

STUDI DIFRAKSI NEUTRON PADA FASA HIJAU Y_2BaCuO_5

E. Sukirman, W. Ari Adi, D. Sahidin Winatapura,
Supandi Suminta dan Refai Muslih

Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspipstek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

STUDI DIFRAKSI NEUTRON PADA FASA HIJAU Y_2BaCuO_5 . Studi difraksi neutron pada fasa hijau Y_2BaCuO_5 telah dilakukan dengan metode *Rietveld*. Hasil analisis menunjukkan bahwa fasa hijau Y_2BaCuO_5 telah mengkristal ke dalam sistem ortorombik dengan grup ruang *Pnma*, No. 62, parameter kisi : $a = 12,184(3)$ Å, $b = 5,662(1)$ Å, $c = 7,135(2)$ Å, volume sel satuan $V = 492,3(2)$ Å³ dan kerapatan $D = 6,132$ g/cm³ dan terdapat kekosongan pada titik tempat atom Y dan Cu. Vibrasi termal terkuat kedua atom Y1 dan Y2 adalah pada arah sumbu-y berturut-turut dengan parameter suhu $U_{22} = 12(5)$ dan $11(4) \times 10^{-3}$ Å². Pada arah sumbu-x terjadi vibrasi yang lebih kuat bagi atom Ba dengan parameter suhu $U_{11} = 17(1) \times 10^{-3}$ Å². Harga parameter suhu terbesar bagi atom Cu adalah $U_{22} = 9(5) \times 10^{-3}$ Å². Ini berarti pada arah sumbu-y terjadi vibrasi yang lebih kuat bagi atom Cu. Besar atau kecilnya parameter suhu sebuah atom, terkait dengan ukuran dan bentuk rongga tempat kedudukan atom tersebut di dalam sel satuan. Jadi ukuran dan bentuk rongga yang secara sistematis membatasi vibrasi termal atom-atom di dalam kristal.

Kata kunci : Difraksi neutron, fasa hijau Y_2BaCuO_{5n}

ABSTRACT

NEUTRON DIFFRACTION STUDY ON THE Y_2BaCuO_5 GREEN PHASE. The neutron diffraction study on the Y_2BaCuO_5 green phase has been carried out by using a Rietveld method. The analysis results show that Y_2BaCuO_5 green phase has crystallized into orthorhombic system, with the space group of *Pnma*, No. 62, lattice parameters: $a = 12,167(2)$ Å, $b = 5,654(1)$ Å, $c = 7,125(1)$ Å, thermal parameters : anisotropic, the volume and the density of the unit cell are $490,204$ Å³ and $6,089$ g/cm³, respectively. There are total of 36 atoms in the unit cell that consist of Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} and O^{2-} atoms occupying the equivalent sites of 8, 4, 4 and 20, respectively. Therefore, in one unit cell there are 4 compounds of Y_2BaCuO_5 . The oxidation number of Cu in the 211-phase equal to the one of Cu(2) in the 123-phase, i.e., +2. While, the average of Cu valence in the 123-phase is +2.27, which means that the Cu valence oscillates between Cu^{3+} and Cu^{2+} . Therefore, the 211-phase does not have the superconducting like properties due to the Cu valences in the 211-phase do not oscillate.

Key words : Neutron diffraction, Y_2BaCuO_5 green phase

PENDAHULUAN

Di beberapa negara maju, superkonduktor oksida seperti $YBa_2Cu_3O_x$ (fasa-123) telah dapat diaplikasikan, antara lain pada industri energi listrik [1-5]. Hal ini dimungkinkan karena bahan itu dapat menghantarkan arus super pada suhu nitrogen cair, tidak beracun, mudah dibuat dan juga *reproducible* [6]. Rendahnya rapat arus kritis J_c pada *bulk* superkonduktor fasa-123 hasil proses *sinter* telah dapat diatasi dengan proses pelelehan. Dengan pelelehan, butir-butir kristal fasa-123 terorientasi ke satu arah, sehingga *link* antara butir-butir kristal tersebut menjadi lebih kuat. Melalui proses pelelehan juga terbentuk pusat-pusat jepitan berupa partikel-partikel fasa hijau Y_2BaCuO_5 (fasa-211) yang terdistribusi di dalam matriks fasa-123, sehingga pergerakan *vorteks* terhadap gaya Lorentz dapat dihambat [7].

Tabel 1. Faktor hunian (g_j), koordinat fraksi (x_j, y_j, z_j) dan parameter suhu anisotropis ($U_{ij} \times 10^{-3}$ Å²) atom Y, Ba, Cu dan O di dalam sel satuan fasa-21. [10]

Atom	x_j	y_j	z_j	Parameter suhu (Å ²)					
				U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Y1	0,07382(8)	0,75	0,3959(1)	0,3(3)	2,2(4)	1,2(3)	0	-0,1(3)	0
Y2	0,28827(8)	0,75	0,1163(1)	0,1(3)	1,6(5)	2,0(3)	0	-0,1(3)	0
Ba	0,09520(5)	0,25	0,06985(9)	2,9(2)	3,7(2)	5,6(2)	0	-0,9(2)	0
Cu	0,6595(1)	0,75	0,7126(2)	1,9(5)	2,0(6)	2,5(4)	0	1,3(4)	0
O1	0,5681(4)	0,507(1)	0,8345(7)	2,0(2)	7(3)	5(2)	-2(2)	0(2)	1(2)
O2	0,7712(4)	0,503(1)	0,6432(7)	3,0(2)	5(3)	7(2)	2(2)	2(2)	4(2)
O3	0,6000(6)	0,75	0,422(1)	8,0(3)	6(4)	3(3)	0	-2(3)	0

Tabel 2. Faktor hunian (g_j), koordinat fraksi (x_j, y_j, z_j) dan parameter suhu anisotropis ($U_{ij} \times 10^{-3} \text{Å}^2$) atom Y, Ba, Cu dan O di dalam sel satuan fasa-211 [11].

Atom	x_j	y_j	z_j	Parameter suhu (Å^2)					
				U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Y1	0,07386(3)	0,75	0,39582(6)	3,6(1)	4,3(2)	3,9(2)	0	0,1(1)	0
Y2	0,28826(3)	0,75	0,11627(6)	3,2(1)	4,5(2)	4,5(2)	0	0,1(1)	0
Ba	0,09518(2)	0,25	0,06986(4)	5,6(1)	6,5(1)	8,9(1)	0	-0,9(1)	0
Cu	0,65934(4)	0,75	0,71265(8)	4,3(2)	4,8(2)	5,5(2)	0	1,1(2)	0
O1	0,5676(2)	0,5069(5)	0,8349(3)	5,6(7)	6,2(9)	7,9(9)	-0,7(7)	0(7)	0,8(7)
O2	0,7720(2)	0,5038(5)	0,6439(3)	7,0(8)	6,9(10)	9,6(10)	3,3(7)	1,3(7)	1,8(8)
O3	0,6004(3)	0,75	0,4206(5)	4,0(10)	12,0(14)	7,8(13)	0	1,3(10)	0

Tabel 3. Faktor hunian (g_j), koordinat fraksi (x_j, y_j, z_j) dan parameter suhu anisotropis ($U_{ij} \times 10^{-3} \text{Å}^2$) atom Y, Ba, Cu dan O di dalam sel satuan fasa-211 [12].

Atom	g_j	x_j	y_j	z_j	Parameter suhu (Å^2)					
					U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Y(1)	1,0	0,073(1)	0,75	0,397(1)	2(1)	25(8)	6(5)	0,0	0,0	0,0
Y(2)	0,89(3)	0,2882(9)	0,75	0,116(1)	0,05(1)	0,2(1)	0,1(2)	0,0	0(2)	0,0
Ba	1,0	0,0952(7)	0,25	0,068(1)	1(1)	21(6)	2(4)	0,0	1(1)	0,0
Cu	1,0	0,662(1)	0,75	0,713(2)	1(2)	10(1)	7(8)	0,0	0,0	0,0
O(1)	1,0	0,570(4)	0,50(1)	0,838(5)	0,008(2)	0,03(2)	0,02(2)	0,0	9(8)	10(1)
O(2)	1,0	0,758(3)	0,50(1)	0,648(9)	0,008(1)	0,03(1)	4(2)	0,0	0,0	3(2)
O(3)	1,0	0,608(5)	0,75	0,420(1)	0,008(4)	12(6)	0,02(1)	0,0	10(1)	0,0

Jadi, keberadaan fasa hijau Y_2BaCuO_5 yang semula diidentifikasi sebagai pengotor di dalam matriks fasa-123, ternyata bermanfaat untuk meningkatkan J_c . Fasa hijau ini merupakan fasa antara dalam pembentukan fasa-123 [8,9]. Penelitian struktur kristal fasa hijau Y_2BaCuO_5 telah dilakukan oleh peneliti-peneliti terdahulu [10-12] dan dapat disimpulkan bahwa fasa hijau Y_2BaCuO_5 memiliki grup ruang $Pnma$, Nomor : 62. Namun demikian, data parameter struktur (terutama parameter suhu) yang diperoleh pada penelitian terdahulu tersebut banyak terdapat perbedaan satu sama lain. Dengan teknik difraksi sinar-x, $\lambda(Mo-K\alpha) = 0,71073 \text{Å}$ pada suhu $T = 22 \text{°C}$, Watkins [10] mendapatkan struktur ortorombik, parameter kisi : $a = 12,1176(2) \text{Å}$, $b = 5,655(2) \text{Å}$, $c = 7,130(1) \text{Å}$, volume sel satuan $V = 491,0(3) \text{Å}^3$ dan kerapatan $D = 6,205 \text{g/cm}^3$. Koordinat fraksi dan parameter suhu anisotropis atom dalam sel satuan fasa-211 ditunjukkan pada Tabel 1. Dengan teknik yang sama, $\lambda(Mo-K\alpha) = 0,71069 \text{Å}$ pada suhu $T = 25 \text{°C}$, Buttner [11] mendapatkan struktur ortorombik, parameter kisi : $a = 12,188(2) \text{Å}$, $b = 5,662(2) \text{Å}$, $c = 7,132(2) \text{Å}$, volume sel satuan $V = 492,17(3) \text{Å}^3$ dan kerapatan $D = 6,19 \text{g/cm}^3$. Koordinat fraksi dan parameter suhu anisotropis atom dalam sel satuan fasa-211 ditunjukkan pada Tabel 2. Sedangkan Sukirman [12] dengan teknik

difraksi sinar-x, $\lambda(Cu-K\alpha) = 1,5406 \text{Å}$ pada suhu $T = 25 \text{°C}$, mendapatkan data struktur ortorombik, parameter kisi : $a = 12,167(2) \text{Å}$, $b = 5,654(1) \text{Å}$, $c = 7,125(1) \text{Å}$, volume sel satuan $V = 490,204 \text{Å}^3$ dan kerapatan $D = 6,089 \text{g/cm}^3$. Koordinat fraksi dan parameter suhu anisotropis atom dalam sel satuan fasa-211 ditunjukkan pada Tabel 3.

Pada dua penelitian pertama (Tabel 1 dan Tabel 2), koordinat fraksi atom-atom dapat dihitung dengan ketelitian sangat tinggi, mulai dari tiga angka hingga lima angka di belakang koma. Sedangkan pada penelitian ketiga (Tabel 3), angka ketelitian perhitungan sedikit lebih rendah, yakni dua angka hingga empat angka di belakang koma. Namun demikian, data faktor hunian atom (g_j) pada dua penelitian yang pertama tidak diinformasikan, padahal faktor hunian atom merupakan parameter struktur yang sangat penting karena berbanding lurus dengan besaran faktor struktur $F_k(hkl)$ seperti dituliskan pada persamaan (1) :

$$F_k(hkl) = \sum_j g_j f_j e^{i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)} \dots\dots\dots(1)$$

Dalam persamaan (1) : h, k, l = indeks Miller bidang refleksi (hkl), (x_j, y_j, z_j) = koordinat fraksi atom ke- j dan g_j = faktor hunian atom ke- j di dalam sel satuan. Sukirman [12] menemukan bahwa titik tempat Y(2) terisi 89 %, sedangkan titik tempat Y(1), Ba dan Cu terisi 100 %. Namun demikian faktor g_j untuk O(1), O(2) dan O(3) tidak berhasil dihaluskan. Hal ini dimaklumi karena faktor hamburan sinar-x dari atom-atom ringan seperti oksigen lebih kecil dibandingkan dengan hamburan dari atom-atom logam, sehingga hamburan sinar-x dari atom-atom oksigen tersebut seakan-akan tertutupi oleh hamburan dari atom-atom logam tetangganya. Oleh karena itu, parameter variabel atom-atom oksigen tersebut sulit untuk dianalisis secara lebih akurat.

Parameter kisi dan koordinat fraksi atom-atom pada tiga penelitian sebelumnya [10,11,12] saling bersesuaian dan perbedaan tingkat ketelitian data parameter-parameter tersebut adalah sangat wajar karena menggunakan fasilitas yang berbeda-beda. Tetapi ada perbedaan yang cukup berarti pada parameter suhu. Watkins (Tabel 1) mendapatkan amplitudo vibrasi atom Y(1) dan Y(2) pada arah sumbu-x (U_{11}) satu orde lebih rendah dari data Buttner (Tabel 2). Sedangkan Engkir (Tabel 3) mendapatkan U_{11} atom Y(2) dan atom-atom oksigen berturut-turut dua dan tiga orde lebih rendah dari data Buttner. Masalah yang paling mendasar adalah ada beberapa atom yang memiliki parameter suhu negatif, yakni U_{13} untuk atom Y(1), Y(2) dan Ba (Tabel 1) dan amplitudo vibrasi dalam arah antara sumbu-x dan sumbu-y (U_{12}) untuk O(1) (Tabel 2), dimana parameter suhu negatif tidak memiliki arti fisis.

Oleh karena itu, struktur kristal fasa hijau masih menarik untuk dianalisis lebih jauh lagi dengan melakukan

studi difraksi neutron. Struktur kristal perlu diketahui dengan pasti, karena sifat-sifat bahan tidak bisa dipahami dengan baik apabila strukturnya belum ditentukan secara akurat. Teknik difraksi neutron memiliki keunggulan dibanding teknik difraksi sinar-x. Pertama, karena amplitudo hamburan berkas neutron tidak bergantung pada jumlah elektron di dalam atom, tetapi berubah secara tidak teratur dari elemen ke elemen dan dari isotop ke isotop yang lain dan berorde sama, yakni antara 10^{-13} - 10^{-12} cm. Sedangkan amplitudo hamburan sinar-x bergantung pada jumlah elektron di dalam atom dan berubah secara monoton dari satu elemen ke elemen dan dari isotop ke isotop yang lain. Kedua, amplitudo hamburan neutron adalah isotropik, sebab panjang gelombang neutron termal ($\approx 10^{-8}$ cm) jauh lebih besar dari dimensi inti atom sebagai target penghambur ($\approx 10^{-13}$ cm). Sedangkan amplitudo hamburan sinar-x tidak isotropik dan berkurang dengan bertambahnya sudut hamburan, hal ini karena panjang gelombang sinar-x sebanding dengan dimensi awan elektron yang berperan sebagai target penghambur.

TEORI

Kristal dibangun oleh sekumpulan atom-atom yang menempati titik-titik tertentu pada kisi kristal. Akibat pengaruh suhu, atom-atom ini bervibrasi di sekitar posisi kesetimbangannya, disebut vibrasi termal. Amplitudo vibrasi termal bertambah bila suhu bertambah. Jika seberkas sinar-x atau neutron dijatuhkan pada kristal, maka akan terjadi suatu fenomena hamburan berkas radiasi oleh sejumlah besar titik penghambur yang membentuk kisi kristal tersebut. Fenomena ini biasa disebut difraksi. Dalam hal difraksi sinar-x, titik penghamburnya adalah elektron, sedangkan dalam difraksi neutron titik penghamburnya inti atom atau elektron-elektron yang tidak berpasangan (khusus untuk bahan magnetik).

Karena di dalam kristal, titik penghambur ini tersusun secara periodik, maka sinar-sinar yang dihamburkan memiliki hubungan fasa tertentu satu sama lain sedemikian sehingga dalam arah tertentu terjadi interferensi yang saling menguatkan dan dalam arah yang lain terjadi interferensi saling melemahkan. Intensitas difraksi neutron yang dihamburkan pada sudut Bragg θ_k memenuhi persamaan :

$$I(\theta_k) = s |F_k(hkl)|^2 M_k P_k L(\theta_k) e^{-2M} \dots\dots\dots(2)$$

dimana s = faktor skala, harganya tetap untuk suatu cuplikan dengan geometri difraksi tertentu, $F_k(hkl)$ = faktor struktur yang telah dirumuskan pada persamaan (1), M_k = faktor multiplisitas, P_k = fungsi orientasi *preferred*, $L(\theta_k)$ = faktor Lorentz dan $exp(-2M)$ = faktor suhu Debye. Jika atom-atom bervibrasi secara isotropis, $M = 2B \sin^2\theta_k / \lambda^2$ dimana B dan λ berturut-turut adalah faktor suhu isotropis dan panjang

gelombang radiasi, sedangkan jika vibrasi atom-atom tidak isotropis, M memenuhi persamaan :

$$M = \pi^2 [(a^*)^2 h^2 U_{11} + (b^*)^2 k^2 U_{22} + (c^*)^2 l^2 U_{33} + 2(a^*)(b^*)hkU_{12} + 2(a^*)(c^*)hlU_{13} + 2(b^*)(c^*)lkU_{23}] \dots\dots\dots(3)$$

dimana a^* , b^* dan c^* adalah parameter kisi balik, yang memenuhi persamaan :

$$a^* = \frac{bxc}{a.bxc}, \quad b^* = \frac{cxa}{a.bxc}, \quad c^* = \frac{axb}{a.bxc} \dots\dots\dots(4)$$

U_{11} , U_{22} dan U_{33} berturut-turut adalah amplitudo vibrasi dalam arah sumbu-x, sumbu-y dan sumbu-z, sedangkan U_{12} , U_{13} dan U_{23} berturut-turut adalah amplitudo vibrasi dalam arah antara sumbu-x dan sumbu-y, antara sumbu-x dan sumbu-z dan antara sumbu-y dan sumbu-z [11].

Dalam metode *Rietveld*, pola difraksi hasil perhitungan dicocokkan dengan seluruh pola difraksi hasil pengamatan. Intensitas hamburan pada posisi $2\theta_i$ dihitung dengan rumus :

$$y_i(c) = \sum_k I(\theta_k)G(2\theta_i) + y_{ib}(c) \dots\dots\dots(5)$$

dimana \sum_k adalah penjumlahan puncak-puncak Bragg yang saling tumpang tindih, sedangkan $G(2\theta_i)$ dan $y_{ib}(c)$ berturut-turut adalah fungsi bentuk puncak dan fungsi latar belakang. Pencocokan pola difraksi kalkulasi terhadap pola difraksi observasi dilakukan dengan meminimumkan selisih harga intensitas observasi, $y_i(o)$ dan kalkulasi, $y_i(c)$. Dengan kata lain, pencocokan dilakukan dengan meminimumkan fungsi objektif :

$$f(x) = \sum_i^N w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2 \dots\dots\dots(6)$$

dimana \sum_i^N adalah simbol bahwa penjumlahan dilakukan terhadap semua titik pada pola difraksi mulai dari titik ke-1 hingga ke- N dan $w_i = 1/y_i(o)$ adalah faktor bobot. Pemimuman $f(x)$ dimaksudkan untuk mendapatkan faktor suhu U_{ij} dan parameter-parameter lain sedemikian sehingga data akhir yang diperoleh memiliki faktor kesalahan (indeks reliabilitas, R) sekecil mungkin.

METODE PERCOBAAN

Bahan baku untuk sintesis fasa hijau adalah serbuk: Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , yang masing-masing memiliki kemurnian minimal 99,9 %. Bahan baku tersebut masing-masing ditimbang berdasarkan perbandingan mol ion Y:Ba:Cu = 2:1:1. Penimbangan dilakukan dengan neraca analitis hingga ketelitian tiga angka di belakang koma. Selanjutnya dilakukan pengadukan dengan cara

menggerus di dalam mortar agate selama 5 jam. Kemudian dilakukan proses kalsinasi pada 900°C selama 6 jam dengan laju pemanasan dan pendinginan masing-masing 300°C/jam, maka diperoleh serbuk berwarna hijau gelap. Setelah digerus selama 1 jam, serbuk dibentuk menjadi sebuah pelet. Pelet dibuat dengan cara memberikan tekanan 6,5 ton selama 60 detik di dalam sebuah dies berdiameter rongga dalam $\phi = 2$ cm. Dari kegiatan ini diperoleh sebuah pelet, berat 5g, diameter $\phi = 2$ cm, tebal $t \approx 4$ mm. Pelet tersebut disinter pada 1050°C/10 jam dengan laju pemanasan dan pendinginan masing-masing 60°C/jam. Preparasi cuplikan dilakukan di Laboratorium Bidang Bahan Maju, P3IB, BATAN. Pelet hasil proses sinter tersebut berwarna hijau dan dinamai cuplikan Y-211. Kemudian dilakukan pengukuran pola difraksi neutron menggunakan PD-JICA, panjang gelombang $\lambda = 1,827880 \text{ \AA}$ di Exsperimental Hall, Reaktor Serba Guna G.A. Siwabessy, BATAN, Puspiptek, Cisauk, Tangerang. Data difraksi dianalisis dengan metode Rietveld [13].

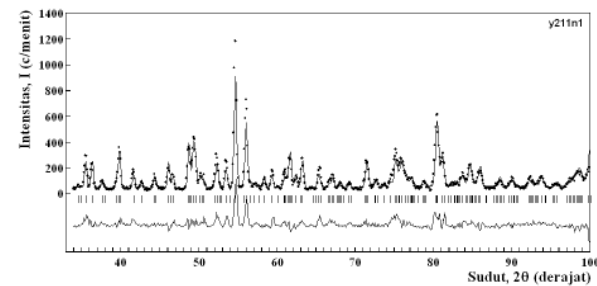
HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis data difraksi neutron dilakukan dengan asumsi bahwa cuplikan berfasa tunggal, sistem kristal ortorombik, grup ruang : $Pnma$, No. 62. Parameter titik nol detektor (Z) diberi harga sembarang sekitar nol dan parameter cacahan latar belakang b_0 diberi harga awal sama dengan intensitas cacahan latar belakang. Sedangkan parameter cacahan latar belakang yang lain yakni b_p , b_2 , ... dan b_{11} diberi harga awal nol. Parameter yang bergantung fasa antara lain parameter kisi, fraksi koordinat atom dan parameter suhu diberi harga awal sesuai dengan hasil penelitian terdahulu [10].

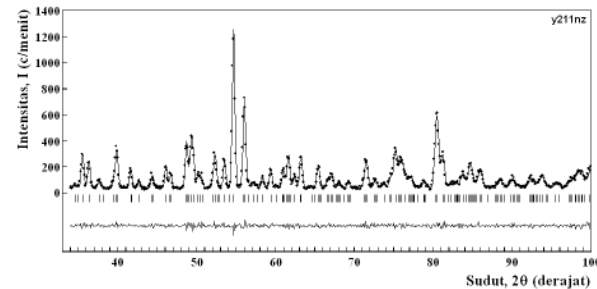
Langkah-1, langkah pertama yang sangat menentukan keberhasilan analisis data difraksi dengan metode Rietveld adalah pemilihan harga awal parameter lebar puncak yakni : U , V , W , X dan Y . Dalam eksperimen ini parameter lebar puncak tersebut diambil dari parameter profil difraksi sinar-x [12]. Pada tahap ini, setiap atom-atom di dalam sel satuan fasa-211 dianggap memiliki parameter suhu yang harganya sama dan isotropis yang mana dalam praktek disebut parameter suhu isotropik overall (Q). Iterasi awal dilakukan hanya satu siklus khusus pada parameter cacahan latar belakang dan faktor skala. Iterasi kedua juga satu siklus dibatasi hanya pada parameter lebar puncak. Selanjutnya iterasi dilakukan 20 siklus pada seluruh parameter. Namun ternyata hanya berlangsung 12 siklus. Iterasi ke-13 dan selanjutnya tidak bisa dilanjutkan karena parameter Marquardt terlalu besar [14]. Hasil analisis setelah 12 iterasi ditunjukkan pada Gambar 1. Tampak pada gambar tersebut, profil pola difraksi pengamatan (titik-titik) belum sepenuhnya berimpit dengan profil pola difraksi hasil perhitungan (garis malar). Namun telah menunjukkan kecenderungan yang baik. Dengan demikian asumsi bahwa cuplikan berfasa tunggal, sistem kristal

ortorombik, grup ruang : $Pnma$, No. 62 bisa terus dipertahankan untuk langkah-langkah selanjutnya.

Langkah-2, parameter lebar puncak U , V , W , X dan Y hasil penghalusan pada langkah pertama dipakai sebagai harga awal penghalusan pada langkah kedua. Jika kualitas *profile fitting* pola difraksi menjadi lebih baik, maka parameter awal ini akan dipakai terus untuk langkah-langkah selanjutnya. Dari 20 iterasi yang direncanakan ternyata hanya bisa berlangsung hingga 12 iterasi. Namun demikian faktor R sudah lebih kecil, yakni $R_{wp} = 10,98$; $R_p = 8,28$; $S = 1,19$; $R_l = 1,57$ dan $R_F = 0,90$. Artinya kualitas *profile fitting* lebih baik dari sebelumnya.



Gambar 1. Profil pola difraksi hasil analisis dengan metode Rietveld pada cuplikan fasa hijau Y-211 dengan asumsi parameter suhu setiap atom sama dan isotropis. Faktor $R_{wp} = 21,33$; $R_p = 17,00$; $S = 2,32$; $R_l = 12,70$; $R_F = 6,39$.



Gambar 2. Profil pola difraksi hasil analisis dengan metode Rietveld pada cuplikan fasa hijau Y-211 dengan asumsi parameter suhu anisotropis. Faktor $R : R_{wp} = 9,29$; $R_p = 6,85$; $S = 1,03$; $R_l = 1,29$; $R_F = 0,73$. Parameter kisi : $a = 12,184(3) \text{ \AA}$, $b = 5,662(1) \text{ \AA}$, $c = 7,135(2) \text{ \AA}$. Volume sel satuan $V = 492,3(2) \text{ \AA}^3$, kerapatan $D = 6,132 \text{ g/cm}^3$.

Tabel 4. Faktor hunian (g_j), koordinat fraksi (x_j , y_j , z_j) dan parameter suhu anisotropis ($U_{ij} \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$) atom Y, Ba, Cu dan O di dalam sel satuan fasa-211.

Atom	g_j	x_j	y_j	z_j	Parameter suhu (\AA^2)					
					U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Y(1)	0,96(2)	0,0739(6)	0,75	0,394(1)	2,9(9)	12(5)	8(3)	0,0	0,0	0,0
Y(2)	1,0	0,2884(5)	0,75	0,114(1)	8,5(8)	11(4)	10(2)	0,0	0,0	0,0
Ba	1,0	0,093(1)	0,25	0,070(1)	17(1)	0(4)	11(3)	0,0	8(1)	0,0
Cu	0,98(3)	0,6592(7)	0,75	0,710(1)	7(1)	9(5)	7(3)	0,0	0,0	0,0
O(1)	1,0	0,5679(7)	0,508(1)	0,8338(7)	18,1(8)	19(3)	6(2)	0,0	1,7(9)	5(2)
O(2)	1,0	0,7729(5)	0,504(1)	0,644(1)	3,2(8)	3(4)	22(2)	0(1)	5,8(8)	1(2)
O(3)	1,0	0,6002(8)	0,75	0,420(1)	17(1)	11(4)	7(3)	0,0	0,0	0,0

Oleh karena itu, harga parameter awal pada langkah kedua akan dipakai terus sebagai data awal pada langkah-langkah berikutnya.

Langkah-3, parameter suhu anisotropik (U_{ij}) dihaluskan. Agar konvergensi fungsi objektif $f(x)$ menuju harga minimum berjalan stabil, harga awal parameter U_{ij} dicari dahulu dengan melakukan penghalusan parameter suhu isotropis (B_j). Karena dengan menghaluskan parameter B_j , maka akan diperoleh harga U_{ij} yang dapat digunakan sebagai harga awal untuk menghaluskan parameter U_{ij} . Iterasi direncanakan berlangsung hingga 20 siklus, namun terhenti pada siklus ke-13 (satu siklus lebih banyak dari iterasi sebelumnya). Tampak bahwa faktor R dan S sudah lebih kecil, yakni $R_{wp} = 9,45$; $R_p = 7,02$; $S = 1,03$; $R_f = 1,44$; dan $R_e = 0,81$. Parameter U_{ij} ($\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$) hasil perhitungan untuk atom-atom Y1, Y2, Ba, Cu, O1, O2 dan O3 berturut-turut adalah 11,235; 9,562; 6,524; 8,727; 10,481; 9,218 dan 11,686.

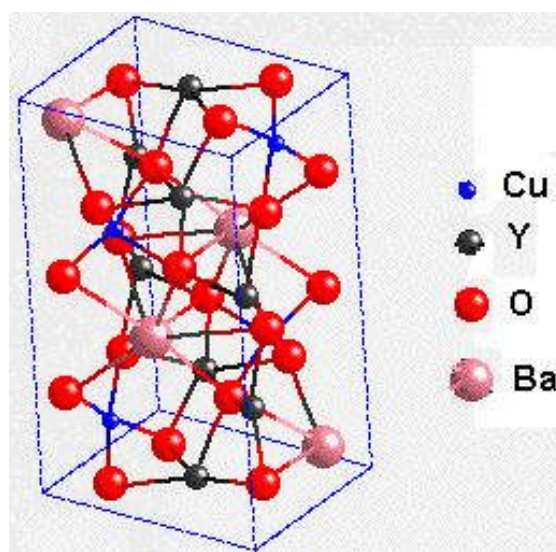
Tabel 5. Jarak antar atom M-O, dimana M adalah Ba, Y1, Y2 atau Cu dan O adalah oksigen dan sudut ikatan O-M-O pada sel satuan Y_2BaCuO_5 .

Atom	Koordinasi	Ikatan	Jarak [Å]	Multiplisitas	Ikatan	Sudut [°]
Ba	11	Ba-O3	2,5973	1	-	-
		Ba-O3	2,8322	2	O3-Ba-O3	91,9798
		Ba-O2	2,9488	2	O2-Ba-O2	56,1456
		Ba-O2	3,0337	2	O2-Ba-O2	74,2765
		Ba-O1	3,0538	2	O1-Ba-O1	53,3405
		Ba-O1	3,2510	2	O1-Ba-O1	106,4890
Y1	7	Y1-O3	2,2811	1	-	-
		Y1-O1	2,3029	2	O1-Y1-O1	78,7738
		Y1-O1	4,5641	2	O1-Y1-O1	27,6602
		Y1-O2	2,3804	2	O2-Y1-O2	74,7115
Y2	7	Y2-O3	2,3095	1	-	-
		Y2-O1	2,3068	2	O1-Y2-O1	78,6172
		Y2-O2	2,3272	2	O2-Y2-O2	75,4075
		Y2-O2	2,3616	2	O2-Y2-O2	100,7840
Cu	5	Cu-O1	1,9706	2	O1-Cu-O1	88,1450
		Cu-O2	2,0173	2	O2-Cu-O2	86,9247
		Cu-O3	2,1969	1	-	-

Langkah-4, proses penghalusan parameter suhu anisotropis (U_{ij}) mulai dilakukan. Iterasi berlangsung hingga siklus ke-13 dari 20 iterasi yang direncanakan. Faktor hunian atom (g_j) untuk Y2, Ba, O1, O2 dan O3 selalu lebih besar dari satu. Oleh karena itu parameter g_j untuk atom-atom tersebut diberi harga tetap : 1,0. Parameter suhu U_{12} untuk O1 dan U_{13} untuk Y2, Cu dan O3 berharga negatif. Atom-atom dengan parameter U_{ij} negatif adalah atom-atom yang memiliki amplitudo vibrasi sangat kecil (mendekati nol). Oleh karena itu parameter U_{ij} tersebut diberi harga tetap : nol, karena parameter suhu negatif tidak memiliki arti fisis.

Langkah-5 adalah melanjutkan proses penghalusan dengan menerapkan syarat-syarat batas tadi. Hasil analisis menunjukkan masih ada parameter suhu negatif yakni U_{13} untuk untuk Y1. Ini berarti

parameter tersebut harus diberi harga tetap nol sebagai syarat batas. Hasil akhir baru diperoleh pada Langkah-6 dimana semua parameter fungsi objektif, yakni parameter global dan parameter yang bergantung fasa, berharga normal. Profil pola difraksi neutron hasil penghalusan dengan metode *Rietveld* ditunjukkan pada Gambar 2, faktor hunian (g_j), koordinat fraksi (x_j, y_j, z_j) dan parameter suhu anisotropis ditunjukkan pada Tabel 4. Sel satuan fasa-211 memiliki grup ruang $Pnma$, No. 62 pada *The Internasional Table of Crystallography*, dalam satu sel satuan terdapat 4 senyawa Y_2BaCuO_5 . Dengan bantuan program *CrystalMaker* [15], jarak antar atom M-O (M = Y1, Y2, Ba, Cu) dan sudut ikatan O-M-O dihitung dan gambar sel satuan fasa-211 dibuat, hasilnya berturut-turut ditunjukkan pada Tabel 5 dan Gambar 3.

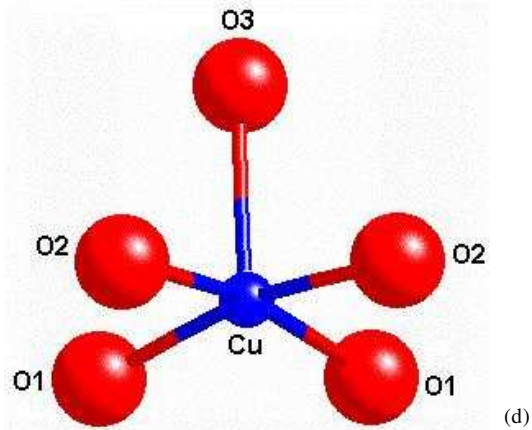
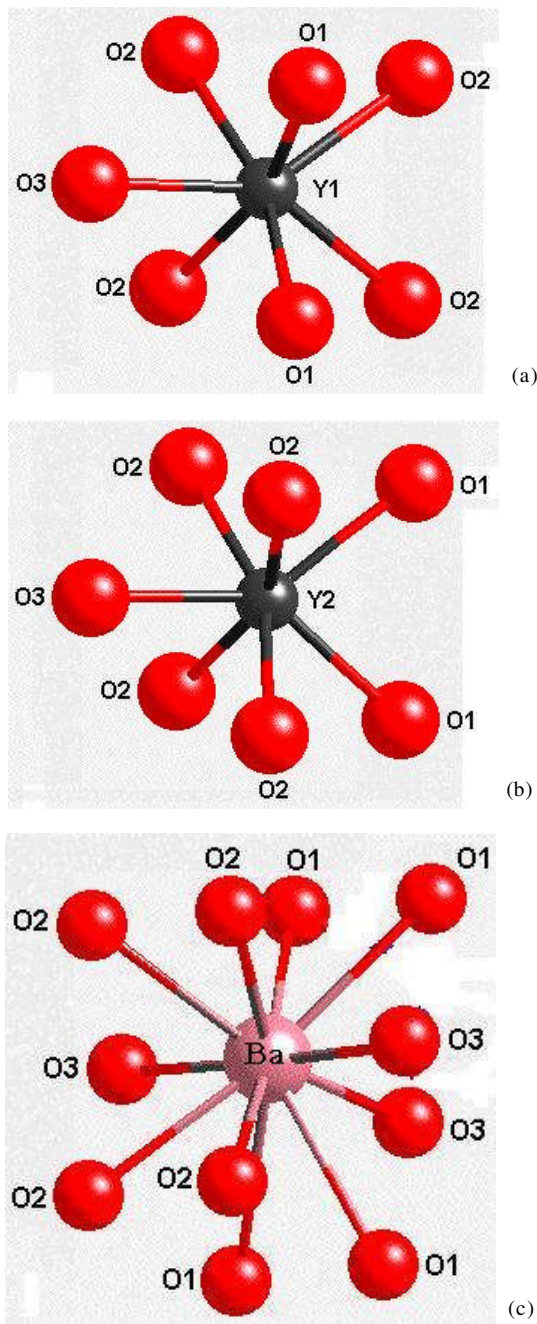


Gambar 3. Sel satuan fasa hijau Y_2BaCuO_5 , dimana lingkaran-lingkaran yang paling besar : ion Ba^{2+} ($r = 1,45 \text{ \AA}$) dan lingkaran paling kecil : ion Cu^{2+} ($r = 0,65 \text{ \AA}$), lingkaran terbesar kedua : O^{2-} ($r = 1,40 \text{ \AA}$) dan Y^{3+} ($r = 0,95 \text{ \AA}$).

Tampak pada Gambar 3, profil pola difraksi observasi (titik-titik) sepenuhnya berimpit dengan profil pola difraksi hasil kalkulasi (garis malar). Kesesuaian antara pola observasi dan pola kalkulasi juga dapat dilihat dari harga indeks reliabilitas (faktor R dan S) yang sangat kecil. Hal ini merupakan bukti bahwa parameter-parameter hasil penghalusan, baik parameter global maupun parameter yang bergantung fasa, sudah mendekati harga benar. Tampak pada Tabel 4 bahwa berturut-turut sekitar 4 % dan 2 % titik tempat Y1 dan Cu kosong. Jadi cuplikan mengalami sedikit kekurangan yitrium dan tembaga, artinya proses sintesis fasa tersebut masih perlu diperbaiki atau dikoreksi. Pada penelitian terdahulu [12] hanya terungkap adanya kekurangan yitrium pada cuplikan, tidak terdeteksi adanya kekurangan tembaga.

Berbeda dengan fasa superkonduktor $YB_2Cu_3O_{7-x}$, fasa hijau Y_2BaCuO_5 membentuk jaringan ikatan M-O yang rumit seperti ditunjukkan dalam

Gambar 3. Koordinasi atom-atom logam dengan oksigen secara lebih terperinci ditunjukkan pada Gambar 4. Pada Gambar 4a dan Gambar 4b tampak bahwa Y1 dan Y2 masing-masing dikelilingi oleh 7 atom oksigen, yakni dua O1, empat O2 dan satu O3. Garis yang menghubungkan Y1-O3 dan Y2-O3 masing-masing berada pada bidang cermin, sehingga dua O2 dan satu O1 yang berada di atas garis tersebut merupakan cermin dari dua O2 dan satu O1 di bawahnya. Jika ditarik garis, ketiga atom oksigen : O2-O1-O2 membentuk segitiga, demikian pula ketiga atom oksigen yang berada di bawah bidang cermin, sehingga keenam atom oksigen membentuk sebuah prisma segitiga.



Gambar 4. Koordinasi atom-atom logam dengan oksigen dalam sel satuan fasa hijau Y_2BaCuO_5 : (a). Y1-O, (b). Y2-O, (c). Ba-O dan (d). Cu-O.

Vibrasi termal terkuat kedua atom Y1 dan Y2 adalah pada arah sumbu-y, tercermin dari harga parameter suhunya yakni berturut-turut $12(5) \times 10^{-3} \text{Å}^2$ dan $11(4) \times 10^{-3} \text{Å}^2$. Ini berarti pada arah sumbu-y tersedia rongga yang lebih besar.

Ba memiliki koordinasi *elevenfold* (dikelilingi oleh 11 atom oksigen), dimana 2 atom O berada pada jarak sekitar $3,2 \text{Å}$ - 6 atom O berada pada jarak sekitar $3,0 \text{Å}$ - 2 atom O pada $2,8 \text{Å}$ - dan 1 atom O berjarak $2,6 \text{Å}$ dari Ba. Ini berarti bahwa rongga tempat dimana Ba^{2+} berada memiliki bentuk yang tidak teratur, dimana jari-jari : Ba^{2+} , Y^{3+} , Cu^{2+} dan O^{2-} berturut-turut adalah $1,45 \text{Å}$, $0,95 \text{Å}$, $0,65 \text{Å}$, dan $1,40 \text{Å}$. Garis yang menghubungkan Ba-O3 berada pada bidang cermin, sehingga dua O2 dan dua O1 yang berada di atas garis tersebut merupakan cermin dari dua O2 dan dua O1 di bawahnya. Jika ditarik garis, keempat atom oksigen : O2-O2-O1-O1 membentuk segiempat, demikian pula keempat atom oksigen yang berada di bawah bidang cermin, sehingga kedelapan atom oksigen membentuk sebuah prisma segiempat. Harga parameter suhu terbesar bagi atom Ba adalah $U_{11} = 17(1) \times 10^{-3} \text{Å}^2$. Ini berarti pada arah sumbu-x terjadi vibrasi yang lebih kuat karena ada rongga yang memadai untuk pergeseran atom.

Cu berkoordinasi *fivefold* (dikelilingi oleh lima atom oksigen). Berdasarkan data panjang rantai ikatan Cu-O dan jari-jari ion Cu^{2+} dan O^{2-} , Watkins [10] menyimpulkan bahwa Cu diikat secara kovalen dengan atom O1 dan O2. Atom-atom O1 dan O2 tersebut bersama-sama dengan atom-atom oksigen cerminnya membentuk bidang dasar piramida segi empat. Atom logam Cu berada pada jarak $0,6 \text{Å}$ di atas bidang dasar piramida yang puncaknya ditempati oleh atom O3. Geometri struktur yang demikian serupa dengan geometri Cu2 di dalam superkonduktor $YB_2Cu_3O_{7-x}$. Dari data panjang rantai ikatan (Tabel 5), dapat dikatakan bahwa ikatan Cu-O3 lebih lemah dibandingkan ikatan Cu-O1 dan Cu-O2, disamping itu juga vektor Cu-O3 tidak sejajar dengan normal bidang dasar primamida, melainkan membentuk sudut $9,6^\circ$. Harga parameter suhu terbesar

bagi atom Cu adalah $U_{22} = 9(5) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$. Ini berarti pada arah sumbu-y terjadi vibrasi yang lebih kuat karena ada rongga yang memadai untuk pergeseran atom.

Kecuali dua parameter suhu yang berharga negatif, data parameter suhu yang diperoleh pada penelitian sekarang ini lebih banyak bersesuaian dengan hasil penelitian Buttner dan Maslen [11]. Parameter suhu yang teramati pada atom Y1, Y2, Ba dan Cu terkait erat dengan bilangan koordinasi dan ukuran rongga tempat kedudukan atom-atom tersebut di dalam sel satuan fasa hijau Y_2BaCuO_5 .

KESIMPULAN

Fasa hijau Y_2BaCuO_5 memiliki sistem kristal ortorombik dengan grup ruang $Pnma$, No. 62, parameter kisi : $a = 12,184(3) \text{ \AA}$, $b = 5,662(1) \text{ \AA}$, $c = 7,135(2) \text{ \AA}$. Volume sel satuan $V = 492,3(2) \text{ \AA}^3$ dan kerapatan $D = 6,132 \text{ g/cm}^3$. Parameter suhu anisotropis atom-atom di dalam sel satuan fasa hijau menggambarkan arah dan besar simpangan akibat vibrasi termal dan harganya bergantung pada panjang ikatan dan bilangan koordinasi atom-atom disekitarnya. Jadi, besar atau kecilnya parameter suhu sebuah atom, terkait dengan ukuran rongga tempat kedudukan atom tersebut di dalam sel satuan. Jadi ukuran dan bentuk rongga yang secara sistematis membatasi vibrasi termal atom-atom di dalam kristal.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada semua pihak yang telah membantu sehingga penelitian ini berjalan lancar, terutama Bapak Kepala P3IB, Kepala BBM, Kepala Balai Spektrometri Neutron dan Pemimpin Proyek-P3IB.

DAFTAR ACUAN

- [1]. M. JOO and T.K. KO, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **6** (1996) 62
- [2]. V. MEEROVICH, V.L. SOKOLOVSKY, M. SLONIM, G.E. SHTER and G.S. GRADER, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **3** (1993) 3033
- [3]. P. TIXADOR, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **4** (1994) 190
- [4]. W. PAUL, T.H. BAUMANN, J. RHYNER and F. PLATTER, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5** (1995) 1059
- [5]. D.W.A. WILLEN and J.R. CAVE, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5** (1995) 1047
- [6]. M.K. WU, J. ASHBURN, C.J. TORNG, P.H. MENG, L. GAO, Z.J. HUANG, U.Q. WANG and C.W. CHU, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 908
- [7]. M. MURAKAMI, *Supercond. Sci. Technol.*, **5** (1992) 185-203
- [8]. J.Z. SUN, D.J. WEBB, N. NAITO, K. CHAR, M.R. HAHN, J.W.P. HSU, A.D. KENT, D.B. MITZI, B. OH, M.R. BEASLEY, T.H. BEBALLE, R.H. HAMMOND and A. KAPITULNIK, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1574-1576
- [9]. C. MICHEL and B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.*, **43** (1980) 73-80
- [10]. S.F. WATKINS, F.R. FRONCZEK, K.S. WHEELLOCK, R.G. GOODRICH, W.O. HAMILTON and W.W. JOHNSON, *Acta Cryst.* **C44** (1988) 3-6
- [11]. R.H. BUTTNER and E.N. MASLEN, *Acta Cryst.*, **B49** (1993) 62-66
- [12]. E. SUKIRMAN, W. ARI ADI, D. SAHIDIN WINATAPURA dan SUPANDI, *Prosiding Seminar Nasional Hamburan Neutron dan Sinar-X ke 5*, P3IB-BATAN, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang (2003) 112-116
- [13]. F. IZUMI, *Rigaku J.* **6** (1) (1989) 10
- [14]. E. SUKIRMAN, *Prosiding Komputasi dalam Sains dan Teknologi Nuklir*, Pusat Pengkajian Teknologi Nuklir, BATAN, Jakarta (1991)
- [15]. D. C. PALMER, *CrystalMaker*, Version 2.1.0 (1994)