. Reliabilitas Sampel dari Hasil Refinement Struktur Kristal

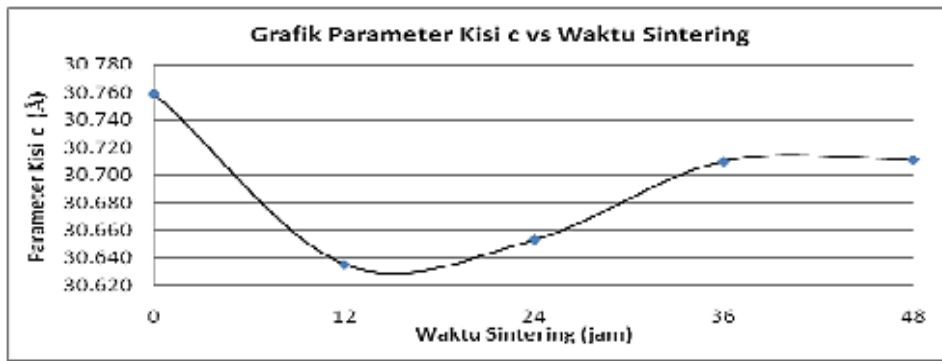
	Waktu Sintering (jam)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
Sample S1	0	42,9	37,6	10,2	13,6
Sample S2	12	36,7	31,4	16,2	3,77
Sample S3	24	36,3	30,7	8,83	12,1
Sample S4	36	28,9	25,7	7,20	12,0
Sample S5	48	23,0	20,3	6,66	9,33



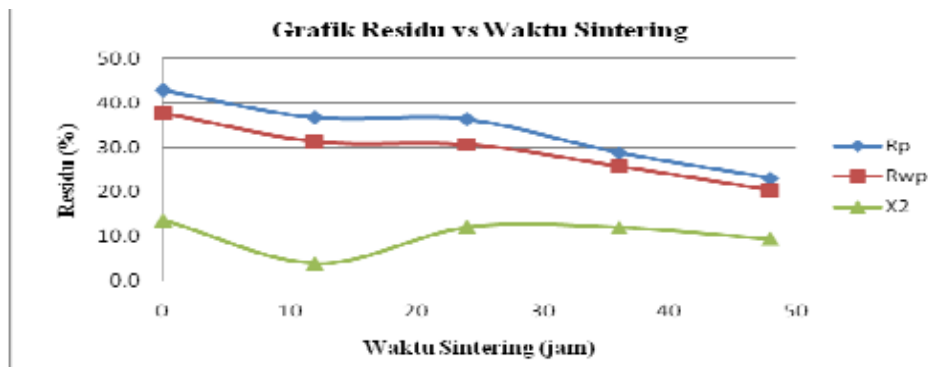
Gambar 4. Grafik Fraksi Volum terhadap Lama Waktu Sintering



Gambar 5. Grafik Parameter Kisi a & b terhadap Lama Waktu Sintering



Gambar 6. Grafik Parameter Kisi c terhadap Lama Waktu Sintering



Gambar 7. Grafik Residu terhadap Lama Waktu Sintering

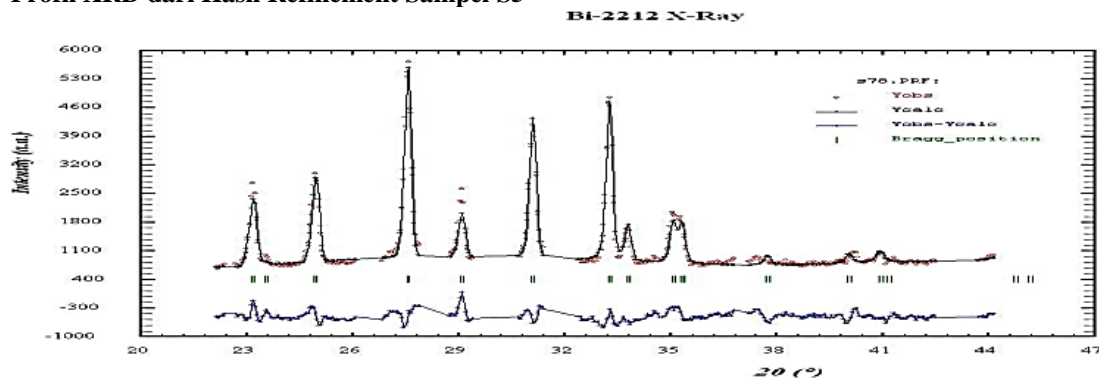
Posisi atom-atom struktur kristal hasil refinement Bi – 2212 Sampel S5

Grup Ruang : F m m m struktur kristal : Orthorombik

Tabel 5. Posisi atom – atom

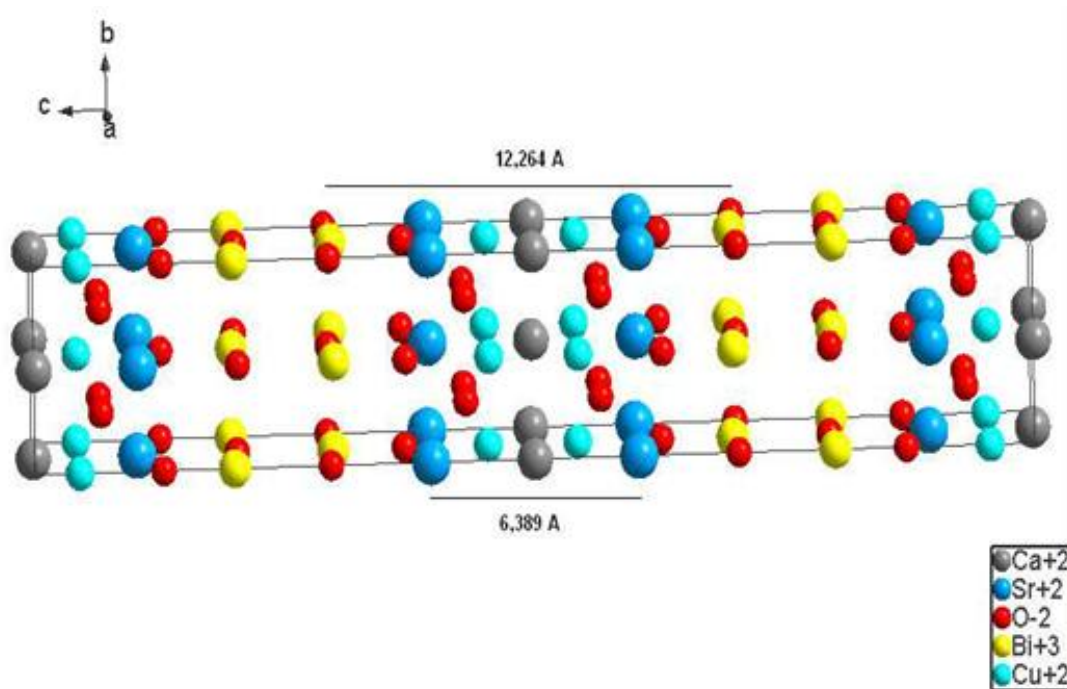
Atom	Wyc	x	y	z	Biso	Occ
Ca	4b	0.00000	0.00000	0.50000	0.00000	0.31971
Sr	8i	0.00000	0.00000	0.39598	0.00000	0.22202
O3	8i	0.00000	0.00000	0.29610	0.00000	0.44139
Bi	8i	0.00000	0.00000	0.19967	0.00000	0.31066
O2	8i	0.00000	0.00000	0.12850	0.00000	0.00977
Cu	8i	0.00000	0.00000	0.04475	0.00000	0.32141
O1	16j	0.25000	0.25000	0.04747	0.00000	1.13647

Profil XRD dari Hasil Refinement Sampel S5



Gambar 8. Hasil refinement sampel S5

Model Struktur Kristal dari Hasil Refinement Sampel S5



Gambar 9. Model Struktur Kristal dari Hasil Refinement Sampel S5

3.3. Pembahasan

Pada pembentukan superkonduktor BSCCO-2212 umumnya terdapat fraksi impuritas sebagai hasil reaksi padatan yang tidak terbentuk secara merata dan sempurna, kecuali pembentukan kristal tunggal BSCCO-2212 yang dapat murni tanpa impuritas. Hasil perhitungan fraksi volume pada sampel BSCCO-2212 (Gambar.4) menunjukkan peningkatan fraksi volume BSCCO-2212 bersamaan bertambahnya lama waktu sintering. Sedangkan fraksi volume impuritas mengalami penurunan bersamaan bertambahnya lama waktu sintering. Nilai parameter kisi a, b, dan c (Gambar.5 & 6) sempat mengalami pengurangan nilai terendah pada lama waktu sintering 12 jam dan mendekati stabil pada lama waktu sintering 48 jam.

Hasil analisis refinement menggunakan program Fullprof menunjukkan Residu Profil dan Residu Berat Profil mengalami penurunan terhadap lama waktu sintering (Gambar.7) yang artinya semakin banyak kesesuaian antara bentuk kurva data XRD dengan kurva hasil kalkulasi lewat refinement. Sedangkan Residu Chi Square sempat mengalami penurunan pada lama waktu sintering 12 jam. Jarak antar resevoir muatan pada sampel BSCCO-2212 memiliki nilai terendah pada lama waktu sintering 12 jam dan bernilai tetap pada 48 jam. Jarak antar atom Bi struktur kristal BSCCO-2212 memiliki nilai

tertinggi pada lama waktu sintering 12 jam dan bernilai tetap pada 48 jam.

Sampel superkonduktor BSCCO-2212 mempunyai struktur kristal orthorombik yang dapat diketahui dari kesesuaian data eksperimen dan data hasil kalkulasi dengan grup ruang Fmmm pada file pcr Fullprof. Di samping itu, semakin lama waktu sintering pada bahan superkonduktor BSCCO-2212 semakin banyak fraksi volume BSCCO-2212 yang terbentuk sehingga meningkatkan kesesuaian antara profil data XRD hasil eksperimen dengan profil kalkulasi hasil refinement yang ditunjukkan dengan semakin berkurangnya nilai residu Rp dan R_{wp} .

KESIMPULAN

Dari data XRD dan hasil analisis refinement yang telah dilakukan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut : (1) Bahan superkonduktor BSCCO-2212 mempunyai struktur kristal orthorombik yang dapat diketahui dari kesesuaian data eksperimen dan data hasil kalkulasi dengan grup ruang Fmmm pada file pcr Fullprof; (2) Semakin lama waktu sintering pada bahan superkonduktor BSCCO-2212 semakin besar fraksi volume BSCCO-2212 dan dapat meningkatkan kesesuaian antara profil data XRD dengan profil hasil kalkulasi yang

ditunjukkan dengan semakin berkurangnya nilai residu Rp serta Rwp dengan nilai terendah 23% serta 20,3%

Saran pada alat percobaan Hukum II Newton menggunakan sensor cahaya photodiode dalam penggunaannya lebih baik digunakan pada tempat yang redup (tidak terdapat banyak cahaya) karena cara kerja alat percobaan ini dengan membandingkan intensitas cahaya yang diterima oleh sensor photodiode. Jika mendapatkan banyak cahaya alat percobaan ini tidak akan bekerja secara maksimal dan sebaiknya peneliti melakukan percobaan ditempat yang tinggi sehingga trolley bisa berjalan hingga mencapai ujung lintasan. Lebih diperhatikan lagi saat melepaskan trolley, sehingga hasil waktu, kecepatan dan percepatannya lebih akurat.

system $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - \text{CaCuO}_2$ between 825°C and 1100°C ", *Physica C*, 201 : 27 – 42.

Daftar Pustaka

- Cullity, B.D. (1978). *Element of x-ray diffraction 2nd edition*. London : Addison-Wesley,.
- Cyrot, M. & Pavuna, D. *Introduction to superconductivity and high- T_c materials*. London : World Scientific.
- Hahn, T. (1983). *International tables for crystallography, volume a*. London : D. Reidel Publishing.
- Huashan Liu, Libin Liu, Hao Yu, Yuelan Zhang, Zhanpeng Jin. (1999). Optimizatian of the composition for synthesizing the high- T_c phase in $\text{Bi}(\text{Pb})\text{SrCaCuO}$ system. *Journal of Materials Science* 34 : 4329-4332.
- Kisi, E.H. (1994). Rietveld analysis of powder diffraction patterns. *Journal of Materials Forum* 18 : 135-153.
- McCusker, L.B., Von Dreele, R.B., Cox, D.e., Louër, D., Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography* 32 : 36-50.
- Ming Xu, Polonka, J., Goldman, A.I, Finnemore, D.K. (1993). *Investigations of crystalline phase in the melting of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$* ", *applied superconductivity Vol I No.1/2*, pp. 53-60, London : Pergamon Press Ltd.
- Rodriguez, J., Carvajal (1997). *Introduction to the program fullprof manual book*. London : Saclay.
- Stout, G.H., Jensen, L.H. (1968). *X-ray structure determination", a practical guide*. London : The Macmillan Company.
- Strobel, P., Toledano, J.C., Morin, D., Schneck, J., Vaquier, G., Monnereau, O., Primot, J., dan Fournier, T., (1992). Phase diagram of the