

ANALISIS STRUKTUR KRISTAL DAN SIFAT MAGNETIK BAHAN $Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4+\alpha-\delta}$ (ECCO) PADA KONSENTRASI $x = 0,20 - 0,25$

RAHMA SUNDAYA EFFENDI^{1,*}, YATI MARYATI¹, ROSALDI PRATAMA¹, MUHAMMAD FADHIL FALHAN¹,
MUHAMMAD ABDAN SYAKUUR¹, UTAMI WIDYASWARI^{1,2}, ANITA EKA PUTRI², DITA PUSPITASARI³,
TOGAR SARAGI¹, RISDIANA¹

¹Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363

²Meson Science Laboratory, RIKEN Nishina Center, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

³College of Engineering, Shibaura Institute of Technology, Saitama City 337-8570, Japan

Abstrak. $Eu_{2-x}Ce_xCuO_4$ (ECCO) adalah salah satu bahan superkonduktor doping elektron yang berbasis *cuprates*. Bahan ECCO menarik untuk diteliti dan dipelajari, karena Eu sebagai bahan utama yang membentuk bahan ECCO tidak memiliki momen magnetik dalam keadaan dasar sehingga memudahkan dalam mempelajari sifat magnetik secara keseluruhan pada bahan superkonduktor ECCO. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari struktur dan sifat magnetik bahan ECCO dengan konsentrasi Ce (x) = 0,20; 0,21; 0,22; 0,23; 0,24 dan 0,25. Seluruh bahan ECCO dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur kristal serta parameter kisi dan dikarakterisasi dengan menggunakan *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) untuk mengetahui sifat magnetik bahan. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa fase kristal telah sesuai dengan fase superkonduktor doping elektron di mana struktur yang terbentuk berbentuk T' yang ditandai dengan munculnya puncak khas pada d_{hkl} (013) dan (110). Untuk hasil SQUID teramati sifat paramagnetik pada bahan ECCO dengan Ce (x) = 0,20 – 0,25 pada rentang nilai reduksi oksigen tertentu.

Kata kunci: ECCO, Doping Elektron, Superkonduktor, SQUID, XRD.

Abstract. $Eu_{2-x}Ce_xCuO_4$ (ECCO) is one of the electron-doped superconductor materials based on *cuprates*. ECCO is an interesting material to be studied because Eu, as the main component forming ECCO, does not have magnetic moments in its ground state, which facilitates the investigation of the overall magnetic properties in the ECCO superconductor material. The objective of this research is to study the structure and magnetic properties of ECCO materials with Ce concentrations (x) of 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, and 0.25. All ECCO materials were characterized using *X-ray diffraction* (XRD) to determine their crystal structure and lattice parameters, and *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) was used to investigate their magnetic properties. The XRD characterization results revealed that the crystal phase is by the electron-doped superconducting phase, where the formed structure is T' -shaped, indicated by the appearance of characteristic peaks at d_{hkl} (013) and (110). The SQUID measurements showed paramagnetic behaviour in the ECCO materials with Ce concentrations (x) ranging from 0.20 to 0.25 within a specific range of oxygen reduction values. Further data and analysis results will be discussed in detail

Keywords: ECCO, Electron Doped, Superconductors, SQUID, XRD

1. Pendahuluan

Superkonduktor merupakan suatu material yang memiliki resistivitas listrik nol ketika didinginkan pada suhu yang sangat rendah [1]. Suhu tertinggi yang dimiliki oleh superkonduktor yang hampir mencapai suhu ruang terdapat pada *High T_C Superconducting Cuprate* (HTSC) [2]. Penelitian

* Email: rahma21017@mail.unpad.ac.id

mengenai HTSC menarik perhatian para peneliti untuk bisa mencapai suhu ruang dan mempelajari berbagai sifat dan karakteristik pada HTSC karena terdapat banyak keuntungan yang bisa di aplikasikan apabila mencapai suhu kritis yang tinggi [3]. Terdapat dua sistem *High T_c* Superkonduktor yaitu *cuprate* superkonduktor yang di doping *hole* dan di doping elektron [4]. Untuk sistem yang di doping *hole* sudah banyak penelitian yang mempelajari sifat dan karakteristik dari tipe doping *hole*, berbeda dengan doping elektron masih belum banyak penelitian yang mempelajarinya dikarenakan kesulitan dalam mengontrol kandungan oksigen di dalamnya [5].

Terdapat diagram fasa pada bahan superkonduktor untuk mengetahui perkembangan penelitian yang membahas tentang superkonduktor tipe doping elektron dan doping *hole* [6]. Suatu hal yang menarik yang bisa di analisis dan dipelajari pada perbandingan diagram fasa doping *hole* dan doping elektron terdapat teori superkonduktivitas suhu tinggi yang menjelaskan perbedaan maupun kesamaan yang terjadi ketika tembaga oksida di doping *hole* ataupun elektron. Bahan superkonduktor $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (ECCO) merupakan bahan yang termasuk kedalam golongan superkonduktor doping elektron dikarenakan elektron adalah pembawa muatan pada superkonduktor *cuprates* ECCO [7]. ECCO juga menarik untuk diteliti lebih lanjut dikarenakan tidak memiliki momen magnetik pada keadaan dasar Eu^{3+} sehingga sifat kemagnetan pada hasil pengukuran dapat diamati dengan mudah.

Pada superkonduktor doping elektron *cuprates*, rumus umum yang digunakannya adalah $R_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, di mana R adalah *rare earth* contohnya seperti praseodymium, neodmium, samarium, dan europium [8]. Untuk penelitian sebelumnya telah dilakukan dan dilaporkan hasil penelitian ECCO untuk daerah *under doped* dan *optimum doped*, di mana masih ditemukan nilai T_c pada ECCO sampai dengan konsentrasi Ce (x) = 0,20 [6]. Oleh karena itu, dilakukan penelitian lanjutan untuk memastikan apakah di daerah konsentrasi Ce (x) > 0,20 masih terdapat nilai T_c atau tidak dan mempelajari sifat dan karakteristiknya. Pada penelitian ini kami melaporkan hasil karakterisasi struktur kristal dan sifat magnetik pada bahan superkonduktor $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ (ECCO) di daerah *overdoped* dengan Ce (x) = 0,20; 0,21; 0,22; 0,23; 0,24 dan 0,25. Menurut hasil data yang diperoleh menggunakan SQUID, data dan grafik menunjukkan sifat paramagnetik pada konsentrasi Ce (x) = 0,20; 0,21; 0,22; 0,23; 0,24 dan 0,25 dan hasil struktur kristal menggunakan XRD pada masing-masing sampel menunjukkan struktur T' , di mana struktur tetragonal planar adalah struktur umum dari superkonduktor HTSC doping elektron [9].

2. Metode Penelitian

Disiapkan sampel $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ (ECCO) dengan bahan baku Eu_2O_3 , CeO_2 , dan CuO dan dengan variasi konsentrasi x = 0,20; 0,21; 0,22; 0,23; 0,24 dan 0,25. Metode yang digunakan adalah metode reaksi keadaan padat di mana sampel ECCO digiling halus dan di *pre-fire* di dalam *furnace* pada suhu 900 °C selama 20 jam bertujuan untuk menghilangkan kandungan air di dalam bahan. Setelah itu, digiling ulang hingga homogen dan di sintering pada suhu 1000 °C selama 16 jam di dalam *furnace*. Kemudian digiling lagi dan dibentuk *pellet* dan di *sintering* lagi selama 16 jam pada suhu 1000 °C sebelum di *annealing* dalam aliran argon (Ar) pada suhu 900 °C selama 10 jam untuk mengetahui nilai delta atau kadar oksigen yang tereduksi [10].

Sampel dikarakterisasi dengan menggunakan sinar-X (XRD) untuk mengetahui kualitas dari sampel tersebut. Penggilingan bertujuan untuk mencapai ukuran partikel yang dibutuhkan dan juga homogenitas yang di dapatkan, akibatnya panjang jalur difusi yang lebih besar dan distribusi komponen yang homogen diperlukan untuk mendapatkan fase yang diinginkan [11]. Hasil sifat magnetik dengan pengukuran perangkat interferensi kuantum superkonduktor (SQUID) untuk mengetahui sifat kemagnetan dari sampel dan pengukuran dilakukan pada suhu 2 K sampai 30 K untuk semua sampel dalam kondisi *field cooling* (FC) 5 Oe.

3. Hasil dan Pembahasan

Sampel telah berhasil di sintesis dengan menggunakan *solid state reaction* dan dikarakterisasi menggunakan XRD dan SQUID. Kemudian, kelebihan kandungan oksigen di *annealing* dan dihitung dengan menggunakan persamaan (1),

$$\delta = \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) x \frac{Mr_{ECCO}}{Ar_0} \quad (1)$$

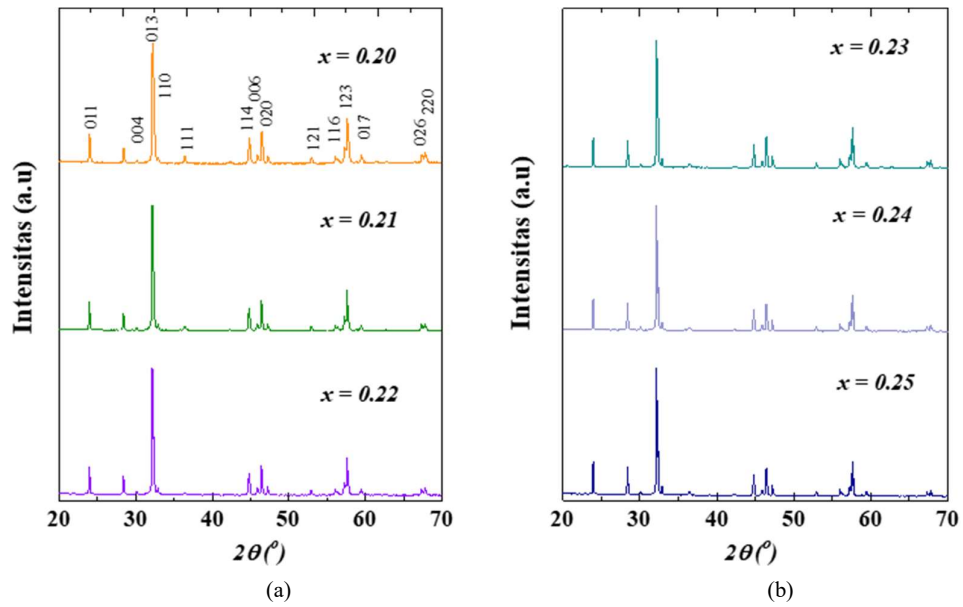
Tabel 1. Kandungan reduksi oksigen yang telah di annealing

Sampel	δ
0,20	0,140
0,21	0,142
0,22	0,140
0,23	0,148
0,24	0,067
0,25	0,125

Nilai δ adalah nilai konsentrasi reduksi oksigen, m_1 dan m_2 adalah massa sebelum dan sesudah di *annealing*, Mr_{ECCO} adalah massa molekul relatif dari ECCO dan Ar_0 adalah massa atom relatif oksigen. Hasil dari perhitungan menggunakan persamaan 1 Untuk mendapatkan nilai delta dari masing-masing sampel. Nilai delta yang didapatkan cenderung besar dan melebihi nilai delta yang terdapat pada referensi yaitu di rentang 0,03 – 0,095 [12]. Tabel 1 menunjukkan hasil perhitungan nilai delta yang over reduksi, pada sampel 0,24 memiliki nilai delta lebih kecil tetapi nilai T_c nya tidak muncul. Nilai delta yang dihasilkan terjadi diindikasikan karena pengaruh doping Ce (x) yang berada pada rentang *heavily over-doped* dan hasil menunjukkan makin besar nilai delta nya maka T_c nya akan menghilang.

Gambar 1 menunjukkan hasil grafik XRD dengan nilai 2θ dari 20 – 70. Semua sampel yang di XRD dalam bentuk *powder* dan hasil grafik menunjukkan dalam satu fasa yang sama yaitu T' atau tetragonal planar pada setiap sampel nya. XRD bertujuan untuk mengetahui struktur kristal yang terbentuk dari hasil pembuatan sampel superkonduktor.

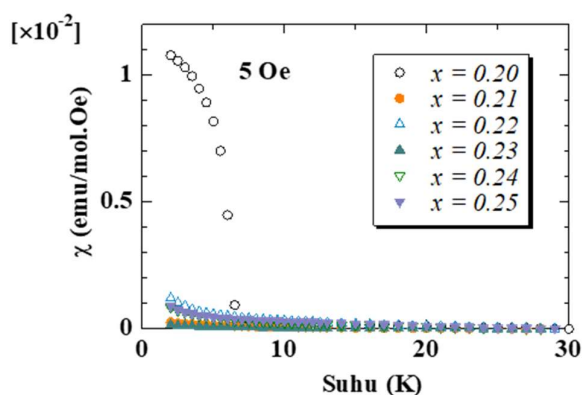
Tabel 2 menunjukkan struktur kristal, parameter kisi (sumbu a , sumbu c), *unit cell volume* dan *bond length* Eu-O, Cu-O. Didapatkan nilai parameter kisi pada rentang 3,907194 (Å) - 3,907884 (Å) untuk sumbu a , dan 11,8557 (Å) - 11,85845 (Å) untuk sumbu c . Untuk nilai *bond length* yang didapatkan pada rentang 1,95384 (Å) - 1,9540 (Å) pada Cu-O sedangkan untuk nilai Eu-O berada pada rentang 2,29164 (Å) - 2,29189 (Å). Panjang ikatan mencerminkan jarak interaksi antara satu atom dengan atom lainnya. Hasil yang di dapatkan dari data XRD menunjukkan se fasa dan membentuk struktur tetragonal T'.



Gambar 1. Hasil karakterisasi XRD $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ (ECCO) dengan (a) $x = 0,20 - 0,22$ dan (b) $x = 0,23 - 0,35$.

Tabel 2. Nilai parameter kisi $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (ECCO)

Ce (x)	$a=b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Panjang Ikatan Cu-O (Å)	Panjang Ikatan Eu-O (Å)
0,20	3,9079(2)	11,8576(8)	181,0942	1,9540(1)	2,2918(1)
0,21	3,9078(1)	11,8557(4)	181,0443	1,9539(5)	2,2918(5)
0,22	3,9078(1)	11,8585(3)	181,0914	1,9539(5)	2,2917(4)
0,23	3,9077(7)	11,8568(3)	181,0534	1,9538(4)	2,2916(3)
0,24	3,9079(8)	11,8560(3)	181,0593	1,9539(4)	2,2916(4)
0,25	3,9072(8)	11,8655(4)	181,1412	1,9536(4)	2,2918(4)



Gambar 2. $1/\chi$ terhadap suhu pada ECCO dengan $x = 0,20$, $x = 0,21$, $x = 0,22$, $x = 0,23$, $x = 0,24$, dan $x = 0,25$.

Pengaruh suhu terhadap suseptibilitas magnetik (χ) pada kondisi pendinginan medan 5 Oe untuk sampel ECCO pada daerah *heavly over-doped* Ce (x) = 0,20 – 0,25 disajikan dalam grafik pada Gambar 2. Menurut hasil karakterisasi menggunakan SQUID tidak ada gejala superkonduktivitas yang teramati dan hasil grafik sampel menunjukkan sifat paramagnetik. Sampel dikatakan memiliki sifat superkonduktivitas jika nilai suseptibilitas magnetiknya bernilai negatif. Hal ini juga bisa terjadi dikarenakan beberapa faktor selain karena nilai konsentrasi Ce (x) di daerah *heavly overdoped*, juga bisa saja dari pengaruh nilai delta yang cukup besar dimana diasumsikan bahwa hasilnya adalah *over reduction* [7], sehingga sifat superkonduktivitas nya tidak teramati.

Tabel 3. Nilai konstanta Curie dan momen magnet efektif $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (ECCO).

Ce (x)	C for 13 – 30 K ($\times 10^{-2}$ $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{Oe/mol}$)	μ_{eff} (μ_B/fu)
0,20	7,07	7,49
0,21	1,44	3,39
0,22	6,53	7,20
0,23	1,31	3,23
0,24	7,97	7,96
0,25	1,31	3,23

Nilai parameter magnetik pada $x = 0,20$; 0,21; 0,22; 0,23; 0,24 dan 0,25 pada Tabel 3 menunjukkan bahwa nilai konstanta Curie dan momen magnet efektifnya bernilai positif dan tidak terjadi tendensi dan hasilnya menunjukkan nilai yang fluktuatif pada momen magnetik efektif dan pada nilai Curie nya. Untuk nilai konstanta Curie nilai terkecil dimiliki oleh sampel 0,22 dan nilai terbesar dimiliki oleh sampel 0,24. Nilai momen magnet efektif menunjukkan bahwa makin kecil nilai momen magnetik efektifnya maka kemungkinan untuk menjadi superkonduktor akan makin besar, dikarenakan suatu sampel untuk menjadi superkonduktor keadaan spin-spin nya harus *disorder*. Makin tidak teratur atau *disorder* spin-spin nya maka kemungkinan untuk munculnya T_c akan makin besar. Dari hasil data karakterisasi

menggunakan SQUID menunjukkan bahwa pada pengukuran sampel tidak muncul nilai T_c melainkan menunjukkan sifat paramagnetik. Pada sampel ECCO yang diukur dengan menggunakan SQUID menghasilkan nilai suseptibilitas yang positif dan tidak muncul nilai T_c hal tersebut terjadi dikarenakan pengaruh dari nilai delta yang besar dan juga berada pada konsentrasi Ce (x) yang berada pada daerah *heavily overdoped*.

4. Kesimpulan

Struktur kristal dan sifat magnetik ECCO dengan konsentrasi $x = 0,20 - 0,25$ telah dipelajari. Dilakukan karakterisasi XRD di mana menunjukkan bahwa sampel memiliki puncak utama yang sesuai dengan struktur tetragonal T' dengan puncak khas d_{hkl} 103 dan 110. Dilakukan juga karakterisasi SQUID di mana hasil dari pengukuran menunjukkan tidak adanya gejala dari sifat superkonduktivitas dari sampel dengan konsentrasi $x = 0,20 - 0,25$, berdasarkan analisis pengukuran SQUID seluruh sampel menunjukkan paramagnetik pada konsentrasi Ce (x) = 0,20 – 0,25 dan tidak ditemukannya gejala superkonduktivitas.

5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Prof. I Watanabe dan semua anggota di Riken Nishina Center Jepang yang telah membantu dalam pengukuran suseptibilitas pada Sakura Science Program 2022. Proyek ini di dukung oleh Academic Leadership Grant (ALG) Universitas Padjadjaran 2022 dengan Nomor Kontrak 2203/UN6.3.1/PT.00/2022.

Daftar Pustaka

- [1] O. Klein, "Theory of Superconductivity," *Nature*, vol. 169, no. 4301, pp. 578–579, 1952, doi: 10.1038/169578a0.
- [2] K. Moorjani et al., *High-temperature superconductivity*, vol. 11, no. 1–2. 1990. doi: 10.37282/991819.19.69.
- [3] H. Yoshimura and D. S. Hirashima, "Superconducting state in electron-doped high-temperature superconductors," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 74, no. 2, pp. 712–721, 2005, doi: 10.1143/JPSJ.74.712.
- [4] RISDIANA, "Hole- Dan Electron-Doped High-Tc Superconducting Cuprates: Perbandingan Sifat-Sifat Fisis Berdasarkan Stripe-Pinning Effect," *J. Mater. dan Energi Indones.*, vol. 01, no. 02, pp. 118 – 126, 2011.
- [5] D. Song et al., "Oxygen-content-dependent electronic structures of electron-doped cuprates," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 14, pp. 1–6, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.144520.
- [6] Y. Krockenberger, J. Kurian, A. Winkler, A. Tsukada, M. Naito, and L. Alff, "Superconductivity phase diagrams for the electron-doped cuprates $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($R=La, Pr, Nd, Sm$, and Eu)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 6, pp. 2–5, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.060505.
- [7] Y. Maryati et al., "Study of magnetic properties in electron doped superconductor $eu_{2-x}cx_{cuo4+\alpha}$," *Mater. Sci. Forum*, vol. 966 MSF, pp. 314–318, 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.966.314.
- [8] Baco et al., "SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($RE = Nd, Eu, Gd$) SUPERCONDUCTORS Characterization results of X-ray diffraction (XRD) for Nd-123 samples (600 o C) show impurity phase of $Ba(NO_3)_2$," 2013.
- [9] A. Tsukada et al., "New class of T' -structure cuprate superconductors," *Solid State Commun.*, vol. 133, no. 7, pp. 427–431, 2005, doi: 10.1016/j.ssc.2004.12.011.

- [10] Y. Maryati et al., "The effect of heating treatment in electron doped superconductor $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1080, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1080/1/012022.
- [11] H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, and Y. Sato, "XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment," *Fuel*, vol. 83, no. 17–18, pp. 2427–2433, 2004, doi: 10.1016/j.fuel.2004.06.019.
- [12] Risdiana, M. Saputri, M. F. Sobari, A. I. Hanifah, W. A. Somantri, and T. Saragi, "Structural and Magnetic Properties of n-type Superconductor $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 196, no. 1, pp. 2–6, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/196/1/012012.