

## Studi Pembentukan Superkonduktor $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ Melalui Proses Elektrokimia

Rahmat Hidayat<sup>1,2,\*</sup>, Darminto<sup>3</sup>, M.O. Tjia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorium Fisika Material Organik Terkonjugasi dan Superkonduktor (FISMOTS),  
Departemen Fisika ITB, Jl. Ganesa 10, Bandung 40132

<sup>2</sup>Jurusan Ilmu dan Teknik Material ITB, Jl. Ganesa 10, Bandung 40132

<sup>3</sup>Jurusan Fisika FMIPA ITS, Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

E-mail : Rahmat\_Hidayat@app.co.id

### Abstrak

Telah dibuat film superkonduktor  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  melalui proses elektrokimia potensiostat yang dilengkapi dengan proses aniling. Karakterisasi yang dilakukan meliputi pengukuran kurva resistivitas-suhu untuk menentukan suhu kritis bahan, serta karakterisasi struktur yang dilakukan dengan pengukuran difraksi sinar-X, dan pengamatan pola Scanning Electron Microscopy (SEM). Pengukuran kurva transisi resistif menunjukkan suhu kritis  $T_c^0$  yang bervariasi antara 10K dan 11K dan  $T_c^{on}$  yang berkisar antara 13K dan 18K, bergantung pada tegangan elektroda yang digunakan dalam proses sintesis.  $T_c^0$  tertinggi 11K dicapai pada sampel hasil sintesis dengan tegangan 0,65 V. Hasil analisis data lebih jauh menunjukkan adanya kemungkinan untuk meningkatkan kualitas sampel dengan tegangan sintesis lebih tinggi dan proses anil yang lebih tepat.

**Kata kunci:** Superkonduktor, BaKBiO, Elektrokimia, Potensiostat, tegangan

### Abstract

Superconducting films of  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  have been synthesized by means of potentiostatic electrochemical method incorporating a post annealing process. The critical temperature was determined from resistivity characterization, while structural characterization was carried out by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements. The resistive transition curves show that  $T_c^0$  varies between 10K and 11K and  $T_c^{on}$  varies between 13K and 18K depending on the electrode voltage used in the synthesis process. The highest  $T_c^0$  of 11K was attained in the sample prepared with electrode voltage of 0,65 V. Further analysis of the data reveals that higher quality sample may result from the synthesis by employing higher electrode voltage and more appropriate annealing process.

**Keywords:** Superconductor, BaKBiO, Electrochemical, potentiostatic, voltage

### 1. Pendahuluan

Berbeda dari hampir semua sistem superkonduktor  $T_c$  tinggi (SKST) yang memiliki lapisan senyawa oksida tembaga (kuprat) dalam struktur kristalnya, senyawa  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  dengan komposisi  $x \cong 0,4$  dapat mencapai  $T_c$  setinggi 32 K walaupun tidak memiliki lapisan kuprat dalam kristalnya, sebagaimana dilaporkan dalam tahun 1988<sup>1,2</sup>. Di pihak lain, superkonduktor  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  memiliki struktur perovskite<sup>3</sup> yang juga merupakan ciri struktur pokok dari SKST. Sistem ini memiliki rapat arus kritik sebesar  $2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> dengan  $H_{c1} = 0,0045$  T,  $H_{c2} = 14,8$  T, kedalaman penetrasi 1060 Å, dan panjang koherensi 52 Å<sup>1</sup>.

Pembuatan superkonduktor  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  telah dilakukan dengan berbagai cara, di antaranya adalah reaksi padat pada suhu 675°C selama 3 hari seperti yang digunakan

sebelumnya<sup>1</sup>. Dalam cara ini campuran serbuk oksida  $KO_2$ ,  $Bi_2O_3$  dan BaO diletakkan dalam tabung perak yang dialiri gas oksigen selama proses sintering. Karena masalah stabilitas fase dan volatilitas oksida kalium pada suhu tinggi, maka sintesis superkonduktor sistem  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  memerlukan penanganan khusus yang tidak sederhana<sup>4</sup>. Dengan kata lain sintesis  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  secara konvensional melalui oksida-oksida tidak mudah menghasilkan bahan yang memiliki sifat superkonduktivitas. Cara lain yang telah dikembangkan adalah proses elektrokimia dengan lelehan KOH sebagai elektrolit, dan oksida  $Bi_2O_3$  serta BaO atau  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  sebagai bahan pereaksinya<sup>3-12</sup>. Proses elektrokimia ini tetap harus dilakukan dalam aliran gas argon atau gas nitrogen untuk mencegah terjadinya oksidasi pada suhu tinggi.

Dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis superkonduktor sistem  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$

\*) Alamat tetap : Product and Development, Asia Pulp and Paper, Jl. M.H Thamrin No. 51, Jakarta 10350

secara elektrokimia melalui proses potensiostat dengan menambahkan air dan ZnO dalam larutan elektrolit. Metoda serupa dengan menggunakan proses galvanostat telah dilaporkan sebelumnya<sup>6)</sup>. Dengan kehadiran air yang akan melarutkan KOH secara langsung, tidak lagi diperlukan suhu tinggi untuk pelelehan KOH. Kehadiran ZnO dalam lelehan KOH dimaksudkan untuk mempercepat proses pertumbuhan kristal dengan mempermudah reaksi reduksi yang terjadi pada katoda. Proses yang baru diperkenalkan dalam literatur ilmiah internasional ini mempunyai berbagai keuntungan dibandingkan dengan cara konvensional yang memerlukan suhu lebih tinggi dengan peralatan yang lebih khusus. Keberhasilan eksperimen ini akan membuka peluang baru bagi sintesis bahan superkonduktor dengan cara yang relatif mudah dan murah.

## 2. Eksperimen

Sintesis superkonduktor  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  diawali dengan mempersiapkan bahan campuran dalam komposisi berat  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O : Bi_2O_3 : KOH = 1 : 1,2 - 1,5 : 10 - 100$ . Berdasarkan perbandingan tersebut, berat masing-masing bahan dasar yang digunakan dalam eksperimen ini adalah sebagai berikut: 60 g KOH; 4,5 g  $Bi_2O_3$ ; 4 g  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  dan 1,2 g ZnO. Selanjutnya suhu dan waktu dalam proses elektrolisis diambil tetap, sedangkan parameter yang divariasi adalah tegangan elektroda. Proses potensiostat didahului dengan memasukan KOH dan 25 mL air bidest dalam krusibel alumina yang dilanjutkan dengan pemanasan hingga  $210^\circ C$  dan diiringi dengan pengadukan. Setelah tercapai suhu tersebut, bahan-bahan lain berupa  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Bi_2O_3$  dan ZnO dimasukkan kedalam krusibel, dan larutan elektrolit yang terbentuk siap digunakan untuk proses sintesis elektrokimia dalam krusibel dengan konfigurasi elektroda yang diperlihatkan oleh Gambar 1. Proses elektrokimia tersebut dilaksanakan dengan tegangan 0,6; 0,65; 0,70 dan 0,75 V secara terpisah, dan masing-masing proses sintesis berlangsung selama 45 jam.

Film yang terbentuk pada akhir proses sintesis dibersihkan dengan menggunakan air hasil destilasi. Semua film yang diperoleh diberi perlakuan anil pada suhu  $400^\circ C$  selama 24 jam. Karakterisasi  $T_c$  dari hasil tersebut dilakukan dengan pengukuran kurva  $\rho$ -T, dan karakterisasi struktur dilakukan dengan pengukuran difraktometri sinar-X (XRD) dan perekaman foto *scanning electron microscopy* (SEM).

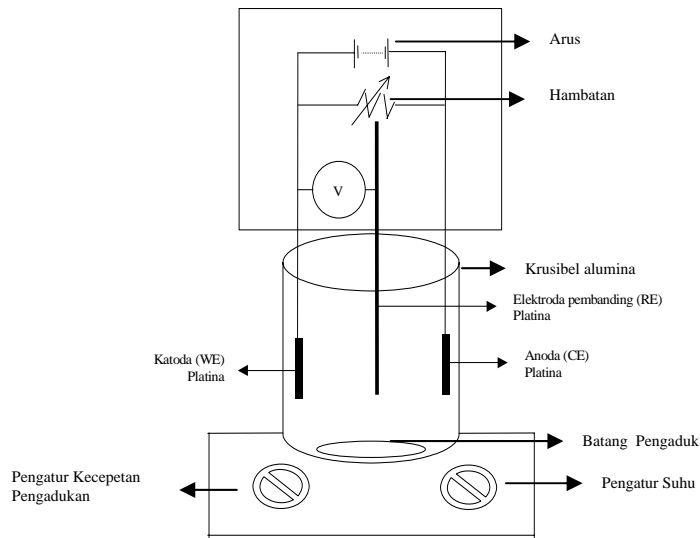
## 3. Hasil dan Pembahasan

Hasil pengukuran  $\rho - T$  pada sampel hasil sintesis dengan tegangan elektroda 0,60 V - 0,75 V diperlihatkan dalam Gambar 2. Dari perangkat kurva ini didapatkan bahwa  $T_c^0$  berkisar antara 10 dan 11 K dan  $T_c^{on}$  bervariasi antara 13 dan 18 K, bergantung pada tegangan sintesis yang digunakan. Hasil pengukuran tersebut dirangkum dalam Tabel 1. Jelas dari tabel ini bahwa  $T_c^0$  dan  $T_c^{on}$  tertinggi dicapai oleh sampel yang dihasilkan dengan tegangan 0,65 V. Perlu diperhatikan bahwa kurva  $\rho(T)$  keempat sampel yang ditampilkan dalam Gambar 2 memperlihatkan ciri yang sama, yaitu bersifat non-metallik pada suhu di atas  $T_c^{on}$  dan bersifat superkonduktor pada suhu di bawah  $T_c^0$ . Perubahan ini paling menonjol pada sampel yang dihasilkan dengan tegangan 0,60 V, dan makin berkurang dengan peningkatan tegangan sintesis. Ini diduga berkaitan dengan peralihan sifat listrik sampel yang mengarah kepada sifat metalik dengan meningkatnya tegangan sintesis. Lebih lanjut, rentang nilai  $T_c$  yang dihasilkan dari eksperimen ini secara umum tampak lebih rendah dibandingkan nilai  $T_c = 16,5 - 27$  K dari sampel yang dilaporkan oleh Zhao, dkk. melalui proses galvanostat<sup>6)</sup>.

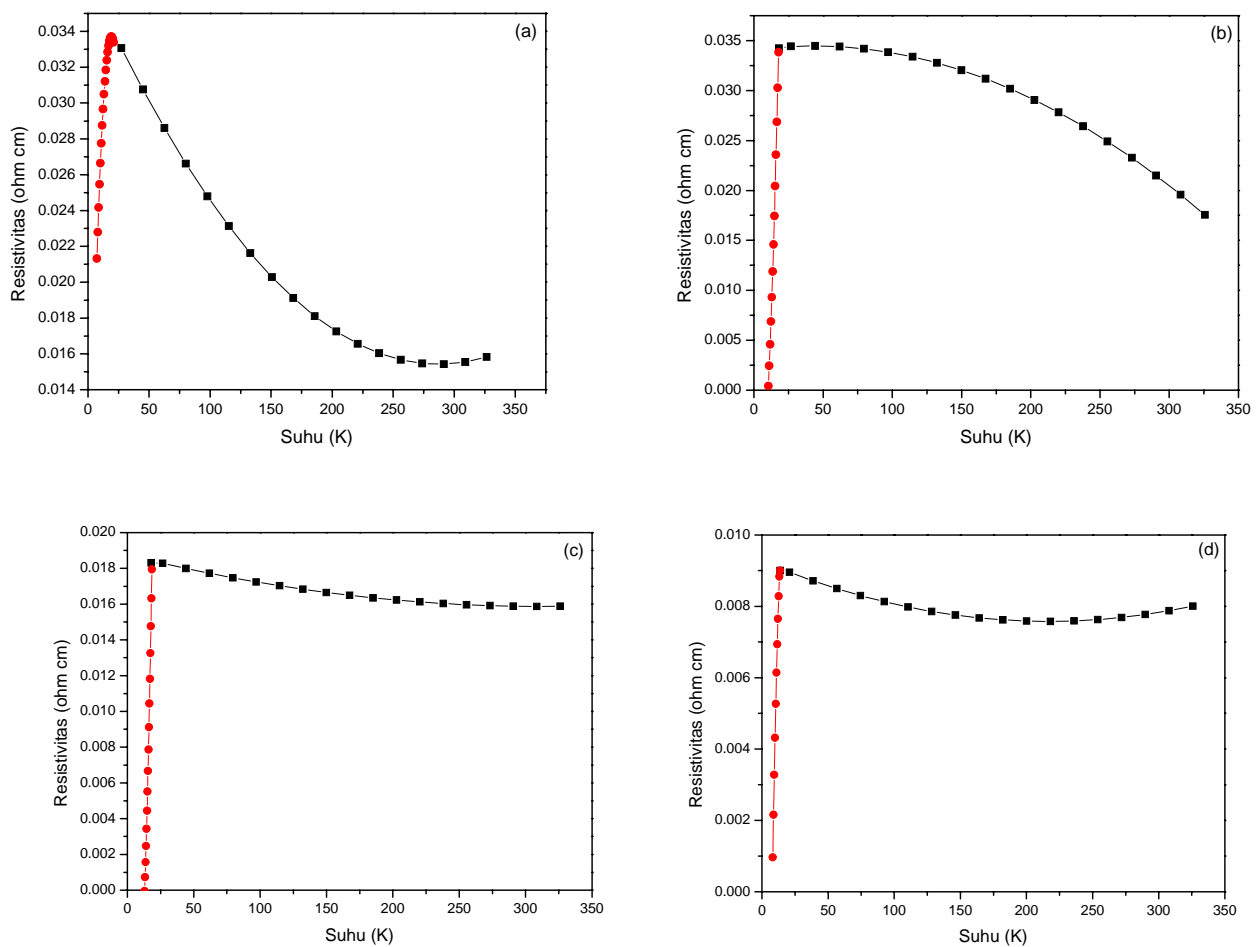
Tabel 1. Hasil pengukuran resistivitas - suhu pada tegangan sintesis yang berbeda

Tegangan (volt)	$T_c$ nol (K)	$T_c$ onset (K)
0,60	tidak tercapai	18
0,65	11	18
0,70	10	17
0,75	tidak tercapai	13

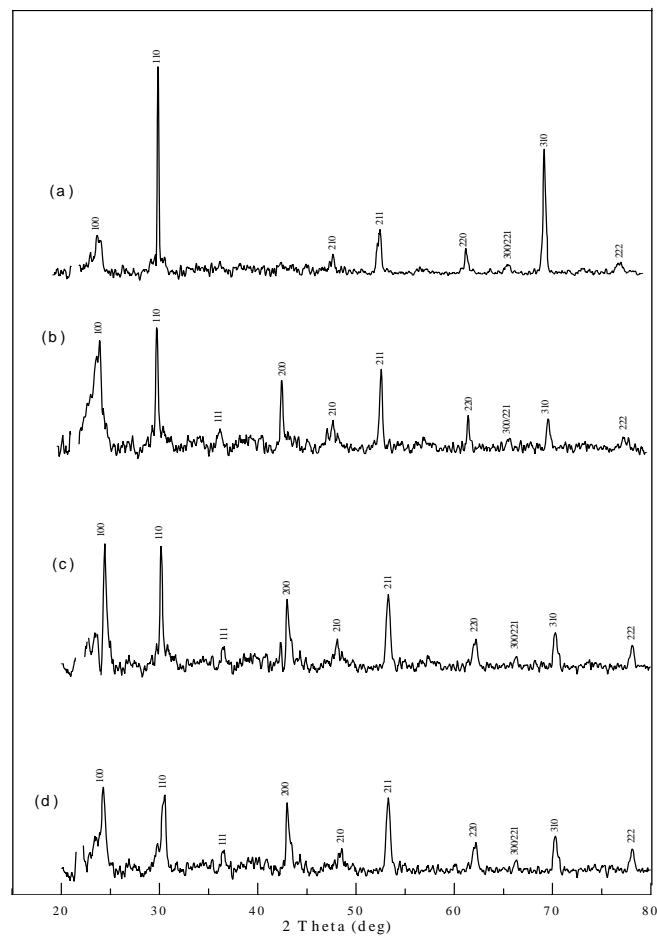
Hasil pengukuran XRD diperlihatkan dalam Gambar 3 untuk masing-masing sampel secara terpisah. Untuk keperluan analisis data tersebut telah dilakukan simulasi pola difraksi XRD superkonduktor  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  menggunakan bantuan program RIETAN dan PDP-11 berdasarkan data mengenai posisi masing-masing atom serta perangkat data lainnya<sup>13)</sup> seperti yang tercantum dalam Tabel 2. Hasil simulasi ini ditunjukkan oleh Gambar 4. Dari gambar ini tampak kehadiran puncak difraksi pada  $2\theta \approx 20,55^\circ; 29,13^\circ; 36,43^\circ; 42,31^\circ; 47,59^\circ; 52,67^\circ; 61,38^\circ; 65,55^\circ; 68,35^\circ; 73,52^\circ$  dan  $77,38^\circ$  dengan ciri paling menonjol yang ditandai intensitas tertinggi pada  $2\theta \approx 29,13^\circ$ .



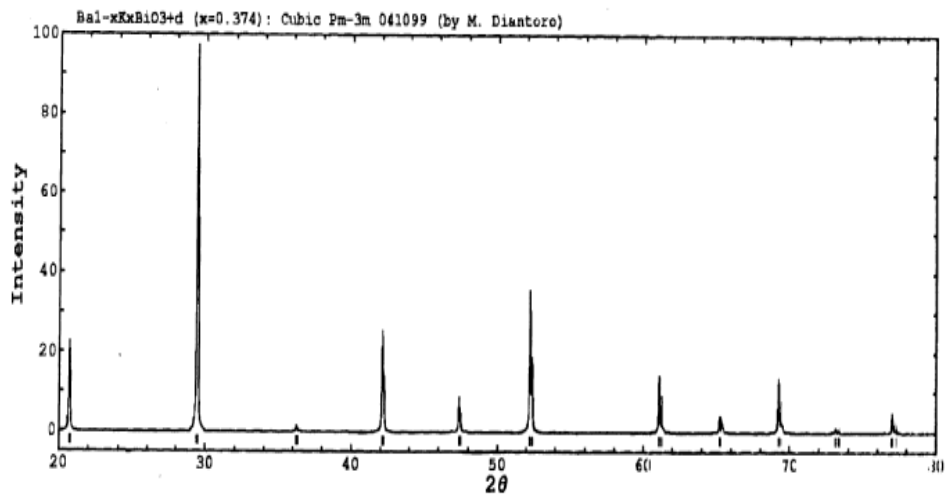
Gambar 1. Konfigurasi elektroda dan rangkaian listrik bagi proses potensiostat



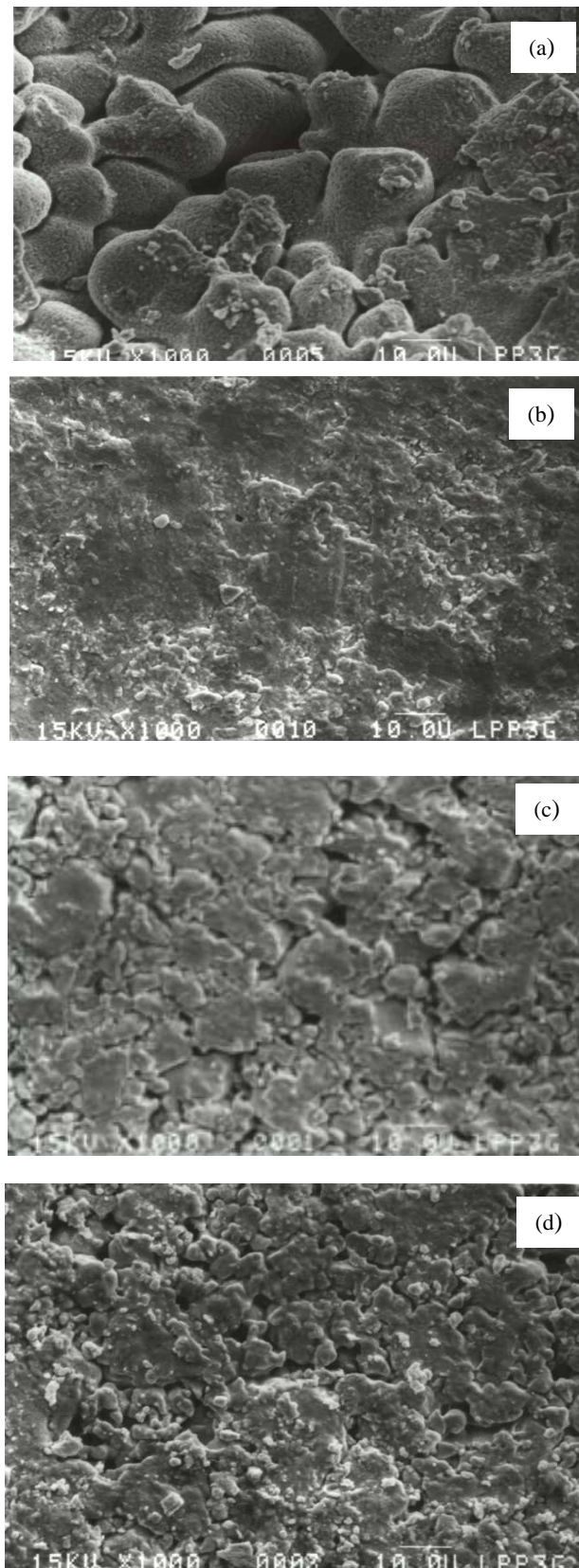
Gambar 2. Kurva hubungan resistivitas terhadap suhu  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  hasil sintesis secara potensiostat pada tegangan elektroda (a) 0,60 V, (b) 0,65 V, (c) 0,70 V, (d) 0,75 V



Gambar 3. Spektrum XRD sampel hasil sintesis dengan tegangan (V):(a) 0,6 V (b) 0,65 V (c) 0,7 V (d) 0,75 V



Gambar 4. Hasil Simulasi Pola difraksi XRD superkonduktor  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  menggunakan Pdp11 dan RIETAN



Gambar 5. Pola SEM dari Sampel  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  yang dihasilkan dengan tegangan elektroda (a) 0,60 V, (b) 0,65 V, (c) 0,70 V, (d) 0,75 V

Tabel 2. Data kristalografi BKBO<sup>8)</sup> yang digunakan dalam simulasi pola difraksi

No	Atom	Posisi	Posisi Sel Satuan			B (Å <sup>2</sup> )	Occupancy
			x	y	z		
1	K	1a	0	0	0	0,81	0,374
2	Ba	1a	0	0	0	0,81	0,626
3	Bi	1b	0,5	0,5	0,5	0,412	1,0
4	O	3c	0,5	0,5	0	1,79	1,0

Perbandingan Gambar 3 dengan Gambar 4 menunjukkan bahwa pada umumnya posisi puncak difraksi sampel yang diukur memperlihatkan pola dasar difraksi yang sesuai dengan hasil simulasi di atas, walaupun berbeda dalam rincian distribusi intensitasnya. Secara khusus dapat disebutkan adanya pelebaran difraksi pada  $2\theta \approx 22^\circ$  dalam Gambar 3 untuk semua sampel. Selain itu intensitas utama pada  $2\theta \approx 29^\circ$  tampak sedikit menurun dengan meningkatnya tegangan sintesis di atas 0,65 V, bersamaan dengan tumbuhnya puncak baru dari bidang difraksi (111) pada  $2\theta \approx 36^\circ$  dan puncak dari bidang difraksi (200) pada  $2\theta \approx 42^\circ$ . Ini berarti bahwa pola difraksi sampel-sampel tersebut makin mendekati pola hasil simulasi untuk tegangan sintesis lebih tinggi. Hasil sekilas terkesan agak bertentangan dengan hasil karakterisasi  $T_c$ , dan memerlukan penjelasan lebih lanjut dalam hubungannya dengan pembahasan hasil perekaman foto SEM.

Dalam Gambar 5 disajikan hasil karakterisasi SEM untuk sampel yang diperoleh dengan berbagai tegangan sintesis. Dari Gambar 5(a) tampak adanya pola butiran yang teratur berbentuk agak bulat dengan ukuran butir sekitar 15  $\mu\text{m}$ , dan pada bagian lain terlihat adanya susunan butir yang berlapis, dengan sisipan "rongga" secara agak merata. Dari Gambar 5(b) terlihat bahwa batas butiran yang tidak jelas, dan bentuk butiran bulat seperti yang tampak dalam Gambar 5(a) sudah menghilang. Sebagai gantinya dalam gambar ini tampak terjadinya pola lapisan yang bertumpuk. Pola ini tidak terlihat lagi pada Gambar 5(c). Pola yang tampak dalam gambar ini mirip dengan sekumpulan kepingan yang pecah akibat tekanan antara sesamanya, ditandai oleh "celah" atau "rongga" (bahan isian nonsuperkonduktif) di antara serpih pecahan tersebut. Pola SEM pada Gambar 5(d) tidak menunjukkan adanya perbedaan yang berarti dari Gambar 5(c), hanya "celah" atau "rongga" yang terbentuk dalam sampel ini terlihat semakin besar. Lebih lanjut dapat dikatakan bahwa keadaan dan tekstur butir ini merupakan salah satu faktor yang

menentukan nilai  $T_c$  seperti telah disebutkan di atas.

#### 4. Kesimpulan

Dalam eksperimen ini telah berhasil dibuat empat film superkonduktor  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  dengan menggunakan metode elektrokimia melalui proses potensioostat dengan tegangan 0,6 – 0,75 V dan proses anil pada  $400^\circ\text{C}$ . Masing-masing sampel tersebut dikarakterisasi dengan pengukuran  $\rho(T)$  dan pola difraksi XRD serta pengamatan foto SEM. Dari hasil karakterisasi yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa bahan yang memiliki  $T_c$  tertinggi yaitu  $T_c^0 = 11$  dan  $T_c^{\text{on}} = 18$  K didapatkan dari hasil sintesis dengan tegangan 0,65 V. Sampel tersebut juga menunjukkan adanya orientasi koloni butiran yang membentuk susunan berlapis-lapis. Sebaliknya peningkatan tegangan lebih lanjut tampak merusak struktur butiran yang terorientasi secara berlapis tersebut, menimbulkan "celah" dengan isian bahan nonsuperkonduktif yang makin besar pula. Namun dari pola difraksi XRD diperoleh indikasi bahwa kualitas sampel yang lebih baik masih mungkin diperoleh dengan tegangan sintesis lebih tinggi dari 0,65 V apabila digunakan proses anil yang lebih tepat.

#### Ucapan Terima Kasih

Salah satu penulis (R.H.) mengucapkan terima kasih kepada Tim URGE atas beasiswa yang diterimanya untuk mengikuti program S-2 di Jurusan Ilmu dan Teknik Material ITB. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada Laboratorium Geologi Kuartern PPGL Bandung untuk penggunaan SEM, dan kepada M. Diantoro atas bantuannya dalam analisis data XRD.

#### Daftar Pustaka

1. L.F Schneemeyer, J.K Thomas, T. Siegrist, B. Batlogg, L.W. Rupp, R.L. Opila, R.J. Cava and D.W. Murphy, *Nature Vol. 335* (1988) 421-423.

2. S. Kondoh, M. Sera, K. Fukuda, Y. Ando and M. Sato, *Solid State Commun. Vol. 67, No. 9* (1988) 879-881.
3. P.D. Han, L. Chang and D.A. Payne, *J. Cryst. Growth* 128 (1993) 798-803.
4. Michael L. Norton and Horng -Yi Tang, *Chem. Mater.* 3 (1991) 431-434.
5. W.D. Moesley, J.Z. Liu, A. Matsushita, Y.P. Lee, P. Klavins and R.N. Shelton., *J. Cryst. Growth* 128 (1993) 804-807.
6. L.Z. Zhao, B. Yin, J. B. Zhang, J. W. Li, C. Y. Xu, S. H. Liu, M. Xie, Y. Li, X. A. Chen and B. M. Chen, *Physica C* 282-287 (1997) 721-722.
7. L.Z. Zhao, J.B. Zhang, C.Y. Xu and S.H. Liu, *Solid State Commun. Vol. 108, No. 1* (1998) 69-62.
8. S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, V.I. Gatalskaya, J.W. Lynn, M. Baran, H. Szymczak, R. Szymczak and D. Dew-Hughes, *Phys. Rev. B Vol. 58, No. 18* (1998) 12335-12366.
9. S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, V.I. Gatalskaya, D.I. Zhigunov, A.V. Pushkarev, V.V. Fedotova, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran, J.W. Lynn, N. Rosov, S. Skanthakumar, *J. Cryst. Growth* 198-199 (1999) 636-641.
10. S.V. Shiryaev, S.N. Barilo, D.I. Zhigunov, V.V. Fedotova, V.I. Gatalskaya, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran, *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 471-475.
11. S.V. Shiryaev, S.N. Barilo, S.N. Ustinovich, V.V. Fedotova, A.V. Pushkarev, L.A. Kurochkin, A.G. Soldatov, *J. Cryst. Growth* 198/199 (1999) 631-635.
12. M.S. Martin-Gonzalez, J. Garcia-Jaca, E. Moran, M.A. Alario-Franco, *Physica C* 297 (1988) 185-191.
13. J.M. Newsam, S.K. Sinha, D. Vaknin and A.J. Jacobson, *Phys. Rev. B Vol. 41 No. 7* (1990) 4126 - 4144.