

Sintesis Dan Karakterisasi Isolator Mott MEM(TCNQ)₂ DAN β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂

Fandi Annga Prasetya, Darminto
Jurusan Fisika, Fakultas Matematika & Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111
E-mail: darminto@physics.its.ac.id

Abstrak—Telah dilakukan sintesis kristal MEM(TCNQ)₂ dengan pelarutan donor-akseptor dan kristal β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ melalui proses elektrokimia. Kristal yang dihasilkan dikarakterisasi dengan metode four point probe untuk mengetahui respon resistivitas terhadap suhu, serta dengan X-Ray Diffractometer untuk mengetahui susunan kristalnya. Berdasarkan analisis dan perhitungan yang telah dilakukan, didapatkan besar celah energi kristal MEM(TCNQ)₂ dan β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ secara berturut-turut adalah 0,55 eV and 0,049 eV. yang berada dalam rentang semikonduktor. Namun, jika rentang suhu karakterisasi menggunakan suhu yang jauh lebih rendah, maka akan didapatkan peningkatan nilai celah energi dalam rentang isolator dari yang semula diperkirakan bersifat konduktor. Karakter tersebut mengindikasikan kedua kristal bersifat isolator mott. Sedangkan jumlah komposisi bahan, besar arus input, dan waktu dalam proses elektrokimia berbanding lurus dengan resistansi yang dimiliki kristal tersebut.

Kata Kunci— β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂, MEM(TCNQ)₂, Elektrokimia, Isolator Mott

I. PENDAHULUAN

Fenomena superkonduktivitas dengan hambatan listrik dari bahan tertentu benar-benar hilang pada suhu rendah, merupakan salah satu hal yang paling menarik dan canggih dalam ilmu material sains. Fenomena tersebut pertama kali ditemukan oleh fisikawan Belanda, Heike Kamerlingh Onnes dan salah satu asistennya pada tahun 1911 saat mempelajari resistansi logam pada suhu rendah pada 4,2 Kelvin dengan tekanan standar [1]. Berbagai upaya telah dilakukan untuk mendapatkan gejala superkonduktivitas pada suhu kamar, namun hingga saat ini gejala superkonduktivitas masih terjadi pada suhu maksimum 164 K pada senyawa HgBa₂Ca₂Cu₃O₈ dengan tekanan 30 Gpa [2].

Salah satu upaya untuk menciptakan superkonduktor pada suhu kamar adalah dengan menggunakan material organik. Material organik merupakan material yang mempunyai rantai ikatan utama dengan susunan atom karbon dan hidrogen. Aplikasi pembuatan teknologi berbahan material organik saat ini gencar dikembangkan oleh peneliti. Beberapa material organik diantaranya adalah BEDT-TTF (*Bis(ethylenedithio-tetrathiafulvalene)*) dan TCNQ (*Tetra cyanoquinodimethane*). Keduanya adalah konduktor organik. Salah satu manfaat kedua bahan tersebut adalah sebagai bahan utama pembuat superkonduktor. Hiromi Taniguchi, dkk dalam penelitiannya telah berhasil membuat superkonduktor dengan

dengan menambahkan (n-Bu)₄NI₃ sebagai anion pada BEDT-TTF sehingga membentuk kristal β' -(BEDT-TTF)₂I₃. Dan menambahkan TTF sebagai donor pada TCNQ sehingga membentuk kristal superkonduktor TTF-TCNQ.

Dalam penelitian ini akan ditambahkan jenis anion dan donor yang berbeda pada material organik BEDT-TTF dan TCNQ. Yaitu anion (n-Bu)₄NICl₂ pada BEDT-TTF dan donor MEM pada TCNQ. Penelitian yang serupa telah dilakukan oleh Hiromi Taniguchi, dkk yang berhasil menyimpulkan bahwa kedua material tersebut tidak mejadi superkonduktor seperti yang diharapkan, namun berubah menjadi sifat baru, yaitu isolator mott. Dan akan menjadi superkonduktor jika dikenai tekanan tertentu (Taniguchi, dkk 2003) [3]. Namun, dalam penelitian ini dilakukan sintesis dengan variabel yang berbeda; diantaranya besar arus yang diberikan, rasio komposisi bahan, dan lama waktu reaksi terjadi untuk mengetahui pengaruh terhadap resistivitas, hingga celah energinya. Dalam penelitian ini juga akan dibahas sifat anomali transisi dari konduktor menjadi isolator berdasarkan sifat listrik dan susunan kristalnya.

II. METODE

A. Sintesis Kristal

Bahan yang digunakan untuk sintesis MEM(TCNQ)₂ antara lain: 100 mg MEM, 77,6 mg TCNQ, dan 15 ml CH₃CN sebagai pelarut. Langkah pertama adalah dengan memasukkan MEM, TCNQ, dan pelarut CH₃CN ke dalam gelas kimia. Kemudian semua bahan tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan pemberian panas di dalam ruang asam. Proses pengadukan ini dilakukan selama satu hari hingga kristal tumbuh di dasar gelas. Kristal yang tumbuh pada dasar larutan dapat dipisahkan dengan menggunakan kertas penyaring.

Untuk melakukan sintesis β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ digunakan beberapa alat dan bahan. Diantaranya: 60 mg BEDT-TTF, 400 mg (n-Bu)₄NICl₂, 100 ml pelarut THF, inkubator, *magnetic stirrer*, dan dua buah elektroda. Langkah pertama yaitu dengan melarutkan BEDT-TTF dan (n-Bu)₄NICl₂ pada pelarut THF di ruang asam dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Proses pelarutan ini membutuhkan waktu selama satu hari. Kemudian larutan tersebut diletakkan dalam gelas kimia. Dua elektroda tembaga diletakkan dalam setiap sisi gelas kimia. Proses selanjutnya

adalah proses elektrokimia. Gelas kimia yang telah berisi elektroda dimasukkan pada inkubator dengan pemberian arus: $2\mu\text{A}$ pada tegangan: 30 mV dan dilakukan hingga delapan hari. Kristal yang terbentuk pada ujung elektroda dapat dipisahkan dengan menggunakan kertas penyaring.

B. Karakterisasi

Setelah didapatkan kristal hasil sintesis dari masing-masing bahan, dilakukan karakterisasi dengan metode *four point probe* untuk mengetahui pengaruh resistivitas terhadap suhu Langkah pertama dalam karakterisasi adalah dengan memilih kristal dengan bentuk simetri yang baik. Kemudian empat potong kawat emas ditempelkan di atas kristal Setelah itu kristal ditempelkan di atas sebuah alas (*base*). Alas dimasukkan ke dalam probe dan seperangkat alat pengukur resistivitas Diberikan sejumlah arus input ke dalam sistem melalui probe untuk dihubungkan ke komputer yang akan menampilkan grafik hasil pengukuran resistivitas. Saat proses karakterisasi berlangsung, ke dalam wadah pada rangkaian alat, dimasukkan sejumlah nitrogen cair setiap sepuluh menit untuk menurunkan suhu secara drastis hingga batas yang telah ditentukan. Sehingga didapatkan grafik penurunan suhu terhadap besar resistivitas.

Karakterisasi kristal menggunakan instrumen Difraksi Sinar X (XRD) dengan sinar radiasi berupa sinar Cu-K α dalam rentang sudut $10^\circ - 80^\circ$. Tujuan karakterisasi dengan XRD adalah untuk mengetahui kesesuaian pola difraksi kristal hasil sintesis dengan referensi. Analisa data hasil XRD menggunakan *software Match* dan *slide write*.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Kristal MEM(TCNQ)₂

Berdasarkan karakterisasi dengan metode *four point probe* didapatkan grafik respon resistivitas terhadap suhu pada kristal MEM(TCNQ)₂ yang disajikan dalam gambar 1. Grafik tersebut menunjukkan bahwa resistivitas kristal MEM(TCNQ)₂ cenderung meningkat seiring dengan penurunan suhu. Dimulai pada suhu $238,395\text{ K}$ resistivitasnya sebesar $4,65 \times 10^7\ \Omega\text{cm}$, hingga pada suhu $221,149\text{ K}$ resistivitasnya sebesar $1,42 \times 10^8\ \Omega\text{cm}$. Respon mengindikasikan bahwa semakin rendah suhu kristal tersebut maka resistivitas semakin besar yang menunjukkan kristal semakin bersifat isolator. Gambar 1 pun menunjukkan perbandingan respon resistansi terhadap suhu antara dua eksperimen dengan tujuan sama untuk menghasilkan kristal MEM(TCNQ)₂ namun dengan komposisi yang berbeda. Percobaan pertama (P1) oleh penulis, dkk (2012) dilakukan dengan komposisi MEM sebesar 100 mg dan TCNQ dan TCNQ sebesar $77,6\text{ mg}$. Sedangkan percobaan kedua (P2) oleh M. Pauzan, dkk (2013) dilakukan dengan komposisi MEM sebesar 212 mg dan TCNQ dan TCNQ sebesar 162 mg . Massa molekul relatif (Mr) MEM dan TCNQ secara berturut-turut adalah $257,12\text{ gram/mol}$ dan 204 gram/mol . Dengan komposisi P1 maka didapatkan mol senyawa MEM dan TCNQ adalah $0,3889\text{ mol}$ dan $0,38039\text{ mol}$. Sedangkan pada P2 secara berturut-turut $0,82452\text{ mol}$ dan $0,79142\text{ mol}$. Mol berbanding lurus dengan konsentrasi suatu senyawa.

Konsentrasi yang besar akan semakin memperkuat karakteristik bahan tersebut.

Langkah selanjutnya adalah mengitung celah energi. Tujuan perubahan ini adalah agar didapatkan celah energinya melalui formula

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_{\text{gap}}/2k_B T) \quad (1)$$

dengan k_B adalah konstanta Boltzman = $8,484 \cdot 10^{-5}\text{ eV/K}$ [6]. Untuk memudahkan perhitungan persamaan di atas diubah menjadi persamaan garis linier $y = bx+a$ dengan $y = \ln \sigma$, $a = \ln \sigma_0$, $b = -E_{\text{gap}}/2k_B$, dan $x = 1/T$. Berdasarkan data hasil resistivitas, dibuat grafik seperti gambar 2. Grafik tersebut memiliki persamaan garis dengan nilai $y = -3262,6x + 6,4991$ pada daerah tertentu pada grafik tersebut. Berdasarkan persamaan garisnya, $-3262,6$ merupakan nilai dari $-E_{\text{gap}}/2k_B$. Melalui perhitungan didapatkan nilai celah energi kristal MEM(TCNQ)₂ sebesar $0,55\text{ eV}$

Celah energi sebesar $0,55\text{ eV}$ termasuk dalam rentang celah energi semikonduktor. Namun, pada percobaan ini hanya dilakukan karakterisasi resistivitas dengan penurunan suhu hingga $231,792\text{ K}$ atau masih dalam rentang perbedaan suhu yang kecil dari suhu awal $273,513\text{ K}$. Dengan karakter resistivitas yang semakin meningkat seiring dengan penurunan suhu, jika karakterisasi pada kristal ini terus dilakukan hingga suhu yang sangat rendah, maka resistivitas akan semakin meningkat hingga orde yang sangat besar. Dan jika dilakukan perhitungan celah energi maka dihasilkan pula celah energi yang semakin meningkat. Sehingga celah energi sebesar $0,55\text{ eV}$ dimungkinkan akan semakin meningkat hingga termasuk dalam rentang isolator ($>7\text{ eV}$), jika dilakukan karakterisasi resistivitas hingga suhu yang sangat rendah ($<200\text{ K}$). Karakteristik ini mirip dengan karakteristik yang terjadi pada material Isolator Mott akan bersifat Isolator Mott sempurna jika dilakukan karakterisasi resistivitas dengan menggunakan suhu yang jauh lebih rendah (range suhu lebih besar).

Karakterisasi dengan difraksi sinar-x, didapatkan grafik XRD kristal hasil sintesis seperti ditunjukkan gambar 3. Sebagai data referensi, pada penelitian ini digunakan data XRD MEM(TCNQ)₂ oleh Bert Van Bodegom, 1980 [5]. Analisa XRD yang dilakukan adalah dengan kualitatif. Jika dibandingkan antara kedua grafik XRD (hasil sintesis dan referensi) hampir semua puncak kristal hasil sintesis sesuai dengan puncak kristal grafik referensi. Namun terdapat sebuah puncak yang tidak koheren, yaitu pada sudut 2θ (57°). Hal ini dikarenakan pengaruh penggunaan plastisin dalam proses analisa XRD, sehingga puncak plastisin masih terdapat dalam grafik XRD sintesis MEM(TCNQ)₂. Namun, karena secara kualitatif puncak XRD hasil sintesis dengan referensi sebagian besar koheren, maka disimpulkan bahwa struktur kristalnya secara kualitatif sesuai dengan referensi, yaitu triklinik P1 [5].

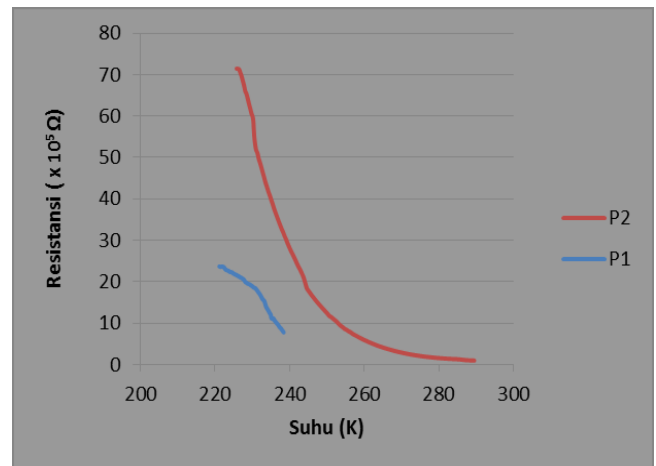
B. Kristal β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂

Karakterisasi resistivitas menghasilkan grafik pada gambar 4. Berdasarkan grafik tersebut, seiring dengan penurunan suhu, nilai resistivitas semakin besar. Namun pada suhu $291,83\text{ Kelvin}$ (mendekati suhu kamar) kristal ini memiliki resistivitas sebesar $19731,3\ \Omega\text{cm}$. Resistivitas ini termasuk

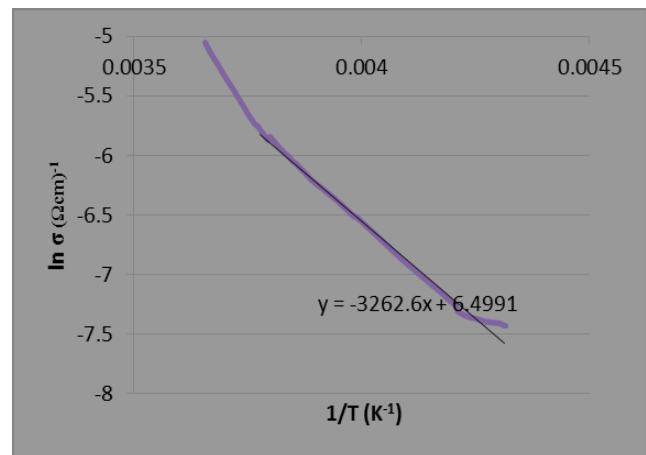
dalam resistivitas semikonduktor yang memiliki rentang antara $10^8 \Omega\text{cm}$ hingga $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada suhu kamar kritisal $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ yang dihasilkan bersifat semikonduktor. Namun, jika karakterisasi terus dilakukan hingga suhu yang sangat rendah, maka resistivitas akan semakin bertambah dengan nilai yang sangat besar. Dan diperkirakan pada kondisi tersebut telah berada dalam rentang celah energi isolator.

Dengan metode perhitungan yang sama dengan kristal sebelumnya, didapatkan grafik respon $\ln \sigma$ dan $1/T$ pada kristal $(\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2)$, pada gambar 4. Didapatkan persamaan garis dengan nilai $y = -583.09x + 1,9497$ pada daerah tertentu pada grafik. Berdasarkan persamaan garis grafik tersebut, $-583,09$ merupakan nilai dari $-E_{\text{gap}}/2k_B$. Sehingga berdasarkan perhitungan didapatkan nilai celah energi kristal $\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ sebesar $0,049 \text{ eV}$. Celah energi sebesar $0,049 \text{ eV}$ termasuk dalam rentang celah energi semikonduktor. Namun, dengan faktor yang sama pada karakterisasi kristal sebelumnya, pada penelitian ini hanya dilakukan karakterisasi resistivitas dengan penurunan suhu hingga $114,51 \text{ K}$ atau masih dalam rentang perbedaan suhu yang kecil dari suhu awal $273,513 \text{ K}$. Dengan karakter resistivitas yang semakin meningkat seiring dengan penurunan suhu, jika karakterisasi pada kristal ini terus dilakukan hingga suhu yang sangat rendah, maka resistivitas akan semakin meningkat hingga orde yang sangat besar sehingga menghasilkan sesuai dengan teori isolator mott.

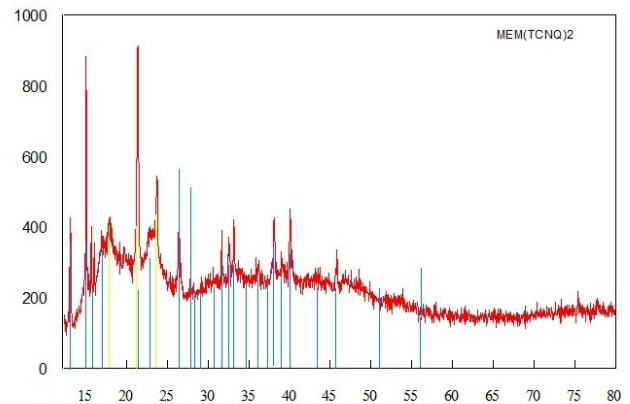
Gambar 6 menunjukkan grafik hasil XRD kristal $\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$. Terdapat sebagian puncak plastisin yang berbau dengan puncak kristal $\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$, dikarenakan kristal yang terlalu sedikit untuk dapat ditembak oleh sinar x, sehingga perlu ditambahkan plastisin dalam karakterisasi. Sebagai data referensi, pada penelitian ini digunakan data XRD $\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ oleh Kobayashi, et al, 1986 [8]. Analisa XRD yang dilakukan adalah dengan analisa kualitatif. Jika dibandingkan antara kedua grafik XRD (hasil sintesis dan referensi) hampir semua pucak kristal hasil sintesis sesuai dengan puncak kristal grafik referensi. Garis kuning menunjukkan puncak plastisin, sementara garis biru menunjukkan puncak kristal $\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$. Namun beberapa puncak yang tidak koheren, yaitu pada sudut 2θ (49° dan 53°). Pada sudut tersebut terdapat puncak $\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ hasil sintesis yang tidak terdapat dalam referensi. Setelah dilakukan *search match*, diapatkan bahwa kedua puncak tersebut merupakan puncak suatu fase dengan salah satu unusrnya adalah Cl_2 . Sehingga karena secara kualitatif puncak XRD hasil sintesis dengan referensi sebagian besar koheren, maka disimpulkan bahwa struktur kristalnya secara kualitatif sesuai dengan referensi, yaitu triklinik dengan P1 [8].



Gambar 1. Perbandingan grafik respon resistansi terhadap suhu kritisal $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ antara percobaan P1 (Penulis, dkk, 2012) dengan P2 (M.Pauzan, dkk, 2013)



Gambar 2. Grafik respon $\ln \sigma$ dan $1/T$ pada kristal $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$



Gambar 3. Grafik hasil XRD kristal $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$

IV. KESIMPULAN

Penelitian ini berhasil mengkonfirmasi pembentukan kristal $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ dan $\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ dalam rentang celah energi semikonduktor, namun kecenderungan resistivitas yang tetap terus bertambah seiring dengan penurunan suhu menunjukkan transisi dari konduktor ke

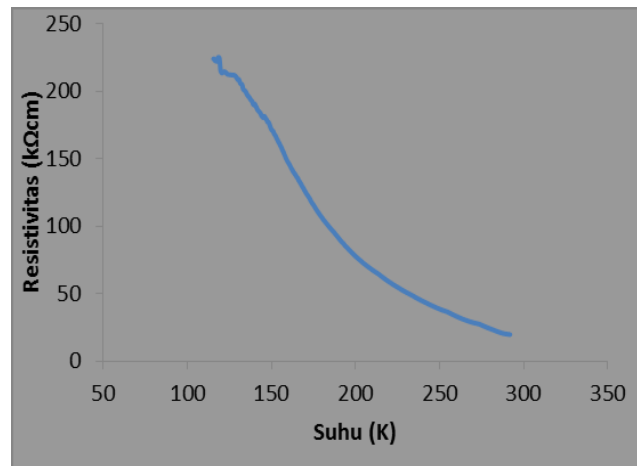
isolator yang dikenal dengan isolator mott. Penambahan arus input, waktu dalam proses elektrokimia, dan komposisi bahan dalam sintesis ini terbukti dapat menambah resistivitas bahan tersebut.

UCAPAN TERIMA KASIH

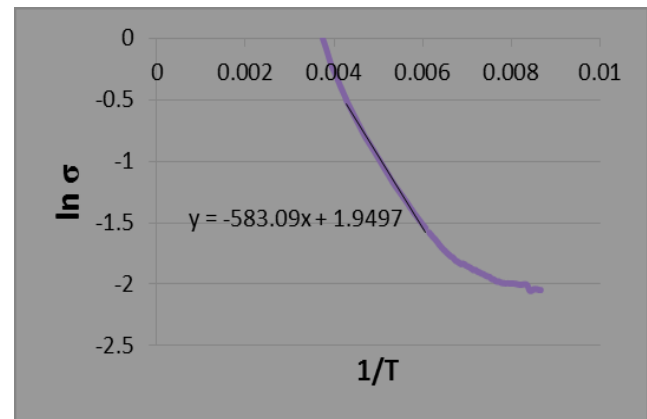
Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Darminto dan Prof. Hiromi Taniguchi selaku dosen yang telah membimbing penulis dalam penelitian Tugas Akhir ini. Dan kepada Universitas Saiatama, Jepang yang telah memberi kesempatan penulis untuk melakukan penelitian Tugas Akhir selama satu bulan

DAFTAR PUSTAKA

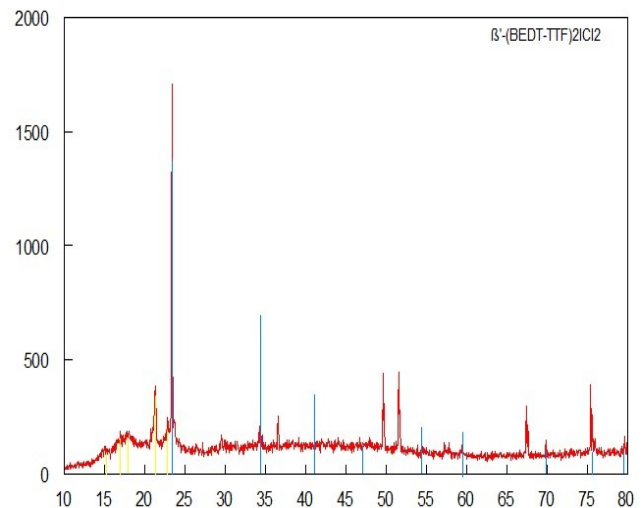
- [1] Kachan, Joe., Bosi, Stephen. 2013. Superconductivity.
- [2] Callister, W.D. 2001. Fundamentals of Materials Science and Engineering. John Willey & Sons, Inc.
- [3] Taniguchi, H., et, al. 2003. "Superconductivity at 14.2 K in Layered Organics Under Extreme Pressure". Journal of the Physical Society of Japan.
- [4] Elert, Glenn. 1998. "Superconductivity". Condensed Matter. The Physical Hypertextbook.
- [5] Bodegom, B.V. 1980. "Changes in the Structure of the 1:2 Complex of *N-Ethyl-N-methylmorpholinium* and 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane, MEM(TCNQ)₂, above Room Temperature (Determination of the structures at 294 and 323 K)". Acta Cryst. (1981). B37, 857-863.
- [6] Jorena. 2013. "Menentukan Energi Gap Semikonduktor Silikon Melalui Pengukuran Resistansi Bahan pada Suhu Beragam". Jurnal Penelitian Sains Volume 12 Nomer 1(B) 12104.
- [7] Kartika, N.L. 2012. "Sintesis dan Karakterisasi Kristal Organik β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ dan β -(BEDT-TTF)₂I₃". Laporan Tugas Akhir program Sarjana Jurusan Fisika, Fakultas Matematika & Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Padjajaran, Bandung.
- [8] Kobayashi, H., Kato, R., Kobayashi, A., Saito, G. 1986. "The Crystal Structure of β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂. A modification of the Organic Superconductor, β -(BEDT-TTF)₂I₃". Chemistry Letters, pp. 89-92. The Chemical Society of Japan.
- [9] Laughlin, R.B. 2012. A Critique of Two Metals. <URL: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/9709195>>
- [10] Liang, Suhua. 2013. Mott Insulator and Hubbard Model. UTK Physics.
- [11] Nikolic, B.K. 2013 "Quick and Dirty Introduction to Mott Insulator". Phs 624: Introduction to Solid State Physics. Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, USA.



Gambar 4. Grafik respon resistivitas terhadap perubahan temperatur pada kristal organik β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ dengan arus input 2 μ A selama delapan hari



Gambar 5 Grafik respon $\ln \sigma$ terhadap $1/T$ pada kristal



Gambar 6. Grafik XRD kristal β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂