

Analisa Efek Jahn Teller Terhadap Struktur Kristal Senyawa Delafossite $\text{AgCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,04$)

Lalu A. Didik¹

¹ Program Studi Tadris Fisika, Universitas Islam Negeri Mataram, Nusa Tenggara Barat, Indonesia. E-mail: laludidik@uinmataram.ac.id

Info Artikel

Article history:

Received : 17-02-2019

Revised : 24-04-2019

Accepted : 10-05-2019

Kata Kunci :

Dopi; Delafossite; AgCrO_2 ; Crystal Maker; Efek Jahn-Teller.

Cara Sitasi :

Didik, L.A (2019). Analisa Efek Jahn Teller Terhadap Struktur Kristal Senyawa Delafossite $\text{AgCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,04$). Indonesian Physical Review, 2(2), 49 - 56

DOI :

<https://doi.org/10.29303/ipr.v2v2.22>

Abstrak

Telah dilakukan visualisasi struktur kristal senyawa delafossite AgCrO_2 yang didoping doping ion Ni^{2+} menggunakan software Crystal MakerX 10.4. Input Data dengan Grup Ruang Nomor 166 dan Tabel Wick Offnya diperoleh dari American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD). Berdasarkan hasil visualisasi tampak bahwa terjadi peningkatan nilai parameter kisi pada arah sumbu z (parameter kisi c) dan volume sel kristal. Fenomena ini dapat dijelaskan menggunakan efek Jahn - Teller. Jika kita meninjau menurut konfigurasi energinya, ion Cr^{3+} memiliki konfigurasi $(t_{2g})^3(e_g)^0$ yang mana orbital t_{2g} , 3 elektron 3d yang boleh mengisi orbital d_{xy} sedangkan ion Ni^{2+} memiliki konfigurasi $(t_{2g})^6(e_g)^2$ yang mana orbital e_g boleh diisi oleh 2 elektron 3d yang menempati d_{z^2} . Misalkan ion Cr^{3+} yang digantikan terletak pada orbita d_{xy} digantikan oleh ion Ni^{2+} yang memiliki orbital d_{z^2} sehingga 6 atom oksigen pada bagian oktahedral CrO_6 akan bergerak menjauhi ion Cr^{3+} sehingga 2 atom oksigen pada dumbell Ag - O sepanjang sumbu z juga akan ikut berpindah. Akibatnya terjadi distorsi secara spontan sepanjang sumbu x, y, dan z menyebabkan terjadinya peningkatan parameter kisi. Adanya distorsi ini mengakibatkan hilangnya degenerasi sehingga senyawa lebih stabil.

Copyright © 2019 IPR. All rights reserved.

Pendahuluan

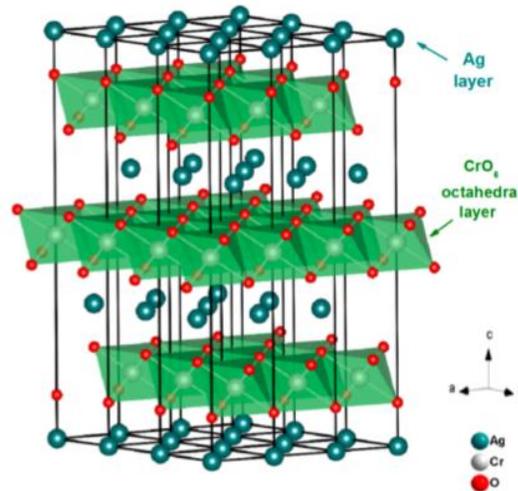
Beberapa tahun terakhir, bahan antiferomagnetik menjadi bahan kajian yang relatif banyak dilakukan dalam fisika material. Sistem kisi maupun struktur geometri dalam dua dimensi (2D) telah menjadi perhatian. Salah satu kajian yang menarik adalah senyawa delafossite seperti CuCrO_2 , CuAlO_2 dan CuFeO_2 , AgCrO_2 [1-4].

Delafossite biasanya digunakan dalam teknologi Transparent Conductive Oxide (TCO). TCO merupakan teknologi yang sangat penting pada material zat padat. TCO mengkombinasikan sifat transparan material pada daerah frekuensi cahaya tampak dengan konduktivitas listrik yang tinggi [5]. Terdapat dua jenis TCO yaitu, elektron (n - doped) SnO_2 , In_2O_3 dan ZnO yang didoping dengan unsur di sebelah kanannya dalam sistem periodik dan Hole (p - doped) dengan lebar gap seperti semikonduktor yang sangat sulit dibuat [2,6].

Banyak peralatan berteknologi tinggi seperti plat panel, layar sentuh, dan baterai film tipis menggunakan prinsip TCO tersebut [4,6]. Material TCO biasanya terbuat dari bahan oksida insulator yang melalui doping menjadi lebih konduktif dan lebih transparan pada cahaya tampak.

Delafossite memiliki struktur AMO_2 . Struktur ini didiskripsikan berturut - turut dengan bagian octahedral MO_6 yang dipisahkan dengan cation A dalam koordinasi sederhana O-A-O. Jaringan triangular M berhubungan dengan sifat magnetik dan bergantung dengan M, senyawa delafossite memiliki perbedaan struktur dan transisi magnetic [7]. Sebagai contoh $CuFeO_2$, tidak ada polarisasi yang terjadi tanpa pemberian medan magnetik, berapapun temperaturnya. Hal ini terjadi karena $CuFeO_2$ memiliki kisi magnetik jenuh yang kita gambarkan seperti 4 sublattice ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) [4,8]. Tapi dalam aplikasinya, dengan penggantian bagian Fe, sangat memungkinkan terjadinya polarisasi tanpa medan magnet, seperti pada $CuCrO_2$ dan $AgCrO_2$ [3,4,7]. $CuCrO_2$ dan $AgCrO_2$ memiliki induksi spin ferroelectric, dan polarisasi dapat terjadi di bawah T_N tanpa pengaruh medan magnetik.

Berdasarkan tinjauan mikroskopik, awalnya terdapat teka-teki, simetri trigonal dari senyawa delafossite $AgCrO_2$ memiliki beberapa halangan untuk membuat model teori standar. Namun diusulkan bahwa polarisasi elektrik merupakan hasil dari suatu modulasi, sebagai konsekuensi pasangan spin-orbit, hibridasi antara ion 3d pembawa spin dan ikatan ion oksigen [3].



Gambar 1. Struktur Kristal senyawa delafossite $AgCrO_2$ pada Bidang Hexagonal [3].

$AgCrO_2$ dalam grup ruang memiliki struktur $R-3m$ pada temperatur ruang (dalam bentuk hexagonal dengan parameter kisi $a = 2,9854 \text{ \AA}$ dan $c = 18,5091 \text{ \AA}$ pada temperatur ruang seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Hanya bagian oktahedran CrO_6 memiliki $T_N = 24 \text{ K}$ [3,7,9] dan menunjukkan korelasi magnetik yang pendek sepanjang sumbu c .

Sejauh ini telah banyak dilakukan penelitian terhadap struktur dan sifat fisis delafossite $AgCrO_2$ [3,10]. Selain itu telah banyak penelitian mengenai doping ion senyawa delafossite. Misalnya saja doping senyawa delafossite $CuCrO_2$ dengan ion Ni^{2+} [11,12]. Dalam penelitiannya, Zheng fokus pada konduktivitas bahan hasil dan sedikit membahas

mengenai struktur hasil doping sedangkan Lalu A. Didik focus terhadap ukuran butir kristal.

Efek Jahn-Teller

Distorsi koordinat polyhedra dalam struktur kristal senyawa logam transisi dapat dijelaskan dengan efek Jahn - Teller [13]. Jahn dan Teller menunjukkan bahwa keadaan dasar atau level energi terendah suatu molekul terdegenerasi. Molekul tersebut dapat terdistorsi dengan spontan menjadi simetri terendah sehingga menghilangkan degenerasi dan membuat satu level energi yang stabil. Sebagai contoh, jika suatu orbital 3d seluruhnya kosong atau seluruhnya terisi penuh sedangkan jumlah energi hanya terisi sebagian, ion logam transisi diperidiksi terdistorsi secara spontan menjadi geometri yang berbeda yang konfigurasi elektronnya lebih stabil membuat level energi yang paling rendah terisi sebagian.

Gaya distorsi dalam efek Jahn - Teller dapat diilustrasikan dengan meninjau ion Mn^{3+} pada koordinasi oktahedran dengan oksigen. Ion Mn^{3+} memiliki konfigurasi spin $(t_{2g})^3(e_g)^1$ yang mana orbital t_{2g} diisi oleh 1 elektron 3d dan keempat elektron boleh mengisi $d_{x^2-y^2}$ atau d_z^2 . Jika 4 atom oksigen dalam bidang x-y bergerak menuju ion Mn^{3+} , sebagai akibatnya 2 atom oksigen sepanjang sumbu z juga berpindah sehingga elektron e_g pada orbital d_z^2 akan menumbuk ion oksigen yang lebih kecil dari orbital $d_{x^2-y^2}$. Oleh karena itu, grup orbital e_g akan dipisah dengan orbital d_z^2 ke dalam 2 level energi sehingga lebih stabil. Pada waktu yang sama grup orbital t_{2g} terbagi ke dalam 2 level energi d_{xz} dan d_{yz} menjadi lebih stabil daripada orbital d_{xy} .

Metode Eksperimen

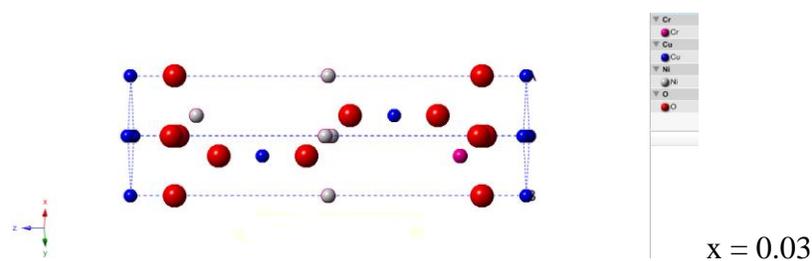
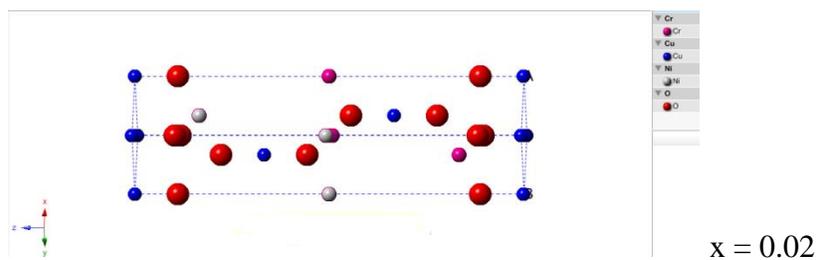
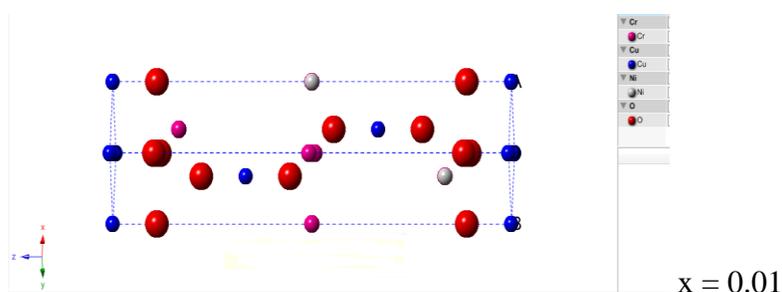
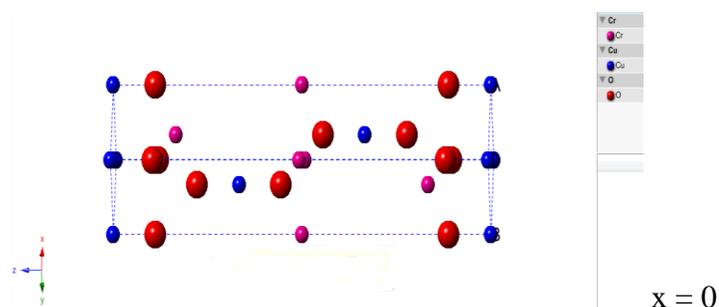
Penelitian ini bertujuan untuk menunjukkan adanya distorsi medan Kristal yang mempengaruhi nilai parameter kisi Kristal akibat adanya doping. Parameter kisi dan visualisasi struktur Kristal setelah didoping digunakan aplikasi Crystal Maker X 10.4. Input data dan Tabel Wyck Off diperoleh dari American Mineralogist Crystal Structure Database dengan grup ruang $AgCrO_2$ R-3m (166) dan parameter kisi $a = b = 2,9854 \text{ \AA}$, $c = 18,5091 \text{ \AA}$ serta $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120$ [3]. Menggunakan metode ini didapatkan volume sel dan visualisasi struktur kristal.

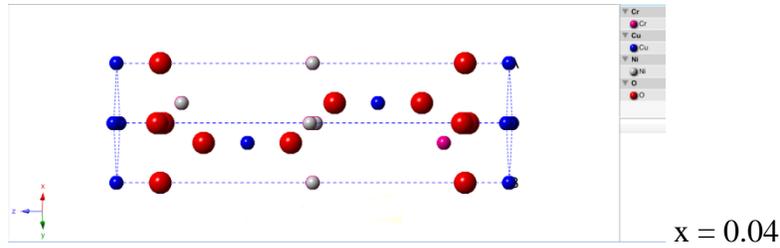
Hasil dan Pembahasan

Gambar 2 menunjukkan hasil visualisasi doping ion Ni^{2+} terhadap senyawa delafossite $AgCr_{1-x}Ni_xO_2$. Tampak bahwa setelah didoping dengan ion Ni^{2+} terdapat pergeseran ion Ag^+ yang mengakibatkan meningkatnya parameter kisi c (pada gambar ditunjukkan dengan semakin panjangnya sumbu horizontal).

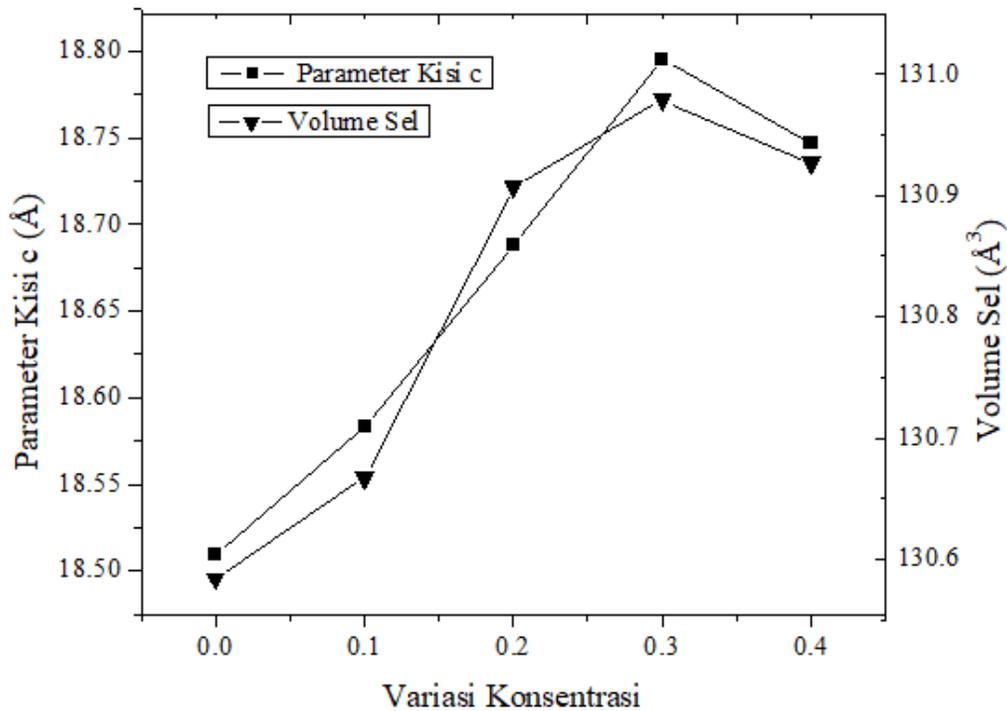
Ukuran volume Kristal dan parameter kisi c juga meningkat dengan penambahan ion Ni^{2+} seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Jika ditinjau secara umum, sebenarnya terjadi peningkatan volume sel pada semua variasi konsentrasi molar jika dibandingkan dengan volume sel pada $x = 0$, begitu pula pada kasus parameter kisi. Secara umum terjadi peningkatan kisi jika dibandingkan dengan parameter kisi saat $x = 0$. Penggantian sebanyak x persen ion Cr^{3+} ($r_c = 0,064 \text{ nm}$) oleh divalen Ni^{2+} ($r_c = 0,078 \text{ nm}$) akan meningkatkan nilai parameter kisi senyawa Delafossite $AgCr_{1-x}Ni_xO_2$.

Terjadinya peningkatan kisi dan volume sel ini dapat dijelaskan dengan meninjau jari - jari ion pengganti Cr^{3+} . Jika delafossite AgCrO_2 didoping dengan ion divalen misalnya ion Ni^{2+} maka akan terjadi penggantian sebanyak x persen ion Cr^{3+} oleh ion divalen (ion Ni^{2+}). Karena jari - jari ion pendoping lebih besar, akibatnya volume senyawa bahan akan ikut meningkat sehingga parameter kisi akan bertambah besar. Namun suatu saat akan terjadi saturasi. Akibatnya suatu saat volume sel akan cenderung konstan atau bahkan menurun yang disebabkan karena tidak semua ion penopan dapat menggantikan ion induk.





Gambar 2 . Struktur Kristal $\text{AgCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ Menggunakan Software Crystal Maker Ditinjau pada Bidang (111).

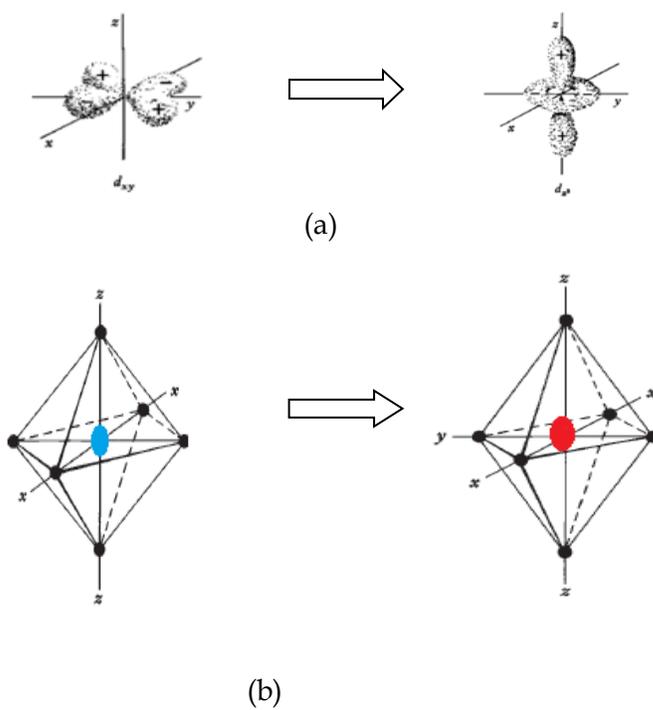


Gambar 3. Perubahan Panjang Kisi c dan Volume Sel Kristal $\text{AgCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ Akibat Penambahan Ion Ni^{2+} .

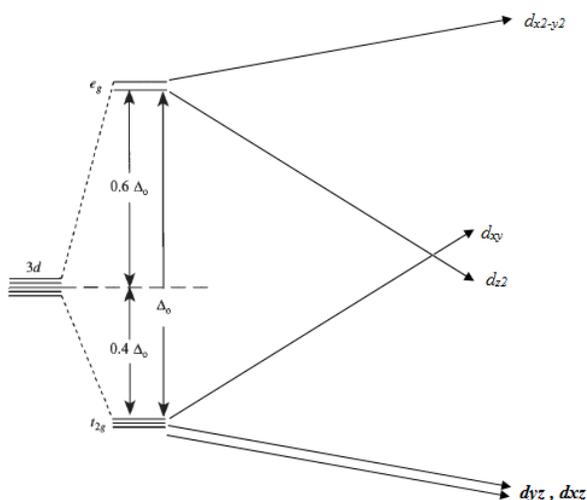
Fenomena tersebut berkaitan dengan keadaan energy ion induk. Distorsi pada arah vertical dapat terjadi selama energy induk berpartisipasi dari keadaan dasar menuju keadaan energy lebih tinggi. Sampai akhirnya tidak cukup energy yang dapat mendistorsi sel induk sehingga akan menghasilkan saturasi. Adanya distorsi inilah yang sering disebut sebagai Efek Jahn Teller [13]. Untuk lebih jelasnya mari kita tinjau ilustrasi efek Jahn Teller pada Gambar 4.

Jika kita meninjau menurut konfigurasi energinya, ion Cr^{3+} memiliki konfigurasi $(t_{2g})^3(e_g)^0$ yang mana orbital t_{2g} , 3 elektron 3d yang boleh mengisi orbital d_{xy} sedangkan ion Ni^{2+} memiliki konfigurasi $(t_{2g})^6(e_g)^2$ yang mana orbital e_g boleh diisi oleh 2 elektron 3d yang menempati d_{z^2} . Misalkan ion Cr^{3+} yang digantikan terletak pada orbita d_{xy} digantikan oleh ion Ni^{2+} yang memiliki orbital d_{z^2} sehingga 6 atom oksigen pada bagian oktahedral CrO_6 akan bergerak menjauhi ion Cr^{3+} sehingga 2 atom oksigen pada dumbell Ag - O sepanjang

sumbu z juga akan ikut berpindah. Akibatnya terjadi distorsi secara spontan sepanjang sumbu x, y, dan z menyebabkan terjadinya peningkatan parameter kisi. Adanya distorsi ini mengakibatkan hilangnya degenerasi sehingga senyawa lebih stabil.



Gambar 4. Ilustrasi efek Jahn - Teller pada $\text{AgCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (a) Tinjauan pada Masing - Masing Orbital, (b) Distorsi Ligan untuk Menghilangkan Degenerasi pada Bagian Oktahedral.



Gambar 5. Diagram Tingkat Energi Memperlihatkan Pemisahan Lebih Lanjut dari Orbital d Sebagai Tatahan Ligan Oktahedral Menjadi Terus Terdistorsi dengan Hilangnya Dua Ligan Trans pada Sumbu z [13].

Perubahan parameter kisi pada koordinasi tetrahedral dapat dijelaskan menggunakan teori distorsi tetragonal pada koordinasi oktahedral. Distorsi oktahedral akan menyebabkan pemisahan lebih lanjut dari orbital-orbital terdegenerasi, yang bisa cukup besar untuk mengatasi energi perpasangan dan menyebabkan elektron berpasangan. Mari ditinjau kompleks oktahedral yang memiliki konfigurasi d^8 seperti ion Ni^{2+} .

Tampak pada Gambar 5 bahwa dapat terjadi penurunan medan elektrostatik sepanjang sumbu z , baik dengan memindahkan kedua ligan pada sumbu z ke arah jarak yang membesar daripada tetangga - tetangga yang semula identik dalam bidang xy , atau dengan adanya dua ligan yang berlainan pada sumbu z yang memberikan sumbangan yang lebih kecil daripada potensial elektrostatik jika dibandingkan dengan yang disumbangkan oleh keempat lainnya dalam bidang xy .

Tidak bergantung pada asal - usulnya, hasil distorsi tetragonal dari medan yang semula oktahedral adalah pemisahan orbital - orbital $d_{x^2-y^2}$ dan d_{z^2} . Dengan pemisahan tersebut maka medan Kristal cenderung terdistorsi ke arah z , Telah tampak juga bahwa bila distorsi tetragonal, kedua orbital d yang paling tidak stabil sekarang tidak lagi terdegenerasi, tetapi terpisah oleh sejumlah energi Q .

Kesimpulan

Doping ion Ni^{2+} pada senyawa delafossite $AgCr_{1-x}Ni_xO_2$ akan mengakibatkan meningkatnya parameter kisi c dan volume Kristal. Jika ditinjau secara umum, sebenarnya terjadi peningkatan volume sel pada semua variasi konsentrasi molar jika dibandingkan dengan volume sel pada $x = 0$, begitu pula pada kasus parameter kisi. Namun suatu saat akan terjadi saturasi. Akibatnya suatu saat volume sel akan cenderung konstan atau bahkan menurun yang disebabkan karena tidak semua ion pendopan dapat menggantikan ion induk. Adanya peningkatan parameter kisi c dan volume sel dapat terjadi karena penurunan medan elektrostatik sepanjang sumbu z , baik dengan memindahkan kedua ligan pada sumbu z ke arah jarak yang membesar daripada tetangga - tetangga yang semula identik dalam bidang xy , atau dengan adanya dua ligan yang berlainan pada sumbu z yang memberikan sumbangan yang lebih kecil daripada potensial elektrostatik jika dibandingkan dengan yang disumbangkan oleh keempat lainnya dalam bidang xy . Adanya distorsi inilah yang disebut sebagai efek Jahn-Teller.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan ucapan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu penyusunan artikel ini. Semoga apa yang kita lakukan menjadi amal jariyah dan bermanfaat bagi pengembangan ilmu fisika.

Daftar Pustaka

- [1] Karsten Fleischer, Emma Norton, Daragh Mullarkey, David Caffrey and Igor V. Shvets (2017). Quantifying the Performance of P-Type Transparent Conducting Oxides by Experimental Methods. *Materials*, 10, 1019; doi:10.3390/ma10091019

- [2] Steven Mudenda, Girish M. Kale* and Yotamu R. S. Hara (2014). Rapid synthesis and electrical transition in p-type delafossite CuAlO_2 . *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 9233–9239; doi: 10.1039/c4tc01349b
- [3] Sanjay Kumar, Marinela Miclau, and Christine Martin (2013). Hydrothermal Synthesis of AgCrO_2 Delafossite in Supercritical Water: A New Single-Step Process. *Chemistry Materials*. 25, 2083–2088; dx.doi.org/10.1021/cm400420e
- [4] Poienar, M, Damay F, Martin c, Robert J, Petit S. (2009). Spin Dynamics in The Geometrically Frustrated Multiferroic CuCrO_2 . *Physics Review B*, 79, 014412
- [5] Arnold, T. (2009). X-ray Spectroscopy Study of the Electronic Structure of CuCrO_2 . *Physical Review B*, 79, 075102
- [6] Vidal, Julian, Trani F, Bruneval F, Marques M, Botti S. (2010). Effects of Ellectronic and Lattice Polarization on The Band Structure of Dellafossite Transparent Conductive Oxide. ArXif : 0912.0618v2 [cond-mat.mtrl-sci].
- [7] Singh, Kiran, Kundys B, Poenar M, dan Simon C. (2010). Effect of Coupled Ferroelectric and Antiferromagnetic Fluctuations on dilectric anomalis in spin induced multiferroics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22, 445901 (6pp)
- [8] Nakajima T, Mitsuda S, Kanetsuki S, Tanaka K, Fujii K, Terada N, Soda M, Matsuura M, Hirota K. (2007). Electric Polarization Induced by a Proper Helical Magnetic Ordering in a Delafossite Multiferroics $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$. arXif : 0707.27031v1 [cond-mat.str-el]
- [9] Maignan A, Martin C, Fresard R, Eyert V, Guilmeau E, Hebert S, Poenar M, Pelloquin D. (2009). On The Strong Impact of Doping in The Triangular Antiferromagnet CuCrO_2 . *Physical Review B*, 79, 107201
- [10] Lalu A. Didik (2016). Pengaruh Pemberian Medan Magnet terhadap Konstanta Dielektrik Material AgCrO_2 . *Konstan*, Vol. 2 No. 1, Hal. 7 - 10
- [11] Zheng, S.Y, Jiang G.S, Su J.R, Zhu C.F. 2006. The Structural and electrical property of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ Delafossite Compunds. *Materials Letters* , Vol. 60 Issue 29-30 pages 3871-3873
- [12] Lalu A. Didik (2017). Penentuan Ukuran Butir Kristal Dengan Menggunakan Persamaan Scherer Dan Scanning Electron Microscope (SEM): Studi Kasus Kristal $\text{CuCr}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$. *Spin*, Vol. 1, No. 1, Hal. 37 -47.
- [13] Roger G. Burns. (1993). *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. USA: Cambridge University Press.