

SINTESIS DAN KARAKTERISASI BAHAN ORGANIK SUPERKONDUKTOR β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ DAN β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$

NADYA LARASATI^{‡,1}, THORIQ S. RAHMAN¹, EVAN MULYANA¹, LUSI SAFRIANI¹, TANIGUCHI², RISDIANA¹

¹Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran,

Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

²Department of Physics, Saitama University

Abstrak. Telah dilakukan sintesis bahan *Bis-(ethyleneditio)-tetrathiafulvalene* (BEDT-TTF) dengan dua jenis anion yang digunakan sebagai penerima elektron yaitu I $_3^-$ dan ICl $_2^-$ dengan menggunakan metode elektrosintesis untuk mempelajari cara pembuatan kristal dan karakteristik sifat listrik bahan. Karakterisasi resistivitas listrik dilakukan dengan menggunakan metode *four point probe*. Dua jenis kristal organik dengan struktur kristal yang berbeda yaitu β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ dan β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ berhasil diperoleh. Kristal β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ memiliki nilai resistivitas yang menurun seiring dengan penurunan suhu yang menandakan bahwa kristal tersebut adalah logam organik. Sedangkan kristal β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ memiliki nilai resistivitas yang meningkat seiring dengan penurunan suhu, yang menandakan bahwa kristal tersebut bersifat sebagai antiferromagnetik insulator. Penyebab perbedaan sifat ini adalah perbedaan struktur kristal tipe β dan β' yang mempengaruhi transfer muatan pada masing-masing kristal.

Kata kunci : β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$, metode elektrosintesis, resistivitas

Abstract. Organic molecules of BEDT-TTF with two different types of anions, namely I $_3^-$ and ICl $_2^-$ have been successfully synthesized by electro-synthesis to investigate the crystal growth and their electrical properties. Electrical resistivity is characterized using four point probe methods. For (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ that has β type structure, the electrical resistivity decreases with decreasing temperature indicating β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ is a metal organic. For (BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ that has β' type structure, the electrical resistivity increases with decreasing temperature indicating β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ acts as antiferromagnetic insulators. It found that charge transfer in each crystal is strongly depending on the type of crystal structure.

Keywords : β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$, electro-synthesis size method, electrical resistivity

1. Pendahuluan

Bahan superkonduktor adalah bahan yang memiliki resistivitas nol dan sifat diamagnetik sempurna dibawah suhu kritisnya [1]. Pada awal perkembangan penelitian bahan superkonduktor, bahan yang ditemui memiliki sifat ini adalah bahan yang terbuat dari logam murni yang dikenal sebagai kelompok superkonduktor tipe-I dengan suhu kritis yang rendah. Sejak tahun 1960 mulai dikembangkan bahan superkonduktor yang terbuat dari bahan campuran logam dan oksida keramik yang dikenal sebagai kelompok superkonduktor tipe-II [1]. Pada umumnya bahan pembentuk superkonduktor tersebut adalah senyawa anorganik. Mulai tahun 1979, dikembangkan pula pembuatan bahan superkonduktor dengan komponen utamanya berasal dari bahan organik yaitu *Bis-(ethyleneditio)-tetrathiafulvalene* (BEDT-TTF) yang kemudian dikenal dengan nama superkonduktor organik. Superkonduktor organik merupakan superkonduktor yang terdiri dari bahan organik sebagai molekul basis dan bahan anorganik sebagai anion. Penggunaan anion yang berbeda menghasilkan sifat yang berbeda pula pada kristal yang terbentuk. Hal tersebut berpengaruh pada transfer muatan pada struktur kristal organik. Transfer muatan pada struktur kristal organik menentukan besarnya suhu kritis serta sifat kelistrikan pada kristal yang terbentuk. Kelompok kristal (BEDT-TTF) $_2$ X memiliki suhu kritis yang cukup tinggi dan memiliki banyak variasi struktur kristalin[1]. Penelitian sebelumnya memperlihatkan bahwa kristal β -(BEDT-

[‡] email : larasatinadya8@gmail.com

TTF) $_2$ I $_3$ memiliki sifat superkonduktivitas pada suhu 1.5 K, sedangkan kristal β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ memiliki sifat superkonduktivitas pada suhu 14.2 K [2,3].

Dalam penelitian ini disintesis molekul organik BEDT-TTF dengan dua jenis komponen anorganik sebagai anion, yaitu I $_3^-$ dan ICl $_2^-$ untuk mengetahui pengaruh anion tersebut terhadap sifat listriknya.

2. Eksperimen

2.1. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk mensintesis β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ adalah BEDT-TTF, (n-Bu) $_4$ NI $_3$, 1.1.2- *Trichloroethane* (TCE) dan *Chlorobenzene*. Sedangkan bahan-bahan untuk mensintesis kristal organik superkonduktor β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ adalah BEDT-TTF, (n-Bu) $_4$ NICl $_2$, *Tetrahydrofuran* (THF), 1.1.2- *Trichloroethane* (TCE), *Chlorobenzene* dan *Tetrahydrofuran* adalah pelarut-pelarut yang dibutuhkan pada saat proses sintesis.

2.2. Metode Elektrosintesis

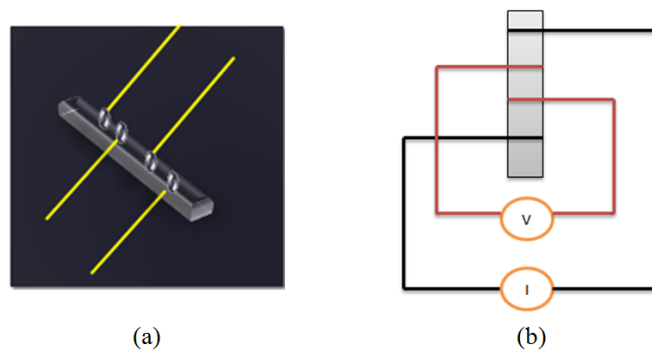
Tahapan untuk mensintesis kristal β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ dan β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ adalah sebagai berikut: pertama memasukkan BEDT-TTF dan (n-Bu) $_4$ NI $_3$ untuk kristal type β serta BEDT-TTF dan (n-Bu) $_4$ NICl $_2$ kristal type β' dalam masing-masing gelas *erlenmeyer* 100 ml. Selanjutnya memasukkan pelarut 1.1.2-TCE diikuti dengan *chlorobenzene* dan *Tetrahydrofuran* masing-masing untuk type kristal yang berbeda. Proses mengaduk menggunakan *magnetic steerer* yang dilakukan selama minimal 24 jam agar seluruh bahan dapat tercampur dengan sempurna. Selanjutnya memindahkan masing-masing larutan kristal organik yang telah diaduk ke dalam sel elektrolisis (100 ml; G2). Memasang dua buah elektroda pada masing-masing mulut gelas dan mengisolasinya dengan parafilm. Elektroda yang digunakan dalam proses elektrosintesis kristal organik ini terbuat dari bahan platinum. Kedua sel elektrolisis tersebut kemudian di simpan di dalam inkubator dan mengaliri sel elektrolisis tersebut dengan arus listrik sebesar 0.5 μ A dan resistansi sebesar 10 k Ω pada suhu inkubator 30 $^{\circ}$ C. Proses elektrosintesis ini berlangsung selama minimal enam hari untuk menumbuhkan kristal pada elektroda. Kedua jenis kristal ini dikeringkan selama kurang lebih dua jam supaya benar-benar tidak terdapat sisa-sisa larutan elektrolit yang menempel pada kristal. Gambar 1 memperlihatkan contoh kristal yang tumbuh pada bagian anoda setelah melalui proses elektrosintesis selama 6 hari.



Gambar 1. Contoh kristal yang tumbuh pada bagian anoda setelah melalui proses elektrosintesis selama 6 hari.

2.3. Pengukuran Resistivitas dengan metode four point probe

Pengukuran resistivitas kedua kristal yang berhasil ditumbuhkan dilakukan dengan metode four point probe. Gambar 2 memperlihatkan skema pemasangan kawat Au pada kristal dengan metode four point probe (a) dan skema pengaliran arus dan tegangan dengan metode tersebut (b). Dengan memberikan tegangan dan arus pada kristal maka dapat terukur besarnya resistansi pada kristal tersebut. Proses pengukuran resistivitas kristal organik dilakukan pada suhu yang berbeda secara menurun. Rentang suhu pengukuran resistivitas yang dilakukan adalah mulai dari 300 K sampai dengan suhu 77 K dengan besar arus yang diberikan adalah sekitar 10 μ A. Proses sintesis dan pengukuran resistivitas terhadap suhu dilakukan di Taniguchi Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Saitama University.

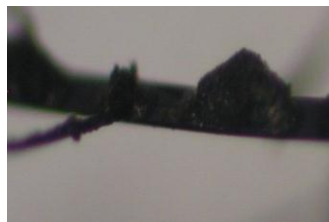


Gambar 2. Skema pemasangan kawat Au pada kristal dengan metode four point probe (a) dan skema pengaliran arus dan tegangan dengan metode tersebut (b).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Karakterisasi Kristal Organik β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

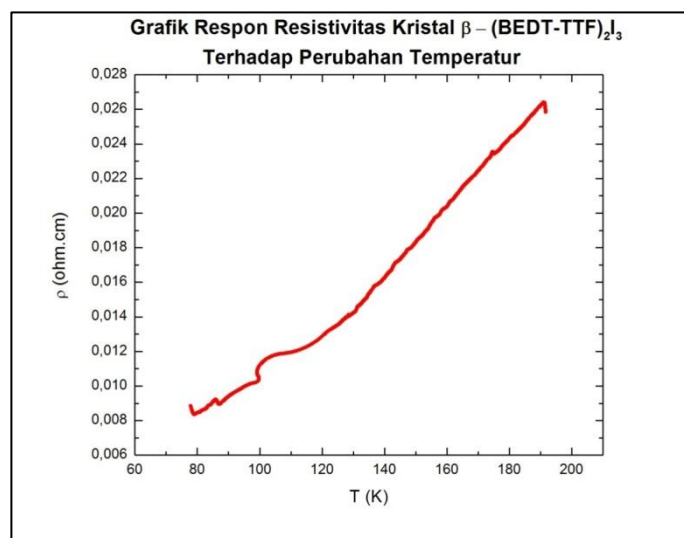
Gambar 3 memperlihatkan kristal β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ hasil sintesis dengan metode elektrosintesis. Kristal yang dihasilkan berwarna hitam dengan ukuran 1.4 mm \times 0.013 mm \times 0.003 mm. Ukuran kristal yang cukup kecil tersebut kemungkinan disebabkan 6 hari proses elektrosintesis masih terlalu singkat. Namun demikian dengan ukuran tersebut proses pemasangan kawat Au untuk pengukuran resistivitas masih dapat dilakukan.



Gambar 3. Kristal β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ hasil sintesis dengan metode elektrosintesis.

Gambar 4 memperlihatkan hasil karakterisasi resistivitas terhadap suhu pada rentang 300 K sampai dengan 77 K. Nilai resistivitas menurun dengan menurunnya suhu yang merupakan karakteristik bahan konduktor atau logam. Sifat konduktor pada rentang suhu tersebut dapat dianalisis dengan melihat struktur dan sifat transfer muatan pada bahan. β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

memiliki anion triatomik linear yang memiliki struktur kristal kuasi dua dimensi [4]. Kristal dibangun oleh lapisan molekul BEDT-TTF yang diapit oleh lapisan anion I_3^- . Orbital elektron pada cincin benzen BEDT-TTF tersusun menumpuk sehingga membentuk suatu pita konduksi. Anion yang mengapit bahan organik tersebut mendonorkan elektron pada molekul BEDT-TTF dan mengisinya kurang lebih 0.5 elektron per molekul. Sebagai akibatnya, pita konduksi yang dibangun oleh lapisan molekul BEDT-TTF terisi sebagian oleh elektron, sehingga material ini bersifat seperti logam. Sifat logam ini hanya terpantau pada lapisan BEDT-TTF saja, sedangkan pada arah tegak lurus, anion yang bersifat insulator memblok transfer muatan. Oleh sebab itu muatan bertransportasi dalam dua arah yang tegak lurus. Sehingga kristal BEDT-TTF yang memiliki struktur kristal tipe β , disebut kuasi dua dimensi.



Gambar 4. Hasil karakterisasi resistivitas terhadap suhu pada rentang 300 K sampai dengan 77 K untuk kristal β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$.

3.2. Hasil Karakterisasi Kristal Organik β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$

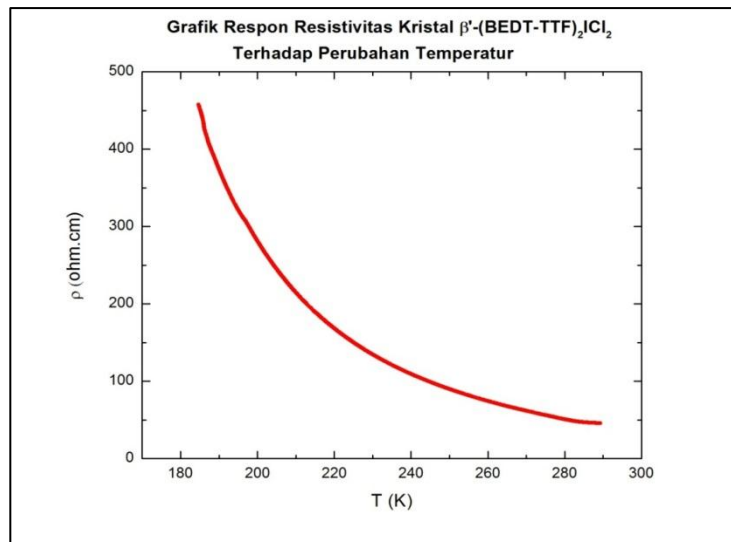
Kristal organik β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ yang dihasilkan dengan pertumbuhan menggunakan metode elektrosintesis berukuran rata-rata sekitar 1.15 mm \times 0.16 mm \times 0.09 mm seperti diperlihatkan pada Gambar 5. Walaupun ukurannya cukup kecil, proses pemasangan kawat Au untuk pengukuran resistivitas masih tetap dapat dilakukan dengan baik.



Gambar 5. Kristal organik β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ yang dihasilkan dengan pertumbuhan menggunakan metode elektrosintesis berukuran rata-rata sekitar 1.15 mm \times 0.16 mm \times 0.09 mm.

Gambar 6 memperlihatkan karakteristik nilai resistivitas terhadap perubahan suhu untuk kristal β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$. Nilai resistivitas bertambah tinggi seiring dengan penurunan suhu. Respon

resistivitas yang diberikan oleh kristal organik β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ memperlihatkan respon yang sama ketika bahan semikonduktor diberikan perubahan suhu secara menurun.



Gambar 6. Karakteristik nilai resistivitas terhadap perubahan suhu untuk kristal β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂.

Proses sintesis menghasilkan kristal organik berbasis bahan organik molekul BEDT-TTF dengan anion anorganik ICl₂⁻ menghasilkan tipe β' pada struktur kristalnya. Anion memiliki posisi yang miring yang berbeda dengan kristal tipe β dimana anionnya memiliki posisi horizontal yang sempurna. Hal ini disebabkan oleh ukuran anion ICl₂⁻ lebih kecil daripada anion I₃⁻. Atom Cl memiliki jari-jari yang lebih kecil dibandingkan dengan jari-jari atom yang dimiliki oleh I (Iodin). Akibatnya molekul BEDT-TTF yang ujungnya terhubung pada anion mengalami kemiringan. Struktur ini mengubah sistem konduksi pada lapisan molekul BEDT-TTF. Sehingga transfer muatan terjadi pada arah sepanjang susunan molekul BEDT-TTF (bergerak vertikal menuju lapisan anion) sehingga strukturnya menjadi struktur kristal satu dimensi. Pergerakan muatan dalam satu dimensi mengakibatkan sifat kelistrikan pada kristal β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ lebih bersifat semikonduktor atau insulator. Eksperimen lanjutan kristal ini menemukan struktur spin mengalami fasa antiferromagnetik (T_N) ketika suhu 22 K [2]. Sifat superkonduktivitas pada kristal dengan anion ICl₂⁻ muncul ketika diberikan tekanan sekitar 9 GPa [3,5].

4. Kesimpulan

Telah berhasil dilakukan sintesis bahan *Bis-(ethyleneditio)-tetrathiafulvalene* (BEDT-TTF) dengan dua jenis anion yaitu I₃⁻ dan ICl₂⁻ dengan menggunakan metode elektrosintesis untuk mempelajari cara pembuatan kristal dan karakteristik sifat listrik bahan. Dua jenis kristal organik dengan struktur kristal yang berbeda yaitu β -(BEDT-TTF)₂I₃ dan β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ berhasil diperoleh dengan ukuran masing masing sekitar 1.4 mm × 0.013 mm × 0.003 mm dan 1.15 mm × 0.16 mm × 0.09 mm. Kristal β -(BEDT-TTF)₂I₃ memiliki nilai resistivitas yang menurun seiring dengan penurunan suhu yang menandakan bahwa kristal tersebut adalah logam organik. Sedangkan kristal β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ memiliki nilai resistivitas yang meningkat seiring dengan penurunan suhu, yang menandakan bahwa kristal tersebut bersifat sebagai antiferromagnetik insulator. Penyebab

perbedaan sifat ini adalah perbedaan struktur kristal tipe β dan β' yang mempengaruhi transfer muatan pada masing- masing kristal.

Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terimakasih untuk dukungan dana dari Kanryu Program Universitas Saitama serta Taniguchi's Lab yang membantu penulis untuk melaksanakan penelitian.

Daftar Pustaka

1. Mourachkine, Andrei., Room Suhue Superconductivity, Cambridge, United Kingdom : Cambridge International Science Publishing, 2003.
2. Taniguchi, Hiromi, et al. Superconductivity at 14.2 K in Layered Organics under Extreme Pressure. *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 72,(3), 2002, 468 – 471.
3. Taniguchi, Hiromi, et al. Superconductivity induced by extremely high pressure in layered organics, β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂. *Journal Physics IV France* 114 , 2004, 273-276.
4. Kaminskii, V.F, et al. Crystal Structure of the Organic Superconductor ETI₃. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 39, No. 1, 1983, 15-18.
5. Adachi, Takafumi, et al. Electrical Properties of an Organic Conductor, β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ up to 10 Gpa. *The Chemical Society of Japan*, 2000, 406 – 407.