

PENGARUH KONSENTRASI *DOPING* CE TERHADAP SIFAT LISTRIK MATERIAL $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ PADA DAERAH *UNDER-DOPED*

M. SAPUTRI, M. F. SOBARI, A. I. HANIFAH, W.A. SOMANTRI, T. SARAGI DAN RISDIANA[‡]

*Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Padjadjaran, Bandung*

Abstrak. Telah dilakukan pembuatan dan karakterisasi sifat listrik material $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ (ECCO) dengan variasi konsentrasi *doping* Ce sebesar 0.09, 0.10 dan 0.11. Proses sintesis dilakukan dengan menggunakan reaksi padatan dengan suhu *sintering* 1050°C selama 16 jam dan suhu *annealing* 900°C selama 10 jam. Karakterisasi sifat listrik bahan ECCO dilakukan dengan mengukur kebergantungan nilai resistivitas terhadap suhu menggunakan metode empat titik terminal (*four point probe method*) pada suhu 80 K – 300 K. Hasil karakterisasi sifat listrik menunjukkan penurunan nilai resistivitas pada keadaan dasar (ρ_0) dan energi aktivasi (E_a) dengan bertambahnya konsentrasi *doping* Ce.

Kata kunci : superkonduktor doping elektron, $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$, sifat listrik

Abstract. Electron-doped material $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ (ECCO) with $x = 0.09, 0.10, 0.11$ has been prepared by using solid state reaction method with sintering temperature of 1050°C for 16 hours and annealing temperature of 900°C for 10 hours. Resistivity measurements were performed using four-point probe method in temperature between 80 K and 300 K. It is found that values of resistivity in the ground state (ρ_0) and activation energy decreased with increasing Ce concentration. Furthermore, radius of localization of electron increased with increasing E_a indicated that Ce doped can be affected to the conductivity of ECCO.

Keywords : Electron-doped Superconductor, $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$, electrical properties

1. Pendahuluan

Superkonduktor adalah suatu material yang tidak memiliki nilai resistivitas ketika berada dibawah suhu kritis (T_c) dan fenomena ini disebut sebagai superkonduktivitas. Suhu kritis adalah suhu ketika material tersebut pertama kali menunjukkan fenomena superkonduktivitas (Risdiana, 2015). Fenomena ini pertama kali diamati oleh Heike Kammerlingh Onnes saat mengamati nilai resistivitas dari suatu kawat Merkuri yang didinginkan hingga suhu 4,2 K (Onnes, 1911)

Pada tahun 1986 ditemukan suatu superkonduktor yang mampu memperlihatkan fenomena superkonduktivitas pada suhu tinggi (HTSC) dan terjadi pada single layer cuprates yang kemudian dikenal dengan superkonduktor berbasis cuprates 214. Salah satu superkonduktor berbasis cuprates 214 dapat di sintesis dari campuran Eu (Europium) dan Cu (cuprates) yang kemudian didoping dengan Ce (Cerium). Ketiga campuran ini akan menghasilkan suatu padatan superkonduktor $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ (ECCO).

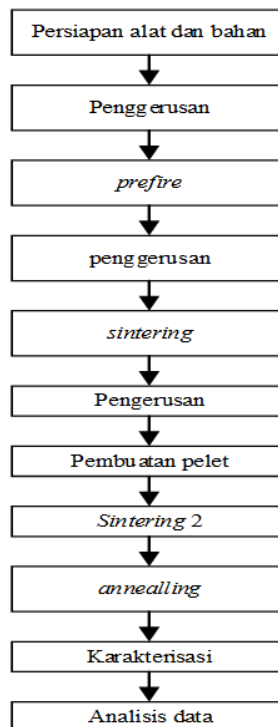
Untuk saat ini, penelitian superkonduktor ECCO doping elektron sangat terbatas, karena terdapat kesulitan untuk mengontrol kadar oksigen dalam bahan. Sifat superkonduktor pada bahan doping elektron ini sangat bergantung pada jumlah doping dan kadar oksigen. (Tokura, 1989). Pengontrolan kadar oksigen salah satunya bisa dilakukan melalui proses annealing, yang akan menentukan nilai δ . Nilai δ ini memperlihatkan jumlah oksigen yang mampu di reduksi dari bahan

[‡] email : risdiana@phys.unpad.ac.id

saat proses annealing. Nilai δ dan konsentrasi doping akan mempengaruhi sifat listrik dari superkonduktor ECCO, sehingga pada penelitian ini telah diamati sifat listrik dari superkonduktor ECCO dengan variasi konsentrasi doping Ce dengan variasi nilai konsentrasi Ce (x) sebesar 0.09, 0.10 dan 0.11.

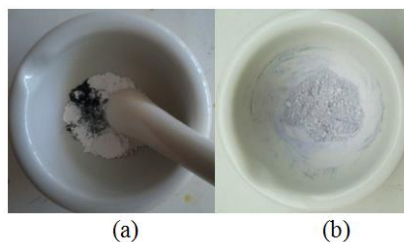
2. Eksperimen

Metode penelitian yang dilakukan merupakan metode eksperimen melalui solid state reaction untuk membentuk padatan superkonduktor (Risidiana, 2010). Padatan superkonduktor yang telah berhasil disintesis dilanjutkan dengan proses karakterisasi menggunakan four point probe method untuk mengetahui sifat listrik dari padatan superkonduktor tersebut.



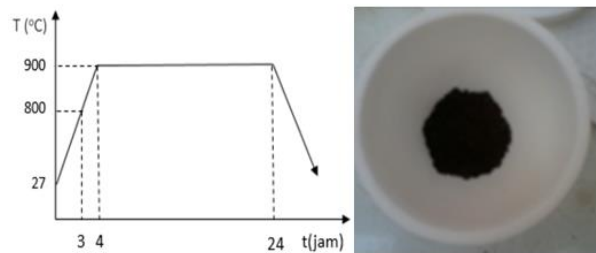
Gambar 1. Alur penelitian

Gambar 1 memperlihatkan alur penelitian yang dilakukan. Tahap awal dari penelitian ini adalah mempersiapkan alat dan bahan berupa Eu_2O_3 (Europium (III) Oxide), CeO_2 (Cerium (IV) Oxide) dan CuO (Copper (II) Oxide) yang masing-masing dengan kemurnian sebesar 99,9%. Setiap bahan tersebut diukur massanya untuk setiap variasi konsentrasi doping Ce(x) dengan menggunakan neraca digital.



Gambar 2. Kondisi campuran dari ketiga bahan utama (a) sebelum proses pengerusan (b) setelah proses pengerusan

Bahan yang telah di ukur massanya, kemudian dimasukan ke dalam crussible dan digerus dengan menggunakan pestle. Proses penggerusan bertujuan untuk menghomogenkan campuran bahan tersebut. Tingkat kehomogenan bisa di amati dari indikator warna, ketika campuran tersebut sudah berwarna abu-abu maka itu dianggap sudah homogen. Gambar 2 (a) memperlihatkan campuran dari ketiga bahan sebelum digerus dan 2 (b) adalah campuran dari ketiga bahan ketika sudah digerus. Dari kedua gambar ini terlihat bahwa Gambar 2.1 (b) memperlihatkan warna yang lebih merata dibandingkan dengan Gambar 1 (a). Hal ini menunjukkan bahwa campuran tersebut telah homogen.



Gambar 3. (a) Grafik proses *prefire* (b) kondisi bahan setelah diprefire

Bahan yang telah digerus kemudian diprefire dengan 4 tahap seperti yang diperlihatkan oleh Gambar 3 (a). Pada Gambar 3 (a) terlihat bahwa, suhu maksimal pada saat proses prefire adalah 900°C dan berlangsung selama 20 jam. Proses prefire dilakukan untuk melepaskan gas dalam bentuk karbonat sehingga diperoleh bahan dalam bentuk oksida dengan kemurnian yang tinggi. Proses prefire dilakukan pada suhu 900°C karena suhu melting dari Cu adalah 1326°C. Bahan yang telah diprefire akan memiliki warna yang lebih gelap dan strukturnya lebih keras, seperti yang terlihat pada Gambar 3(b).

Bahan yang telah melewati proses prefire, kembali digerus untuk memperoleh struktur yang lembut. Setelah digerus bahan disintering sebanyak 2 kali. Proses sintering ini merupakan proses pembentukan kristal induk dari bahan.

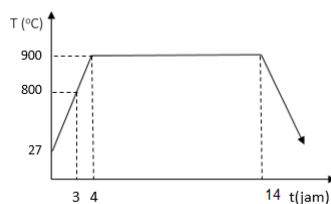
Setelah diprefire dilanjutkan dengan proses sintering. Proses sintering ini bertujuan untuk membentuk kristal induk atau memperkuat ikatan antar atomnya. Proses sintering ini dilakukan 2 kali, dengan perlakuan yang sama yaitu di panaskan pada suhu 1050°C selama 16 jam.

Bahan yang telah disintering 2 kali kemudian di pelet dengan menggunakan hydrolic-presure sehingga menghasilkan padatan seperti Gambar 4.



Gambar 4. Bahan setelah di pelet 1:2 (d) 1:4.

Bahan yang telah berbentuk pelet kemudian di *annealling* dengan menggunakan *annealling device*.



Gambar 5. Perlakuan saat *annealling*

Gambar 5 memperlihatkan suhu dan rentang waktu untuk proses *annealling*, dengan suhu maksimalnya adalah 900°C selama 10 jam. Nilai δ merupakan perbandingan antara massa setelah *annealling* dan sebelum *annealling*, yang bisa ditentukan dengan persamaan di bawah ini:

$$\delta = \left(1 - \frac{\text{Massa akhir}}{\text{Massa awal}} \right) \left(\frac{\text{Mr sampel}}{\text{Mr O}_2} \right) \quad (1)$$

Massa awal merupakan massa bahan sebelum dilakukan *annealling*, massa akhir merupakan massa bahan setelah *annealling*. Mr sampel merupakan nilai molekul relatif total bahan dan Mr O_2 merupakan nilai molekul relatif dari oksigen yaitu 15,9994.

Karakterisasi sifat listrik dari padatan superkonduktor dilakukan dengan menggunakan metode empat titik terminal (*four point probe method*).



Gambar 6. Preparasi bahan

Untuk melakukan proses pengukuran sifat listrik, terlebih dahulu bahan harus memiliki 4 garis indium pada permukaannya seperti yang terlihat pada Gambar 6 dan setelah itu bahan di aliri dengan arus listrik.

3. Hasil dan Pembahasan

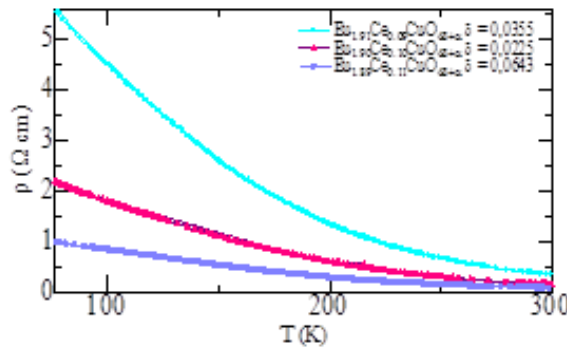
Bahan yang telah di *annealling*, dihitung nilai δ yang merupakan jumlah oksigen yang tereduksi selama proses *annealling*. Proses perhitungan dapat dilakukan dengan menggunakan Persamaan 1.

Tabel 1. Nilai δ untuk bahan ECCO dengan suhu *annealling* 900°C selama 10 jam.

| Ce (x) | δ |
|--------|----------|
| 0,09 | 0,0355 |
| 0,10 | 0,0225 |
| 0,11 | 0,0643 |

Tabel 1 ini memperlihatkan bahwa nilai δ maksimum adalah pada bahan dengan konsentrasi doping 0,11 dan nilai δ minimum adalah pada bahan dengan konsentrasi *doping* 0,10. Hal ini juga menunjukkan bahwa proses *annealling* dapat dilakukan untuk mereduksi kadar oksigen (δ), tapi belum efisien karena kadar oksigen (δ) yang tereduksi masih kecil.

Data yang diperoleh dari karakterisasi sifat listrik dengan menggunakan metode empat titik terminal (*four point probe method*) adalah nilai resistivitas untuk berbagai variasi suhu.



Gambar 7. Grafik Perubahan nilai resistivitas (ρ) terhadap perubahan suhu (T).

Gambar 7 memperlihatkan hasil karakterisasi sifat listrik ECCO pada suhu 4K – 300K untuk variasi nilai konsentrasi *doping* Ce (x) sebesar 0.09, 0.10 dan 0.11. Dari Gambar 7 terlihat bahwa semakin tinggi nilai suhu, nilai resistivitasnya menurun. Hal ini menunjukkan bahwa pada keadaan normal, bahan ECCO bersifat sebagai semikonduktor. Berdasarkan teori, nilai resistivitas tersebut akan menurun pada suatu nilai suhu tertentu yang disebut sebagai suhu kritis (T_c). Nilai suhu kritis salah satunya di pengaruhi oleh sifat dari setiap bahan penyusunnya. Gambar 7 ini juga memperlihatkan bahwa *doping* Ce(x) mempengaruhi nilai resistivitas dari bahan ECCO. Semakin tinggi konsentrasi *doping* Ce(x), nilai resistivitasnya semakin berkurang.

Energi aktivasi adalah energi minimal yang dibutuhkan oleh elektron untuk mengalami proses eksitasi dan konstanta resistivitas adalah nilai resistivitas yang dimiliki oleh bahan tersebut tanpa dipengaruhi oleh lingkungan.

Nilai energi aktivasi dan konstanta resistivitas dapat ditentukan melalui Persamaan 2.

$$\ln \frac{1}{\rho} = \left[-\frac{E_a}{KT} \right] + \ln \frac{1}{\rho_0} \quad (2)$$

keterangan :

ρ = resistivitas

E_a = energi aktivasi

ρ_0 = konstanta resistivitas

K = konstanta ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$).

Dengan menggunakan regresi linear $y = a_i x + b_i$ dan berdasarkan hukum Mott diketahui bahwa $y = \ln \frac{1}{\rho}$, $x = \frac{1}{T}$, $a_i = -\frac{E_a}{K}$ dan b_i adalah $\ln \frac{1}{\rho_0}$. Dengan membuat sebuah grafik hubungan antara $\ln \frac{1}{\rho}$ terhadap $\frac{1}{T}$ maka nilai E_a dan ρ_0 bisa ditentukan.

Pada perhitungan nilai E_a dan ρ_0 , dilakukan pencuplikan data dari 80-100K untuk suhu rendah dan 220-240K untuk suhu tinggi.

Tabel 2. Energi aktivasi (E_a) dan konstanta resistivitas (ρ_0) untuk ECCO under-doped

| T (K) | Ce (x) | E_a (ev) | $\rho_0(\Omega\text{cm})$ |
|---------|--------|------------|---------------------------|
| 80-100 | 0,09 | 0,0062 | 2,2001 |
| | 0,10 | 0,0057 | 0,9281 |
| | 0,11 | 0,0045 | 0,5020 |
| 220-240 | 0,09 | 0,0629 | 0,0371 |
| | 0,10 | 0,0609 | 0,0187 |
| | 0,11 | 0,0586 | 0,0104 |

Tabel 2 memperlihatkan bahwa semakin tinggi nilai suhu maka nilai energi aktivasi akan meningkat sedangkan konstanta resistivitasnya akan berkurang. energi aktivasi merupakan energi yang harus dilewati oleh suatu elektron untuk tereksitasi. semakin tinggi nilai suhu maka semakin besar nilai energi termal yang diberikan pada bahan tersebut. semakin tinggi energi termal maka semakin banyak elektron yang akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi sehingga sifat konduktivitasnya (σ) akan semakin baik, sehingga nilai resistivitasnya akan menurun. ketika semakin banyak elektron yang akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi, maka nilai energi total yang dibutuhkan akan semakin tinggi, sehingga pada suhu tinggi nilai energi aktivasinya akan berkurang sedangkan nilai konstanta resistivitasnya akan berkurang.

Tabel 2 juga memperlihatkan bahwa Penambahan doping Ce akan menyebabkan penurunan nilai energi aktivasi (E_a) dan konstanta resistivitasnya (ρ_0), hal ini berlaku untuk suhu rendah maupun pada suhu tinggi. Hal ini memungkinkan untuk ditemukannya fenomena superkonduktivitas pada superkonduktor ECCO under-doping pada konsentrasi Ce yang tinggi. Tabel 3.2 membuktikan bahwa konsentrasi doping Ce(x) mempengaruhi sifat listrik dari superkonduktor ECCO seperti energi aktivasi dan konstanta resistivitasnya.

4. Kesimpulan

Telah dilakukan pembuatan bahan superkonduktor *doping* elektron $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ (ECCO) dengan variasi konsentrasi *doping* Ce sebesar 0.09, 0.10 dan 0.11. Sifat listrik dari bahan tersebut, mulai dari nilai resistivitas (ρ), energi aktivasi (E_a) dan konstanta resistivitas (ρ_0) sangat dipengaruhi oleh konsentrasi doping Ce. Semakin tinggi konsentrasi doping Ce (x) maka nilai resistivitas (ρ), energi aktivasi dan konstanta resistivitas (ρ_0) akan berkurang (E_a), hal ini berlaku untuk suhu rendah maupun suhu tinggi.

Ucapan terima kasih

Penulis berterima kasih kepada Prof. Yoji Koike telah yang telah memberikan kesempatan melaksanakan penelitian di Laboratorium Low Temperatur and Superconductivity, Graduate School of Applied Physics, School of Engineering, Tohoku University.

Daftar Pustaka

1. H. K. Onnes (1911). Commun Phys. Lab Univ Leiden 12, 120
2. Risdiana, T. Adachi, N. Oki, Y. Koike, T. Suzuki, I. Watanabe, 2010, “*Muon-spin-relaxation study of the Cu-spin dynamics in electron-doped high- T_c superconductor $Pr_{0.86}LaCe_{0.14}Cu_{1-y}Zn_yO_4$* ”, Physical Review B **82**, 014506.
3. Risdiana. (2015). *Pengenalan Bahan superkonduktor Sifat Dasar dan Karakteristiknya*. Sumedang: Unpad Press.
4. Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, 1989, “*A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers*”, Nature **337**, 345.