

Perhitungan Energi Elektrostatik Madelung untuk Bidang (100), (110), dan (001) dari Model Kristal untuk Perovskite Metal Halida

Briandhika Utama*, Yusuf Bayu Wicaksono, Sholehudin Al Ayubi, Fandi Walio,
Rahmat Hidayat*

Abstrak

Beberapa kristal terbentuk oleh ikatan ionik dan strukturnya dapat bersifat stabil, seperti halnya pada garam NaCl. Bentuk struktur kristal dan kestabilannya bergantung pada total energi elektrostatiknya, yang dikenal sebagai energi Madelung. Total energi tersebut diperoleh dengan menghitung energi potensial dari keseluruhan pasangan dua ion bertetangga dalam kristal yang ditinjau, baik yang saling bersebelahan maupun yang tidak bersebelahan secara langsung. Karena sifat perhitungannya itu, perhitungan secara analitik biasanya hanya dapat diperoleh untuk kristal satu dimensi saja, seperti dalam kebanyakan buku teks Zat Padat. Dalam makalah ini kami menunjukkan perhitungan secara numerik dari energi Madelung itu untuk kristal yang kompleks, yakni seperti perovskite metal halida, yang memiliki struktur $CH_3NH_3PbX_3$. Pemahaman akan energi Madelung dalam kristal ini sangat diperlukan karena kristal ini mudah terbentuk tetapi bersifat tidak stabil. Pada tahap ini, karena merupakan kegiatan Research Based Learning, perhitungan energi Madelung disederhanakan dengan menghitung hanya untuk bidang (100), (110), dan (001) saja. Hasil perhitungan menunjukkan adanya perbedaan nilai energi Madelung masing-masing bidang dan adanya hubungan antara energi Madelung dengan jumlah unit sel. Bidang (100) dan (001) memiliki nilai energi Madelung negatif, menandakan struktur bidang ini stabil dan seiring bertambahnya unit sel akan semakin stabil. Sementara bidang (110) memiliki nilai energi Madelung positif, menandakan ketidakstabilan struktur dan semakin bertambahnya unit sel akan menjadi semakin tidak stabil. Kestabilan tertinggi dimiliki oleh bidang (001) karena energi Madelungnya paling negatif.

Kata kunci: energi Madelung, kristal, perovskite metal halida, zat padat

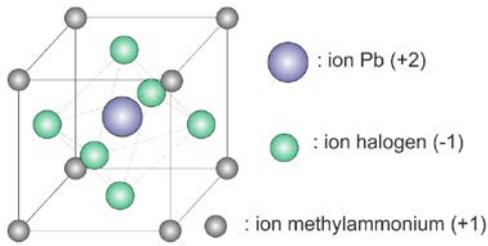
PENDAHULUAN

Kristal ionik terdiri dari susunan ion positif dan ion negatif yang membentuk ikatan ion. Ikatan ion yang terjadi karena adanya interaksi elektrostatik antara ion-ionnya. Di dalam kristal ionik, ion-ion tersusun sedemikian rupa sehingga stabil pada susunan yang memiliki energi ikat terbesar. Pada kristal ionik juga terjadi gaya Van der Waals antara ion. Namun nilainya relatif sangat kecil dibandingkan energi kohesif, yakni pada orde sekitar 1%-2%. [1] Kontribusi utama energi ikat pada kristal ionik berasal dari gaya elektrostatik yang dikenal dengan nama energi Madelung. Besarnya energi ini menjadi ukuran akan kestabilan suatu kristal. Semakin negatif nilainya, maka semakin stabil kristalnya.

Dalam beberapa buku teks dapat ditemukan cara menghitung untuk kristal sederhana, yakni kristal 1 dimensi. Untuk kasus semacam itu penjumlahan keseluruhan energi potensial dapat dilakukan secara analitik dengan menggunakan pendekatan Ewald. [1] Akan tetapi perhitungan untuk struktur kristal dua dan tiga dimensi tidaklah mudah dilakukan secara analitik. Sebagai bagian dari kegiatan Research Based Learning, kami mencoba menerapkan prinsip perhitungan energi Madelung pada kristal dua atau tiga dimensi.

Dalam hal ini, kami memilih model kristal dari perovskite metal halide sebagai bahan kristal yang akan dihitung. Disebut model kristal dikarenakan masih adanya keterbatasan informasi untuk kristal ini, sehingga beberapa nilai yang digunakan dalam perhitungan bersifat dugaan.

Struktur perovskite adalah struktur kristal yang menyerupai struktur kalsium titanium oksida ($CaTiO_3$), yakni memiliki bentuk ABX_3 . Perovskite sendiri adalah nama lain dari $CaTiO_3$, diambil dari nama seorang ahli geologi mineral asal Rusia, Lev Perovski. Kristal perovskite oksida semacam itu banyak dipelajari untuk memahami sifat kemagnetan dan transisi fasanya. Struktur perovskite metal halide memiliki struktur seperti ditunjukkan oleh Gambar 1, dimana A adalah gugus organik, B adalah Pb^{2+} atau Sn^{2+} , dan X adalah I atau Cl . Sekarang ini banyak penelitian tentang struktur tersebut untuk digunakan sebagai sel surya. Perkembangan sel surya berbasis struktur ini cukup pesat. Hanya dalam 4 tahun efisiensi sel surya ini hasil penelitian telah meningkat dari 4% menjadi 20%. [2]



Gambar 1. Struktur kristal perovskite metal halida.

TEORI DASAR

Seperti telah diketahui, di antara ion yang memiliki muatan berbeda tanda akan terjadi gaya tarik-menarik di antara keduanya. Sebaliknya, antara ion yang memiliki muatan dengan tanda yang sama akan terjadi gaya tolak-menolak. Besarnya gaya yang terjadi sebanding dengan Q_1Q_2/r^2 , di mana Q_1 adalah muatan ion pertama, Q_2 adalah muatan ion kedua, dan r adalah jarak antara kedua ion tersebut. Jika kontribusi *central field repulsive potential* dalam bentuk $\lambda \exp(-r/\rho)$, dimana λ dan ρ adalah parameter empiris, turut diperhitungkan, maka energi interaksi suatu ion dengan ion lainnya dapat dituliskan sebagai

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + \frac{Q_i Q_j}{R} & (\text{terdekat}) \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{Q_i Q_j}{R} & (\text{lainnya}) \end{cases} \quad (1)$$

dimana persamaan di baris pertama hanya berlaku untuk dua ion yang bertetangga berdekatan, sedangkan baris kedua untuk dua ion bertetangga berjauhan. Tanda + pada bagian potensial Coulomb untuk interaksi ion-ion dengan muatan yang sama tanda, sedangkan tanda - untuk interaksi ion-ion dengan muatan yang berbeda tanda. Selain itu, untuk memudahkan perumusan, kita menggunakan parameter baru p_{ij} , di mana $r_{ij} = p_{ij}R$, dengan R adalah jarak tetangga terdekat (*nearest-neighbor*).

Energi total elektrostatik, atau energi Madelung, yang menyatakan interaksi antara ion i dengan semua ion dalam kristal, kemudian dapat diperoleh dari

$$U_i = \sum_j U_{ij} \quad (2)$$

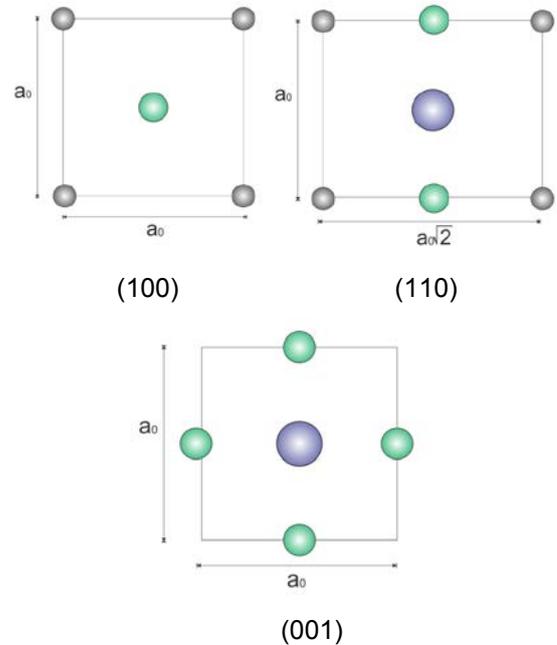
Untuk kasus kristal satu dimensi, dengan pendekatan Edwald, energi total dapat dituliskan secara sederhana menjadi

$$U_{total} = NU_i = N \left(z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha Q_i Q_j}{R} \right) \quad (4)$$

di mana z adalah jumlah tetangga terdekat dan $\alpha = \pm 1/p_{ij}$ adalah konstanta Madelung.

METODE

Pada perhitungan ini digunakan struktur perovskite metal halida berupa $CH_3NH_3PbX_3$. Jika diuraikan, struktur ini terdiri dari gugus organik berupa ion methylammonium ($CH_3NH_3^{+1}$), ion timbal (Pb^{+2}), dan ion halogen (X^{-1}). Pada perhitungan ini dibatasi pada kasus bidang (100), (110), dan (001), seperti ditunjukkan pada Gambar 2.



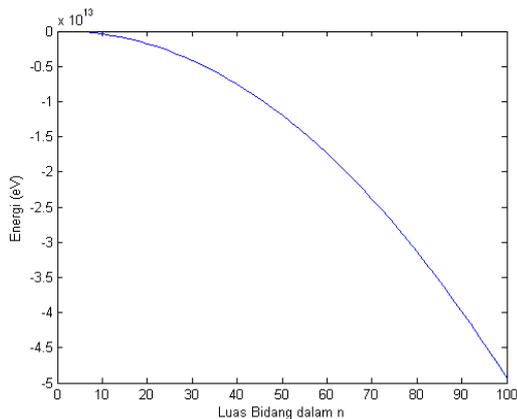
Gambar 2. Bidang (100), (110), dan (001) dari unit sel kristal $CH_3NH_3PbX_3$.

Perhitungan dilakukan dengan cara menghitung secara numerik dengan bantuan perangkat lunak Matlab. Perhitungan dilakukan dengan menggunakan persamaan (1) dan (2). Karena keterbatasan informasi struktur kristal dan parameter lainnya, dalam perhitungan ini beberapa parameter menggunakan nilai dugaan sederhana, misalnya $R = 1$ dan $\lambda = 1$. Asumsi lain yang digunakan adalah tiap ion dalam kristal dianggap sebagai partikel titik yang bermuatan. Asumsi-asumsi tersebut diharapkan tidak menghilangkan tren atau kecenderungan variasi energi elektrostatik yang diharapkan.

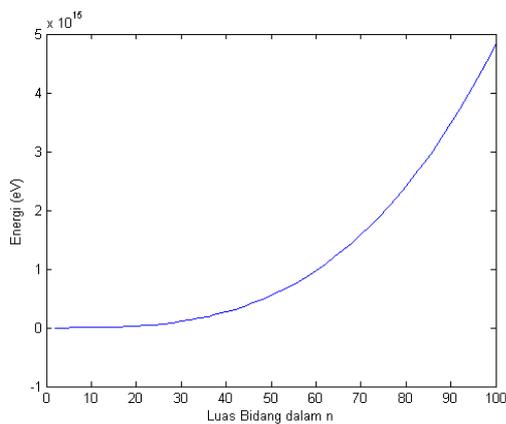
Program terdiri dari tiga sub-rutin, yang masing melakukan perhitungan dengan ion A, B dan X sebagai pusatnya. Setiap bidang dianggap terdiri dari $n \times n$ unit sel.

HASIL DAN ANALISIS

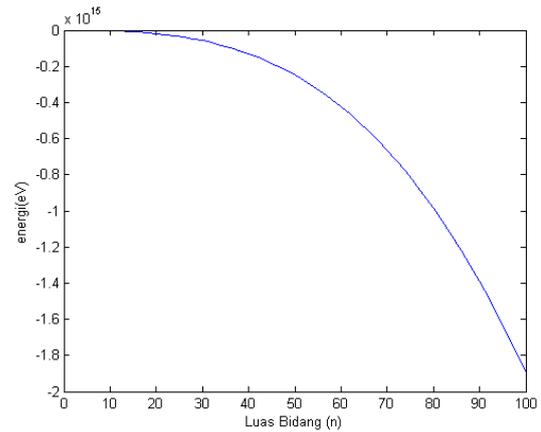
Karena ion-ion dianggap partikel titik bermuatan, maka jarak tetangga terdekat dalam 1 unit sel dari bidang (100) adalah antara ion $CH_3NH_3^+$ dan ion X^- , yakni $R = a_0 \sqrt{2} / 2$. Untuk bidang (110) terdapat 2 tetangga terdekat yaitu antara ion $CH_3NH_3^+$ dan ion X^- serta antara ion Pb^{+2} dan X^- dengan besar jarak $a_0/2$. Bidang (001) hanya ditempati oleh ion Pb^{+2} dan X^- . Bidang ini memiliki 1 tetangga terdekat yaitu interaksi antara ion Pb^{+2} dengan ion X^- dengan jarak $a_0/2$. Gambar 3 menunjukkan hasil perhitungan energi madelung untuk ketiga bidang tersebut terhadap jumlah unit sel yang digunakan dalam perhitungan (ukuran kristal).



(a)



(b)



(c)

Grafik 3. Energi elektrostatik dari model kristal perovskite untuk bidang (a) (100), (b) (110) dan (c) (001), diplot terhadap jumlah unit sel yang digunakan dalam perhitungan.

Energi Madelung dapat bernilai positif atau negatif, masing-masing memiliki arti yang berbeda. Nilai negatif menunjukkan interaksi elektrostatik didominasi oleh pasangan ion-ion yang saling berbeda muatan. Akibatnya struktur pada interaksi tersebut bersifat tarik-menarik dan akan stabil. Sebaliknya, jika energi Madelung nilainya positif, maka interaksi elektrostatik didominasi oleh ion-ion yang bermuatan sejenis, otomatis interaksi akan bersifat tolak-menolak dan tidak stabil. Bidang (110) memiliki nilai energi Madelung positif, artinya struktur pada bidang ini menjadi tidak stabil. Sementara energi Madelung bidang (100) dan (001) adalah negatif, maka struktur pada bidang tersebut stabil. Kestabilan tertinggi dimiliki oleh bidang (001) karena energi Madelungnya paling negatif.

Selain itu, seiring bertambahnya jumlah unit sel (n) akan terjadi penguatan energi Madelung. Pada bidang (100) dan (001) seiring bertambahnya unit sel, nilai energi Madelungnya semakin negatif. Artinya semakin banyak unit sel yang ada pada kristal, kristal tersebut akan semakin stabil. Dan pada bidang (110) seiring bertambahnya unit sel nilai energi Madelung akan semakin positif, kristalpun menjadi makin tidak stabil.

KESIMPULAN

Sebagai bagian dari kegiatan Research Based Learning, telah dilakukan perhitungan energi Madelung untuk model kristal dari perovskit metal halida yang disederhanakan. Penyederhanaan tersebut dikarenakan masih terbatasnya informasi parameter kristal jenis ini. Akan tetapi, dari hasil

perhitungan dapat disimpulkan suatu kecenderungan bahwa energi Madelung positif terjadi ketika interaksi didominasi oleh ion-ion bermuatan sejenis, yang bersifat tolak-menolak dan tidak stabil, seperti pada bidang (110). Sebaliknya energi Madelung negatif ketika interaksi didominasi oleh ion-ion yang saling berbeda muatan, yang bersifat tarik-menarik dan stabil, seperti pada bidang (100) dan (001). Kestabilan tertinggi dimiliki bidang (001) karena energi Madelungnya paling negatif. Selain itu, seiring bertambahnya unit sel, pada bidang (100) dan (001) energi Madelungnya akan menjadi semakin negatif dengan bertambahnya unit sel. Akan tetapi, pada bidang (110), energi Madelungnya akan semakin positif, maka struktur bidang ini menjadi makin tidak stabil.

Referensi

- [1] Kittel Charles, *Introduction to Solid State Physics 8th Ed* (John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2005).
- [2] Samuel D. Stranks & Henry J. Snaith, *Nature Nanotechnology* **10**, 391–402 (2015).

Briandhika Utama *
Program Studi Fisika
Institut Teknologi Bandung
E-mail: briandhika.utama@students.itb.ac.id

Yusuf Bayu Wicaksono
Program Studi Fisika
Institut Teknologi Bandung
E-mail: yusufbayu31@gmail.com

Sholehudin Al Ayubi
Program Studi Fisika
Institut Teknologi Bandung
E-mail: sholehudin.alayubi@gmail.com

Fandi Walio
Program Studi Fisika
Institut Teknologi Bandung

Rahmat Hidayat*
Program Studi Fisika
Institut Teknologi Bandung
E-mail: rahmat@fi.itb.ac.id

*Corresponding authors