

DONNY ROYKE WENAS

**SIFAT OPTIK  
FILM TIPIS  
MOLEKUL DR-1**

UNPAD PRESS

**SIFAT OPTIK  
FILM TIPIS  
MOLEKUL DR-1**



**DONNY ROYKE WENAS**

**SIFAT OPTIK  
FILM TIPIS  
MOLEKUL DR-1**

**UNPAD PRESS**

## TIM PENGARAH

Ganjar Kurnia  
Mahfud Arifin, Engkus Kuswarno  
Memed Sueb

## TIM EDITOR

Wilson Nadeak (Koordinator), Tuhpawana P. Sendjaja  
Fatimah Djajasudarma, Benito A. Kurnani  
Denie Hariyadi, Wahya, Cece Sobarna  
Dian Indira

**J u d u l** : *Sifat Optik Film Tipis Molekul DR-1*  
**P e n u l i s** : Donny Royke Wenas  
**L a y o u t** : Trisatya

UNPAD PRESS  
Copyright (C) 2009  
ISBN 978-979-3985-19-0

## PENGANTAR

Bahan organik dengan struktur rantai ikatan tunggal-rangkap terkonjugasi menarik untuk dikaji karena bahan ini dikenal sebagai bahan fotonik dengan sejumlah keuntungan yang menjanjikan, di antaranya adalah kekayaan variasi struktur dan susunan molekul yang dapat disesuaikan dengan tuntutan aplikasi tertentu. Molekul polar *Disperse Red 1* (DR1) dikenal sebagai kelompok khusus dari molekul dengan struktur rantai terkonjugasi. Bahan ini menjadi fokus kajian karena memiliki potensi yang besar bagi aplikasi fotonik seperti *second harmonic generation* (SHG), saklar optik (*optical switching*), dan aplikasi dalam rangkaian optik terpadu yang berguna untuk sistem komunikasi serta pengolahan informasi optik.

Pentingnya buku ini ditulis karena dengan adanya rekayasa struktur dan susunan molekul dalam orde submikron dan nanometer, dapat dipahami fenomena fisis yang tidak umum, yang tidak teramati dalam skala makroskopik. Lewat kajian sifat optik film tipis molekul DR1 ini, dapat diperoleh informasi tentang susunan dipol molekul dalam film, indeks bias dan ketebalan film yang bermanfaat bagi aplikasi divais fotonik.

Penulisan buku ini merupakan bagian dari Program Hibah Penulisan Disertasi Program Doktor 2009/2010, dan terlaksana atas bimbingan dari Prof. Dr. R.E. Siregar, M.S., sebagai ketua tim promotor, Dr. Herman M.S. dan Prof. Dr. H. Taunaumang, M.Sc. selaku anggota tim promotor.

Ucapan terima kasih disampaikan pada DP2M DIKTI yang sudah mendanai penulisan buku ini melalui Program Hibah Penulisan Disertasi Program Doktor 2009/2010. Ucapan terima

kasih juga disampaikan pada Program Pascasarjana Universitas Padjadjaran Bandung yang sudah mengelola program ini, dan juga tim editor yang sudah mengedit buku ini.

Bandung, Oktober 2009

Penulis

## DAFTAR ISI

PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
GLOSARI	xi
BAB I	
Bahan DR1 sebagai Bahan <i>Nonlinear Optic</i> (NLO)	1
BAB II	
Sifat Fisis dan Kimia Bahan DR1	5
Suseptibilitas Linear ( $\chi^{(1)}$ )	9
Suseptibilitas Orde Kedua ( $\chi^{(2)}$ )	11
Suseptibilitas Orde Ketiga ( $\chi^{(3)}$ )	14
BAB III	
Metode Fabrikasi Film Tipis Organik	19
Metode Konvensional	19
Metode <i>Langmuir-Blodgett</i> (LB)	22
Metode <i>Physical Vapor Deposition</i> (PVD)	23
Metode E-PVD	29
BAB IV	

Model Interaksi Dipol pada Proses Fabrikasi Film Dengan Metode E-PVD	33
Interaksi Dipol-Medan Listrik	33
Interaksi Dipol-Dipol	35
Inetraksi Dipol-Dipol dengan Medan Listrik	39
Medan Poling Listrik	46
BAB V	
Metode Karakterisasi	51
Karakterisasi Termal	51
Karakterisasi Struktur Molekul	51
Karakterisasi Orientasi dan Susunan Molekul	85
BAB VI	
Sifat Optik Film Tipis NLO dengan Metode ATR	103
Konfigurasi Dasar Eksperimen ATR	103
Konsep Fisis Metode ATR	105
Prinsip Kerja Metode ATR	108
Cara Mengkaji Data Pengukuran ATR	112
BAB VII	
Karakterisasi Sifat Optik Lapisan Tipis dengan Metode Reflektometer	117
Teori Dasar	118
Eksperimen dan Kajian Data	129
BAB VIII	
Deposisi Film Tipis dengan Metode E-PVD	131
Simulasi Medan Listrik	131
Model Interaksi Dipol Molekul pada Proses Deposisi	135
Hasil Eksperimen Deposisi Film dengan Cara E-PVD	144
Hasil Karakterisasi dan Pembahasan	148

DAFTAR PUSTAKA	167
INDEKS	171

## BAB 1

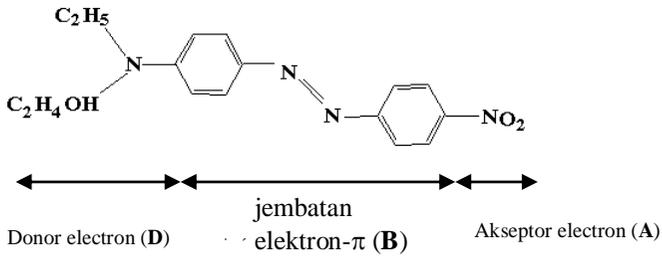
### Bahan DR1 sebagai Bahan *NonLinear Optic* (NLO)

Bahan organik dengan struktur rantai ikatan tunggal-rangkap terkonjugasi menarik untuk dikaji dalam buku ini karena bahan ini dikenal sebagai bahan fotonik dengan sejumlah keuntungan yang menjanjikan, di antaranya adalah kekayaan variasi struktur dan susunan molekul yang dapat disesuaikan dengan tuntutan aplikasi tertentu. Bahan tersebut memiliki respons optik yang relatif cepat dan mudah dibuat dalam bentuk divais, sehingga biayanya relatif lebih murah. Bahan ini menjadi fokus kajian penulis karena memiliki potensi yang besar bagi aplikasi fotonik seperti modulator elektro-optik, *second harmonic generation* (SHG), *directional coupler*, saklar optik (*optical switching*), penyimpanan data optik (*optical data storage*) dan aplikasi dalam rangkaian optik terpadu yang berguna untuk sistem komunikasi serta pengolahan informasi optik (Marino, *et al*, 2008). Molekul dan polimer dengan struktur rantai terkonjugasi mengandung elektron- $\pi$  yang terdelokalisasi sepanjang rantai konjugasi molekul dan mudah digerakkan oleh medan listrik dari luar, sehingga bahan tersebut memiliki polarisabilitas listrik yang besar dan menunjukkan respons optik yang cukup tinggi serta sangat cepat. Dibandingkan dengan bahan anorganik yang memiliki sifat fotoresponsif, seperti *ammonium dihydrogen*

*phosphate* (ADP), KDP (*kalium dihydrogen phosphate*) dan  $\text{LiNbO}_3$  (*lithium niobate*), bahan organik masih belum bersaing dalam ukuran fotoresponsnya dan umur pakai. Namun bahan organik memiliki keunggulan yang menjanjikan keuntungan aplikasinya yaitu responsnya relatif lebih cepat, variasi sifat mudah diatur melalui perubahan susunan dan struktur molekul bersangkutan, dan modifikasi sifat bahan serta fabrikasi divaisnya juga relatif sederhana dan murah.

Molekul polar *Disperse Red 1* (DR1) (*4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)]amino-4'-nitroazobenzene*) dikenal sebagai kelompok khusus dari molekul dengan struktur rantai terkonjugasi. Bubuk DR1 ini berwarna merah, memiliki berat molekul 314,34, titik leleh (*melting point*)  $153^\circ\text{C}$  dan suhu dekomposisi termal sekitar  $219^\circ\text{C}$  (Taunamang, *et al*, 2001). Molekul ini juga dikenal sebagai kromofor yang memiliki sifat mikroskopik optik nonlinier orde kedua (hiperpolarisabilitas pertama,  $\beta$ ) yang tinggi, berkaitan dengan strukturnya yang bersifat nonsentrosimetrik (tidak memiliki pusat simetri). Namun walaupun molekulnya nonsentrosimetrik, sifat-sifat optik nonlinier orde kedua tidak otomatis muncul karena masih harus dilihat bagaimana susunan dari dipol-dipol molekulnya dalam susunan kristalnya. Jika dipol-dipol molekul tersusun secara teratur paralel maka jumlah momen dipol menjadi besar dan filmnya akan memiliki sifat optik nonlinier orde kedua, namun jika susunannya adalah antiparalel maka sifat optik nonlinier orde kedua (SHG) akan hilang dan muncul *Third Harmonic Generation* (THG).

Molekul DR1 memiliki susunan yang terdiri dari tiga gugus utama seperti ditunjukkan dalam Gambar (1.1) berikut ini



Gambar (1.1) Struktur Molekul DR 1

Dari Gambar (1.1), tampak bahwa molekul ini terdiri atas gugus [N-ethyl-N-2-ethylhydroxy]amino sebagai donor elektron (**D**), NO<sub>2</sub> sebagai akseptor elektron (**A**), dan gugus azobenzene yang memiliki ikatan konjugasi sebagai jembatan elektron- $\pi$  (**B**) yang memungkinkan perpindahan elektron- $\pi$  dari gugus donor ke gugus akseptor. Dari struktur molekul ini tampak bahwa molekul tersebut memiliki sifat optik nonlinear orde kedua dan memiliki momen dipol yang permanen dalam arah sepanjang rantainya. Kehadiran gugus **A** dan **D** yang berbeda struktur (nonsentrosimetrik) menyebabkan molekul-molekul ini bersifat polar dan memiliki respons optik nonlinear orde kedua. Kehadiran ikatan N=N dalam DR1 memungkinkan peralihan konfigurasi (isomerisasi) trans-cis terjadi dengan mudah ketika bahan tersebut dikenakan radiasi cahaya tersebut terpolarisasi (laser). Oleh karena itu, bahan berbasis azobenzene dan derivatifnya telah dimanfaatkan sebagai medium penyimpanan data optik (*optical data storage*), medium perekaman holografis atau dikembangkan untuk divais saklar optik (*optical switching*).

Untuk memenuhi kebutuhan aplikasi dalam teknologi fotonik, maka bahan fotoreponsif organik dilakukan dengan optimisasi sifat optik dan sifat-sifat pendukung lainnya (sifat

mekanik, termal dan optik) melalui modifikasi/rekayasa struktur molekul. Selain itu, kemajuan dalam aplikasi divais fotonik sangat berkaitan dengan perkembangan teknik fabrikasi film tipis yang berkualitas karena untuk aplikasi tersebut dari bahan fotoresponsif bersangkutan perlu diproses dalam bentuk film tipis. Namun sifat bahan tidak hanya ditentukan oleh sifat mikroskopik masing-masing molekul, tetapi juga sangat dipengaruhi oleh susunan molekul dalam film yang terbentuk. Misalnya untuk aplikasi *nonlinear optic* (NLO) orde kedua, film yang dipersiapkan harus memenuhi persyaratan antara lain: (i) susunan nonsentrosimetris dari molekul yang terdeposisi, yang berarti momen dipol molekul dalam film tersusun secara paralel agar menghasilkan resultan momen dipol yang besar, (ii) transparansi optik yang tinggi, (iii) stabilitas optik, termal dan kimia yang baik, (iv) kerataan dan kehalusan permukaan film yang baik serta ketebalan film yang homogen, dan (v) kekuatan mekanik yang baik.

**BAB II**  
**Sifat Fisis dan Kimia**  
**bahan DR1**

Perubahan sifat dan kebergantungan bahan pada medan gelombang dinyatakan melalui hubungan polarisasi  $\tilde{P}(t)$  dan medan listrik  $\tilde{E}(t)$ . Hubungan tersebut diungkapkan melalui persamaan (Boyd, R.W., 1992)

$$\begin{aligned}\tilde{P}(t) &= \chi^{(1)}\tilde{E}(t) + \chi^{(2)}\tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)}\tilde{E}^3(t) + \dots \\ &= \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots\end{aligned}\tag{2.1}$$

dengan  $\chi^{(1)}$  adalah suseptibilitas linear,  $\chi^{(2)}$  dan  $\chi^{(3)}$  adalah suseptibilitas optik nonlinear orde kedua dan orde ketiga. Sifat nonlinear bahan muncul jika intensitas cahaya cukup tinggi. Suseptibilitas optik nonlinear dapat diturunkan dengan teori perturbasi mekanika kuantum, seperti yang diuraikan di bawah ini.

Diasumsikan bahwa semua sifat sistem atom dapat dijelaskan dalam bentuk fungsi gelombang  $\psi(r,t)$  atom yang merupakan solusi persamaan *Schrödinger* bergantung waktu

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (2.2)$$

dengan  $\hat{H}$  adalah operator Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.3)$$

dengan  $\hat{H}_0$  adalah Hamiltonian untuk atom bebas dan  $\hat{V}(t)$  adalah interaksi Hamiltonian yang menggambarkan interaksi atom dengan medan elektromagnetik. Interaksi Hamiltonian ditulis dalam bentuk

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mu} \cdot \tilde{E}(t) \quad (2.4)$$

dengan  $\hat{\mu} = -e\hat{r}(t)$  adalah operator momen dipol listrik,  $-e$  adalah muatan elektron. Nilai  $\tilde{E}(t)$  dapat diungkapkan sebagai

$$\tilde{E}(t) = \sum_p E(\omega_p) e^{-i\omega_p t} \quad (2.5)$$

Untuk menyelesaikan persamaan (2.2), persamaan (2.3) ditulis dalam bentuk

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \quad (2.6)$$

dengan  $\lambda$  adalah parameter kontinuitas (*continuously parameter*). Solusi persamaan *Schrödinger* dalam bentuk deret pangkat  $\lambda$

$$\psi(r, t) = \psi^{(0)}(r, t) + \lambda \psi^{(1)}(r, t) + \lambda^2 \psi^{(2)}(r, t) + \dots + \lambda^N \psi^{(N)}(r, t) \quad (2.7)$$

Persamaan (2.7) substitusi ke persamaan (2.2), diperoleh

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_{(0)} \psi^{(0)} \quad (2.8)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(N)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(N)} + \hat{V} \psi^{(N-1)}, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (2.9)$$

Solusi dari persamaan (2.8) dan (2.9) di atas adalah

$$\psi^{(0)}(r, t) = u_g(r) e^{-iE_g t / \hbar} \quad (2.10)$$

$$\psi^{(N)}(r, t) = \sum_l a_l^{(N)}(t) u_l(r) e^{-i\omega_l t} \quad (2.11)$$

dengan  $g$  menyatakan keadaan dasar (*ground state*), dan  $a_l^{(N)}(t)$  menyatakan kebolehjadian amplitudo atom pada keadaan energi eigen  $l$  pada waktu  $t$ . Substitusi persamaan (2.11) ke persamaan (2.9) menghasilkan

$$i\hbar \sum_l \dot{a}_l^{(N)} u_l(r) e^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l^{(N-1)} \hat{V} u_l(r) e^{-i\omega_l t} \quad (2.12)$$

Persamaan (2.12) menghubungkan semua kebolehjadian amplitudo suku ke- $N$  ke semua amplitudo pada suku ke- $N-1$ . Untuk penyederhanaan, persamaan (2.12) dikalikan semua suku

dengan  $u_m^*$  dan diintegrasikan dalam seluruh ruang, kemudian gunakan kondisi ortonormalisasi, sehingga diperoleh

$$\dot{a}_m^{(N)} = (i\hbar)^{-1} \sum_l a_l^{(N-1)} V_{ml} e^{i\omega_{ml}t} \quad (2.13)$$

dengan  $\omega_{ml} = \omega_m - \omega_l$ , dan

$$V_{ml} = \langle u_m | \hat{V} | u_l \rangle = \int u_m^* \hat{V} u_l d^3r \quad (2.14)$$

Bentuk khusus untuk  $a_m^{(N)}$  pada persamaan (2.13) adalah

$$a_m^{(N)}(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' V_{ml}(t') a_l^{(N-1)}(t') e^{i\omega_{ml}t'} \quad (2.15)$$

Integral pada persamaan (2,15) dapat dihitung, dan diasumsikan bahwa kontribusi batas bawah dari integral diabaikan, diperoleh kebolehjadian amplitudo orde pertama adalah

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_p \frac{\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{i(\omega_{mg} - \omega_p)t} \quad (2.16)$$

Untuk orde kedua,  $N$  pada persamaan (2.15) dan (2.16) di set sama dengan 2, diperoleh kebolehjadian amplitudo orde kedua

$$a_n^{(2)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_m \frac{[\mu_{nm} \cdot E(\omega_q)][\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{i(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)t} \quad (2.17)$$

Analogi, untuk kebolehdjadian amplitudo orde ketiga diperoleh

$$a_v^{(3)}(t) = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{pqr} \sum_{mnl} \frac{[\mu_{vn}.E(\omega_r)][\mu_{nm}.E(\omega_q)][\mu_{mg}.E(\omega_p)]}{(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{i(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)t} \quad (2.18)$$

### Suseptibilitas Linear ( $\chi^{(1)}$ )

Uraian ini hanya untuk memperoleh sifat optik linear dari sistem material. Nilai ekspektasi momen dipol listrik, diberikan oleh persamaan

$$\langle \tilde{p} \rangle = \langle \psi | \hat{\mu} | \psi \rangle \quad (2.19)$$

di mana  $\psi$  diberikan oleh persamaan (2.7), dengan  $\lambda = 1$ . Diperoleh bahwa kontribusi orde paling rendah  $\langle \tilde{p} \rangle$  (kontribusi linear dalam amplitudo medan teraplikasi), diberikan oleh persamaan

$$\langle \tilde{p}^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{\mu} | \psi^{(0)} \rangle \quad (2.20)$$

dengan  $\psi^{(0)}$  diberikan oleh persamaan (2.10) dan  $\psi^{(1)}$  diberikan oleh persamaan (2.11) dan (2.16). Dengan substitusi bentuk-bentuk ini ke persamaan (2.20), diperoleh persamaan

$$\langle \tilde{p}^{(1)} \rangle = \frac{1}{\hbar} \sum_p \sum_m \left( \frac{\mu_{gm}[\mu_{mg}.E(\omega_p)]}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{-i\omega_p t} + \frac{[\mu_{mg}.E(\omega_p)]^* \mu_{mg}}{\omega_{mg}^* - \omega_p} e^{i\omega_p t} \right) \quad (2.21)$$

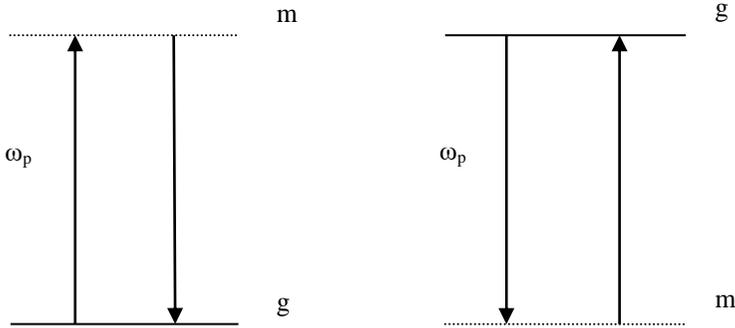
Persamaan (2.21) dituliskan sebagai penjumlahan (*summation*) meliputi semua medan frekuensi positif dan negatif  $\omega_p$ . Hasil interpretasi yang baik, lebih mudah jika digantikan  $\omega_p$  dengan  $-\omega_p$  pada suku kedua dari persamaan (2.21), sehingga diperoleh

$$\langle \tilde{p}^{(1)} \rangle = \frac{1}{\hbar} \sum_p \sum_m \left( \frac{\mu_{gm} [\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)]}{\omega_{mg} - \omega_p} + \frac{[\mu_{gm} \cdot E(\omega_p)] \mu_{mg}}{\omega_{mg}^* + \omega_p} \right) e^{-i\omega_p t} \quad (2.22)$$

Selanjutnya, gunakan hasil ini untuk menghitung bentuk suseptibilitas linier. Diambil polarisasi linier  $\tilde{P}^{(1)} = N \langle \tilde{p}^{(1)} \rangle$ , dengan  $N$  adalah kerapatan atom. Nyatakan polarisasi dalam bentuk amplitudo kompleks sebagai  $\tilde{P}^{(1)} = \sum_p P^{(1)}(\omega_p) e^{-i\omega_p t}$ . Akhirnya, diperoleh suseptibilitas linier yang didefinisikan sebagai  $P_i^{(1)}(\omega_p) = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_p)$ . Sehingga diperoleh suseptibilitas linear

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \sum_m \left( \frac{\mu_{gm}^i \mu_{mg}^j}{\omega_{mg} - \omega_p} + \frac{\mu_{gm}^j \mu_{mg}^i}{\omega_{mg}^* + \omega_p} \right) \quad (2.23)$$

Suku pertama dan kedua pada persamaan (2.23), dapat diinterpretasikan sebagai kontribusi resonan dan antiresonan suseptibilitas, seperti ditunjukkan pada Gambar (2.1).



Gambar (2.1) Kontribusi resonan dan antiresonan suseptibilitas linier

Pada Gambar (2.1), diindikasikan bahwa level  $m$  akan mengambil lokasi untuk setiap  $term$  menjadi resonan. Jika  $g$  ditandai pada keadaan dasar (*ground state*), maka tidak mungkin untuk  $term$  kedua menjadi resonan, yang mana disebut kontribusi antiresonan.

### Suseptibilitas Orde Kedua ( $\chi^{(2)}$ )

Suseptibilitas orde kedua diperoleh dengan menganalogikan seperti pada suseptibilitas linear. Nilai ekspektasi momen dipol listrik per atom diberikan oleh persamaan

$$\langle \tilde{p}^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{\mu} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{\mu} | \psi^{(0)} \rangle \quad (2.24)$$

dengan  $\psi^{(0)}$  diberikan oleh persamaan (2.10),  $\psi^{(1)}$  dan  $\psi^{(2)}$  diberikan oleh persamaan (2.11), (2.16), dan (2.17). Nilai ekspektasi momen dipol listrik orde kedua dapat dituliskan sebagai

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{P}^{(2)} \rangle = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_{mn} \left( \frac{\mu_{gn} [\mu_{nm} \cdot E(\omega_q)] [\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\
 & + \frac{[\mu_{gn} \cdot E(\omega_q)] \mu_{nm} [\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)]}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\
 & \left. + \frac{[\mu_{gn} \cdot E(\omega_q)] [\mu_{nm} \cdot E(\omega_p)] \mu_{mg}}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_p + \omega_q)} \right) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Hubungan antara momen dipol listrik dengan polarisabilitas orde kedua adalah

$$\tilde{P}^{(2)} = N \langle \tilde{p}^{(2)} \rangle \tag{2.26}$$

dengan  $N$  adalah kerapatan atom, dan

$$\tilde{P}^{(2)} = \sum_r P^{(2)}(\omega_r) e^{-i\omega_r t} \tag{2.27}$$

Medan E bisa memiliki frekuensinya sendiri-sendiri. Komponen-i dari polarisasi P

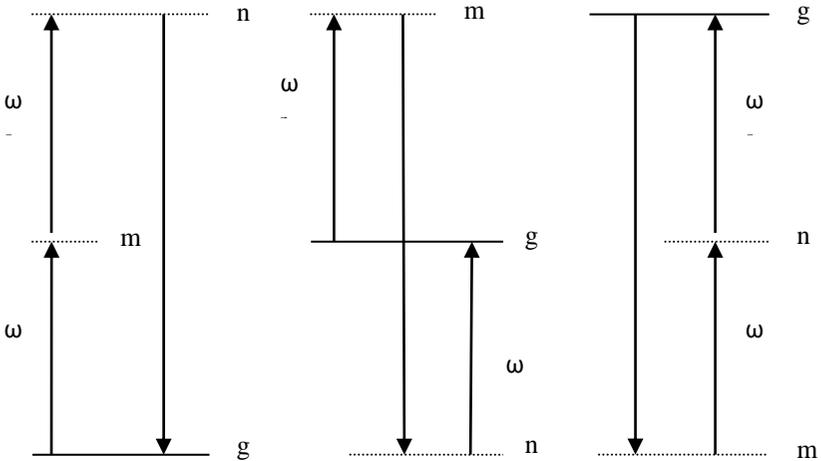
$$P_i^{(2)} = \sum_{jk} \sum_{(pq)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) E_j(\omega_q) E_k(\omega_p) \tag{2.28}$$

Dari persamaan (2.25), (2.26), (2.27) dan (2.28) diperoleh nilai suseptibilitas nonlinear orde kedua

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{\hbar^2} \wp_I \sum_{mn} \left( \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nm}^i \mu_{mg}^k}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} + \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nm}^k \mu_{mg}^i}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_p + \omega_q)} \right) \quad (2.29)$$

dengan  $\wp_I$  adalah operator permutasi intrinsik.

Diagram level energi dari persamaan (2.29), ditunjukkan pada Gambar (2.2) di bawah ini,



Gambar (2.2). Struktur resonan tiga bagian (*term*) dari suseptibilitas orde kedua

### Suseptibilitas Orde Ketiga ( $\chi^{(3)}$ )

Momen dipol per atom untuk orde ketiga dalam teori pertubasi, diberikan oleh persamaan (Boyd, R.W., 1992)

$$\langle \tilde{p}^{(3)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu} | \psi^{(3)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{\mu} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{\mu} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(3)} | \hat{\mu} | \psi^{(0)} \rangle \quad (2.30)$$

dengan  $\psi^{(0)}$ ,  $\psi^{(1)}$ ,  $\psi^{(2)}$ ,  $\psi^{(3)}$  diberikan oleh persamaan (2.10), (2.11), (2.16), (2.17) dan (2.18). Diperoleh bahwa

$$\begin{aligned} \langle \tilde{p}^{(3)} \rangle = & \frac{1}{\hbar^3} \sum_{pqr} \sum_{mnv} \left( \frac{\mu_{gv} [\mu_{vn} \cdot E(\omega_r)] [\mu_{nm} \cdot E(\omega_q)] [\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)]}{(\omega_{vg}^* - \omega_r - \omega_q - \omega_p)(\omega_{ng}^* - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\ & + \frac{[\mu_{gv} \cdot E(\omega_r)] \mu_{vn} [\mu_{ml} \cdot E(\omega_q)] [\mu_{mq} \cdot E(\omega_p)]}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ & + \frac{[\mu_{gv} \cdot E(\omega_r)] [\mu_{vn} \cdot E(\omega_q)] \mu_{nm} [\mu_{mq} \cdot E(\omega_p)]}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ & \left. + \frac{[\mu_{gv} \cdot E(\omega_r)] [\mu_{vn} \cdot E(\omega_q)] [\mu_{nm} \cdot E(\omega_p)] \mu_{mg}}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_r + \omega_q + \omega_p)} \right) e^{-i(\omega_p + \omega_q + \omega_r)t} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Hubungan antara momen dipol listrik dengan polarisabilitas orde ketiga adalah

$$\tilde{P}^{(3)} = N \langle \tilde{p}^{(3)} \rangle \quad (2.32)$$

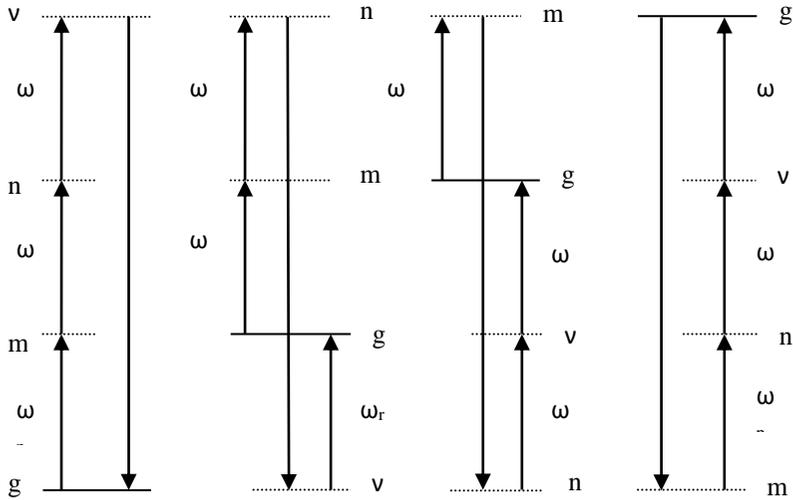
dengan  $N$  adalah kerapatan atom. Komponen-k dari polarisasi  $P$  adalah:

$$P_k^{(3)}(\omega_p + \omega_q + \omega_r) = \sum_{hij} \sum_{(pqr)} \chi_{kjih}^{(3)}(\omega_\sigma, \omega_r, \omega_q, \omega_p) E_j(\omega_r) E_i(\omega_q) E_h(\omega_p) \quad (2.33)$$

Dari persamaan (2.31), (2.32) dan (2.33), diperoleh nilai suseptibilitas nonlinear orde ketiga, yaitu,

$$\begin{aligned} \chi_{kjih}^{(3)}(\omega_\sigma, \omega_r, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{\hbar^3} \epsilon_l \sum_{mnv} & \left( \frac{\mu_{gv}^k \mu_{vn}^j \mu_{nm}^i \mu_{mg}^h}{(\omega_{vg} - \omega_r - \omega_q - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\ & + \frac{\mu_{gv}^j \mu_{vn}^k \mu_{nm}^i \mu_{mg}^h}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ & + \frac{\mu_{gv}^j \mu_{vn}^i \mu_{nm}^k \mu_{mg}^h}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ & \left. + \frac{\mu_{gv}^j \mu_{vn}^i \mu_{nm}^h \mu_{mg}^k}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_r + \omega_q + \omega_p)} \right) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Diagram level energi dari persamaan (2.34), ditunjukkan pada Gambar (2.3) berikut ini



Gambar (2.3). Lokasi resonansi dari setiap *term* untuk suseptibilitas orde ketiga

Salah satu bahan organik terkonjugasi yang banyak digunakan adalah DR1. Bahan tersebut memiliki respons optik yang relatif cepat. Bahan ini menjadi fokus kajian karena memiliki potensi yang besar bagi aplikasi fotonik seperti modulator elektro-optik, *second harmonic generation* (SHG), *directional coupler*, saklar optik (*optical switching*), penyimpanan data optik (*optical data storage*) dan aplikasi dalam rangkaian optik terpadu yang berguna untuk sistem komunikasi serta pengolahan informasi optik.

Struktur molekul DR1 ditunjukkan seperti pada Gambar (1.1), di mana molekul ini terdiri atas gugus [N-ethyl-N-2-ethylhydroxy]amino sebagai donor elektron, NO<sub>2</sub> sebagai akseptor elektron, dan gugus azobenzene yang memiliki ikatan konjugasi sebagai jembatan elektron- $\pi$  antara kedua grup. Dari struktur molekul ini tampak bahwa molekul tersebut memiliki sifat optik nonlinier orde dua dan memiliki momen dipol yang

permanen dalam arah sepanjang rantainya karena berkaitan dengan strukturnya yang bersifat *nonsentrosimetrik* (tidak memiliki pusat simetri). Namun walaupun molekulnya nonsentrosimetrik, sifat-sifat optik nonlinear orde kedua tidak otomatis muncul karena masih harus dilihat bagaimana susunan dari dipol-dipol molekulnya dalam susunan kristalnya. Jika dipol-dipol molekul tersusun secara teratur paralel maka jumlah momen dipol menjadi besar dan filmnya akan memiliki sifat optik nonlinear orde kedua, namun jika susunannya adalah antiparalel maka sifat optik nonlinear orde kedua (SHG) akan hilang dan muncul *Third Harmonic Generation* (THG).



### **BAB III**

## **Metode Fabrikasi Film Tipis Organik**

### **Metode Konvensional**

Metode konvensional untuk deposisi film di atas permukaan substrat pada dasarnya menggunakan proses pelapisan dari larutan bahan bersangkutan. Metode ini terdiri dari metode kasting larutan (*solution casting*), deposisi celup (*dip-coating*), dan deposisi putar (*spin coating*). Masing-masing metode tersebut akan dijelaskan di bawah ini.

#### *Metode Kasting Larutan (Solution Casting)*

Metode kasting larutan adalah teknik deposisi film organik yang paling sederhana. Proses fabrikasi film dengan metode kasting larutan terdiri dari tahapan-tahapan sebagai berikut:

- a) Persiapan larutan dari bahan bersangkutan
- b) Penetapan larutan (polimer/molekul) di atas permukaan substrat yang bersih
- c) Pembentukan film dengan ”*doctor blade*”
- d) Penguapan pelarut disusul dengan pengeringan film

Proses deposisi film dengan metode ini mudah dilakukan, murah dan tidak menggunakan peralatan yang rumit. Metode ini sulit untuk mendapatkan film tipis yang ketebalannya

homogen dengan permukaan yang rata dan halus. Di samping itu, orientasi molekul dalam film hasil deposisi kasting larutan tidak dapat dikontrol.

### *Metode Deposisi Celup (dip-coating)*

Deposisi film tipis organik dengan proses pencelupan (*dip-coating*) pada umumnya menggunakan pelarut yang mudah menguap. Proses deposisi ini pada dasarnya terdiri dari lima tahapan:

- a) Persiapan pelarut yang tepat
- b) Pencelupan substrat ke dalam larutan yang sudah disiapkan
- c) Penarikan/pengangkatan substrat dari dalam larutan
- d) Deposisi larutan pada permukaan substrat
- e) Penguapan pelarut dari film larutan yang terdeposisi di atas permukaan substrat (pengerinan film)

Untuk deposisi film dengan metode ini diperlukan peralatan *dipcoater* yang terdiri dari empat komponen utama yaitu: penjepit substrat, penarik substrat yang dioperasikan dengan menggunakan motor, pengontrol kecepatan penarikan dan wadah yang berisi larutan polimer/molekul. Dalam proses ini, laju gerak pencelupan/ penarikan substrat lazim berkisar 5-24 cm/menit untuk pencelupan pertama dan dapat ditingkatkan pada proses pencelupan berikutnya. Dalam proses pencelupan substrat ke dalam larutan harus dihindari terbentuknya gelembung udara yang terperangkap di dalam film dengan pengaturan kecepatan gerak substrat. Ketebalan film dikendalikan melalui kadar larutan dan kecepatan penarikan. Menurut L.E. Scriven, ketebalan film yang terdeposisi di atas permukaan substrat ditentukan menurut persamaan (3.1)

$$d = k \sqrt{\frac{\nu V}{\rho g}} \quad (3.1)$$

dengan:

$d$  = ketebalan film

$k$  = konstanta ( $k = 0,8$  untuk larutan Newtonian  
(*Newtonian liquid*))

$\nu$  = larutan viskositas

$V$  = kecepatan penarikan substrat

$\rho$  = kadar larutan

$g$  = percepatan gravitasi

Untuk larutan dengan viskositas dan kecepatan gerak substrat yang rendah, ketebalan film terdeposisi dipengaruhi pula oleh tegangan permukaan antara cairan dan udara ( $\sigma$ ). Dalam kasus ini, ketebalan film ( $d$ ) di atas permukaan substrat ditentukan oleh persamaan (3.2) yaitu

$$d = 0,944 \left[ \frac{\nu V}{\sigma} \right]^{1/6} \left[ \frac{\nu V}{\rho g} \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

Metode deposisi film dengan cara ini sudah digunakan untuk deposisi film dari larutan polimer seperti *polystyrene* dengan pelarut *chlorobenzene* dan *polycarbonate* dengan pelarut THF.

Beberapa kelemahan dari metode ini antara lain adalah kesulitan memperoleh film dengan permukaannya rata, halus dan ketebalan yang homogen. Jelasnya kondisi di daerah tepi film pada umumnya tidak sama dengan kondisi film di daerah yang jauh dari tepinya sebagai akibat efek tepi dari proses aliran larutan yang berubah dengan waktu. Akibatnya, luas film yang berguna menjadi kecil. Di samping itu, di dalam film seringkali terbentuk *pinholes* sebagai akibat terbentuknya gelembung udara pada saat penarikan substrat maupun ketika proses penguapan pelarut berlangsung, sehingga untuk mengatasinya diperlukan film yang relatif tebal.

### *Metode Deposisi Putar (spin coating)*

Metode deposisi putar adalah salah satu metode deposisi film tipis organik yang paling terkenal (*standard*) dan sudah banyak digunakan untuk fabrikasi film tipis polimer organik fotoresponsif terutama untuk divais fotonik. Proses deposisi film dengan metode ini pada dasarnya terdiri dari empat tahapan yaitu:

- a) Persiapan larutan yang tepat
- b) Penetasan larutan di atas substrat
- c) Pemutaran (*spinning*) substrat dengan kecepatan putaran dan selama waktu tertentu, agar larutan menyebar di atas seluruh permukaan substrat secara merata.
- d) Pengeringan film atau penguapan pelarut yang masih terperangkap di dalam film.

Kualitas dan ketebalan film polimer yang disiapkan dengan metode ini terutama ditentukan oleh kecepatan pemutaran dan lamanya proses tersebut, jenis pelarut dan konsentrasi larutan yang digunakan, kebersihan ruangan saat proses deposisi, suhu atmosfer di dalam sistem *spin-coater*, dan suhu substrat. Untuk ketebalan film polimer yang bergantung pada kecepatan rotasi, diungkapkan menurut persamaan empiris:

$$d = k\omega^\alpha \quad (3.3)$$

dengan  $\alpha$  adalah konstanta yang bergantung pada konsentrasi atau berat molekul;  $k$  adalah konstanta dan  $\omega$  adalah laju rotasi (kecepatan putar) substrat. Untuk bahan polimer PPV, deposisi film dengan metode ini telah diperoleh hasil dengan permukaan yang rata dan ketebalan relatif homogen.

### **Metode Langmuir-Blodgett (LB)**

Metode *Langmuir-Blodgett* berbeda dengan ketiga metode di atas yang umumnya menghasilkan film yang tidak

terorientasi. Metode *Langmuir-Blodgett* dapat menghasilkan film tipis *monolayer* atau *multilayer* yang susunan molekulnya teratur sebagai *tail-tail*, *head-head* atau *head-tail*, terorientasi tegak lurus permukaan substrat serta memiliki ketebalan homogen. Pada proses deposisi film dengan metode ini diperlukan molekul dengan gugus yang salah satu ujungnya bersifat *hydrophilic* dan ujung yang lainnya *hydrophobic*. Proses deposisi film dilakukan pada permukaan (*interface*) air-udara yang pada dasarnya terdiri dari tiga tahapan, yaitu:

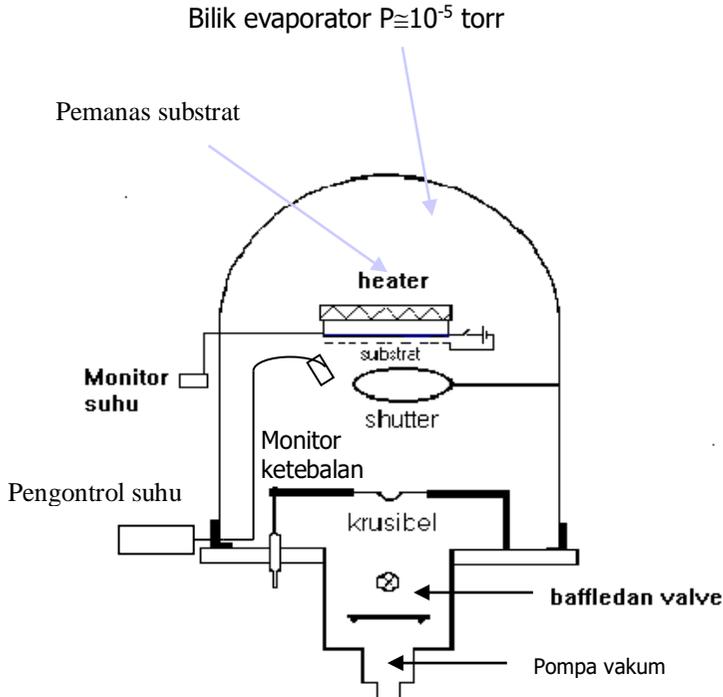
- a) Persiapan larutan molekul
- b) Pemampatan/pembentukan film tipis molekul di atas permukaan air
- c) Pencelupan substrat dan deposisi film di atas permukaan substrat

Ada dua tipe film yang terdeposisi di atas permukaan substrat yaitu (i) tipe Y, yaitu film tipis yang strukturnya sentrosimetris, dan (ii) tipe Z, yaitu film tipis yang strukturnya nonsentrosimetris. Keunggulan dari metode ini adalah ketebalan film dan susunan antarmolekul dapat dikontrol. Namun metode ini memerlukan persiapan awal dalam menyiapkan molekulnya yaitu pencantolan gugus *hydrophobic* dan *hydrophilic* yang relatif sulit dilakukan.

### **Metode *Physical Vapor Deposition* (PVD)**

Metode PVD akhir-akhir ini banyak dikaji sebagai salah satu metode persiapan film tipis bahan organik. Metode ini sudah dikenal untuk fabrikasi film tipis dari bahan polimer dan molekul organik. Fabrikasi film tipis dengan metode ini tidak menggunakan pelarut atau proses kering (*dry process*) sehingga dapat menghasilkan film dengan tingkat kemurnian tinggi. Metode PVD juga disebut metode evaporasi termal karena deposisi film dilakukan dengan cara pemanasan. Dalam proses pemanasan ini molekul organik mengalami perubahan dari fase

padatan langsung menjadi fase gas (sublimasi) dalam bilik vakum ( $\approx 10^{-5}$  torr) seperti ditunjukkan dalam Gambar (3.1) di bawah ini.



Gambar (3.1). Skema susunan peralatan untuk fabrikasi film dengan metode PVD

Perangkat evaporasi vakum terdiri atas bilik vakum (*bell jar*) yang di dalamnya diletakkan *substrate holder*, *shutter*, krusibel sebagai tempat menaruh bahan/sampel sekaligus sebagai tungku pemanasnya, dan termokopel sebagai monitor suhu.

Proses pembentukan film tipis dengan cara ini pada dasarnya meliputi empat tahapan fisis sebagai berikut:

- a) Transformasi termal bahan dari fase padat ke fase gas

- b) Transport atom-atom/molekul-molekul dari krusibel ke permukaan substrat
- c) Deposisi atom-atom/molekul-molekul di atas permukaan substrat
- d) Pengaturan/penyusunan kembali atom-atom/molekul-molekul atau modifikasi ikatan atom-atom/molekul-molekul di atas permukaan substrat

Ketebalan film yang terbentuk dapat dijelaskan sebagai berikut. Proses deposisi yang didukung proses pemanasan bahan di dalam krusibel menghasilkan energi kinetik atom/molekul pada permukaan bahan yang kian meningkat. Jika energi kinetik atom-atom/molekul-molekul dalam bahan ini melebihi energi ikat antar molekul tersebut maka atom-atom/molekul-molekul akan terlepas dari permukaan bahan. Menurut teori kinetik gas bahwa jumlah partikel-partikel uap yang terevaporasi persatuan waktu persatuan luas ( $\text{cm}^2$ ) dari permukaan bahan, dinyatakan sebagai

$$n_e = 3,513 \times 10^{22} \frac{P_e (\text{torr})}{\sqrt{MT}} \text{ mol cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad (3.4)$$

dengan,  $P_e$  sebagai tanda tekanan uap terevaporasi dari krusibel (torr),  $M$  adalah massa molar, dan  $T$  adalah suhu krusibel. Selanjutnya jumlah uap terevaporasi yang terdeposisi di atas substrat bergantung pada konfigurasi geometri dari sistem (yaitu bentuk dan posisi sumber evaporasi, substrat) dan besarnya sebanding dengan  $n_e$ . Jika sumber evaporasi berupa titik (aproksimasi) dan substrat berupa bidang datar, maka ketebalan film yang terdeposisi sepanjang permukaan

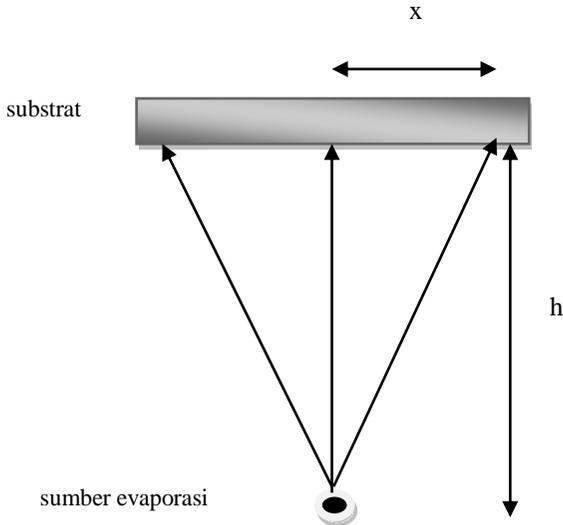
berbanding lurus dengan  $\left[\frac{x}{h}\right]^{-2}$  sebagaimana ditunjukkan pada Gambar (3.2). Ketebalan film adalah maksimum pada titik pusat ( $x=0$ ) yang berjarak ( $h$ ) dari sumber titik tersebut. Distribusi ketebalan film yang terdeposisi di atas permukaan substrat datar, diberikan oleh persamaan

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^{3/2}} \quad (3.5)$$

dengan,  $d_0$  sebagai tanda ketebalan film pada  $x=0$  yaitu pada pusat substrat (pada jarak  $h$ ), dan  $d$  adalah ketebalan film pada  $x \neq 0$ . Jika sumber evaporasi berupa plat kecil, maka persamaan (3.5) dapat dimodifikasi menjadi

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^2} \quad (3.6)$$

dengan pengaturan jarak  $h$  agar jauh lebih besar dari jarak  $x$ , maka film yang diperoleh akan memiliki ketebalan lebih homogen.



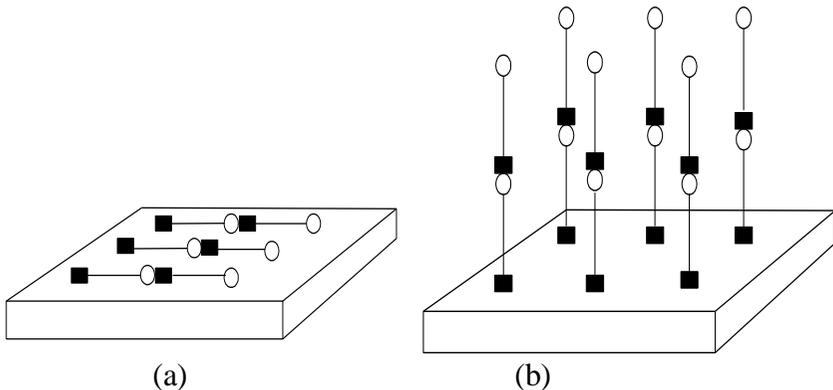
Gambar (3.2). Skema distribusi ketebalan film di atas permukaan substrat

Proses pembentukan film di atas permukaan substrat ditentukan terutama oleh interaksi intermolekul bahan yang disebut interaksi Van der Waals dan interaksi elektrostatik antara molekul dengan permukaan substrat. Kedua energi tersebut bertanggung jawab atas proses tersusunnya molekul dalam bentuk film dan melekatnya film pada permukaan substrat (teradsorpsi). Jika adhesi molekul dengan substrat kurang besar dibandingkan dengan energi kinetik molekul, maka molekul tersebut tidak terdepositasi di atas permukaan substrat bahkan akan mengalami pemantulan (refleksi) dari substrat (desorpsi). Pada umumnya faktor penting yang memengaruhi struktur film tipis hasil deposisi vakum adalah sebagai berikut:

- a) Laju deposisi atom yang sedang terkondensasi
- b) Suhu substrat

- c) Sifat substrat (amorf, polikristalin, monokristalin, energi permukaan)
- d) Kehadiran partikel-partikel bermuatan (ion, elektron) di sekitar atom yang terdeposisi
- e) Kehadiran medan listrik/magnet pada permukaan substrat
- f) Reaksi kimia yang terjadi antara bahan yang terdeposisi dengan permukaan substrat.

Interaksi antar molekul dan interaksi molekul dengan permukaan substrat sangat menentukan orientasi molekul terhadap substrat. Dengan metode PVD, molekul organik yang terdeposisi di atas permukaan substrat dapat terorientasi secara tegak lurus atau paralel terhadap permukaan substrat. Orientasi rantai molekul yang terjadi pada film tipis bergantung pada ukuran dan bentuk molekul, kondisi substrat dan interaksinya dengan molekul yang hendak dideposisi. Apabila molekul tersebut bersifat polar, maka arah molekul dalam susunannya di dalam film cenderung mengambil arah atau orientasi sebagaimana ditunjukkan pada Gambar (3.3).



Gambar (3.3). Skema orientasi molekul di atas permukaan substrat  
(a) Susunan molekul terorientasi paralel permukaan substrat  
(b) Susunan molekul terorientasi tegak lurus permukaan substrat

Selanjutnya, perlu dijelaskan mengenai pengaruh laju deposisi. Laju deposisi berpengaruh pada laju penumbuhan kristal dan profil permukaan film. Untuk deposisi film dengan laju yang sangat rendah, laju nukleasi (*nukleation*) rendah dan lintasan bebas rata-rata menjadi kecil sehingga diperoleh film yang permukaannya kasar dan tidak merata. Untuk laju deposisi yang lebih tinggi, maka terjadi peningkatan densitas film dan kehalusan (*smoothness*) permukaan film. Laju deposisi bergantung pada tekanan bilik evaporator (*chamber*), suhu krusibel, dan jarak substrat dengan krusibel.

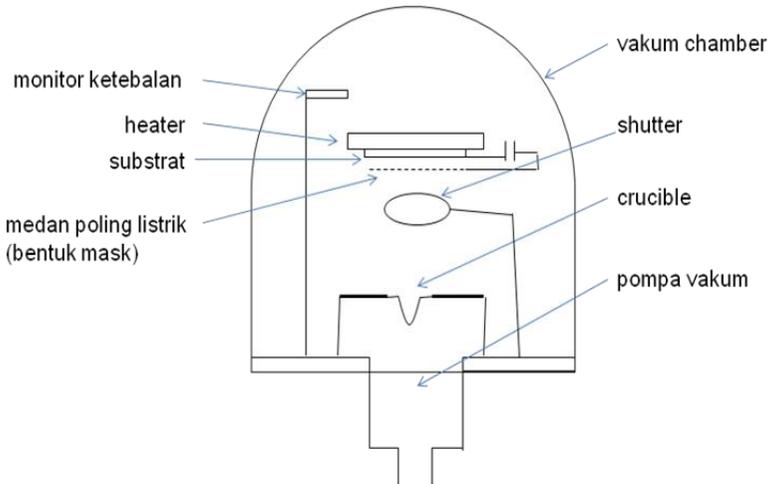
Beberapa keunggulan metode PVD yaitu:

- a) Tidak memerlukan persiapan bahan dengan mencari pelarut yang tepat.
- b) Prosesnya kering dan hasilnya langsung bersih (tak mengandung pelarut dan bebas debu karena prosesnya berlangsung dalam vakum).
- c) Dapat diperoleh film tipis yang permukaannya rata dan halus dengan ketebalan yang homogen.
- d) Dapat menghasilkan film tipis yang molekulnya terorientasi dan tersusun teratur di atas permukaan substrat.

Dengan metode PVD ini, kualitas film dapat dikontrol oleh parameter deposisi seperti suhu substrat, laju deposisi, suhu krusibel, tekanan gas di dalam bilik evaporator (*chamber*) dan berdasarkan jenis substrat (kristal, amorf) yang digunakan.

### **Metode E-PVD (*Electric field assisted-Physical Vapor Deposition*)**

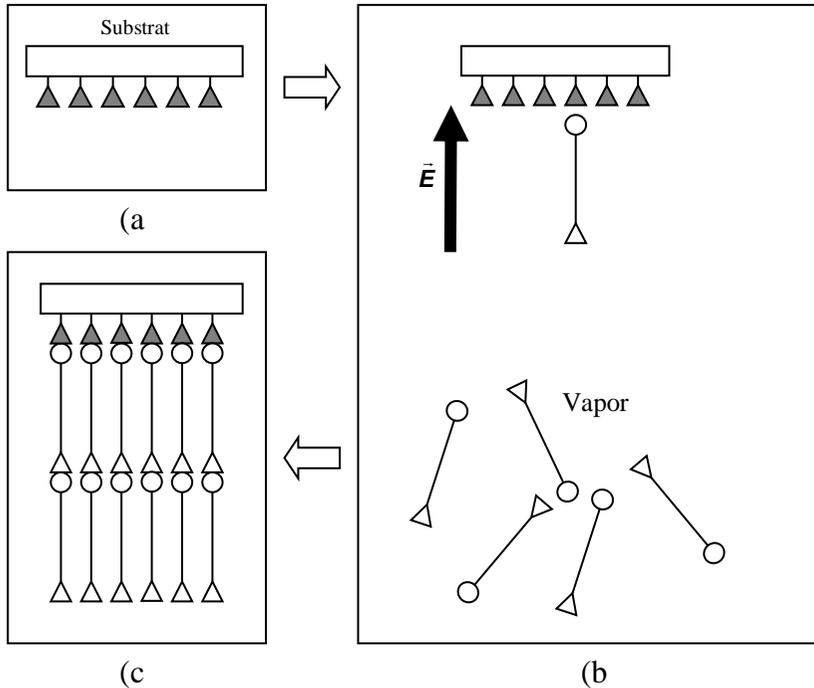
Metode E-PVD merupakan pengembangan dari metode PVD yang diperlengkapi dengan penambahan medan listrik luar dalam *chamber*. Skema susunan peralatan untuk fabrikasi film dengan metode E-PVD diperlihatkan pada Gambar (3.4).



Gambar (3.4). Skema susunan peralatan untuk fabrikasi film dengan metode E-PVD

Fabrikasi film dengan metode PVD, diperoleh susunan molekul *head-tail* dalam arah vertikal dan antiparalel dalam arah horisontal. Untuk menghasilkan susunan yang paralel, maka pada proses fabrikasi ditambahkan dua mekanisme pengontrolan orientasi yang bekerja secara bersamaan. Mekanisme yang pertama dikaitkan dengan gaya adhesi antara permukaan substrat dengan molekul. Permukaan substrat dirancang supaya berinteraksi secara selektif dengan salah satu gugus ujung molekul melalui ikatan Hidrogen. Untuk hal ini maka permukaan substrat harus dilapisi dengan lapisan surfaktan yang sesuai. Sementara mekanisme yang kedua dirancang untuk mengorientasikan molekul agar gugus ujung yang menghadap ke sisi substrat sesuai sifat selektifitas dari substratnya. Hal ini dilakukan dengan memberikan medan listrik luar dan mekanismenya dilakukan melalui interaksi antara medan listrik dengan dipol listrik molekul. Dengan demikian susunan molekul dalam arah horisontal

diharapkan akan menjadi paralel. Metode deposisi yang menambahkan medan listrik pada proses deposisinya diperkenalkan sebagai metode E-PVD, yang merupakan pengembangan lebih lanjut dari metode PVD. Skema proses deposisi untuk menghasilkan susunan yang polar ini dapat dilihat pada Gambar (3.5).



Gambar (3.5). Penyiapan substrat yang telah dilapisi gugus tertentu (a), proses deposisi vakum yang dibantu dengan medan listrik (b), susunan molekul sebagai hasil deposisi (c)



## BAB IV

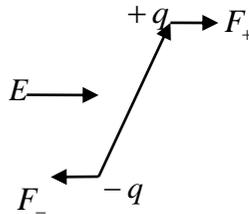
### Model Interaksi Dipol Pada Proses Fabrikasi Film dengan Metode E-PVD

#### Interaksi Dipol-Medan Listrik

Bila suatu molekul polar ditempatkan dalam medan listrik homogen, maka pada bagian yang bermuatan positif akan muncul gaya  $F_+ = qE$  dan pada bagian yang bermuatan negatif  $F_- = -qE$ . Torsi yang dialami oleh molekul polar sebagai akibat dari adanya medan listrik luar  $E$  adalah:

$$\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E} \tag{4.1}$$

di mana  $\tau$  menyatakan besarnya torsi,  $p$  adalah momen dipol, dan  $E$  adalah medan listrik. Torsi ini menyebabkan dipol berotasi terhadap pusat massanya sehingga terorientasi searah dengan arah medan listrik.



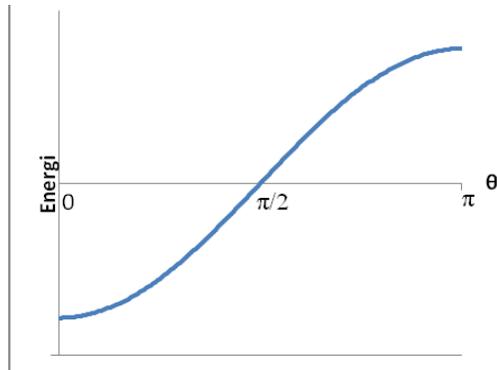
Gambar (4.1). Interaksi dipol dalam medan listrik

Jika ditempatkan pada medan listrik yang tidak homogen, maka besar gaya  $F_+$  tidak sama dengan  $F_-$ , sehingga selain berotasi, pada dipol tersebut juga mengalami gerak translasi.

Energi potensial yang dimiliki suatu dipol yang ditempatkan pada medan listrik dirumuskan dengan (Griffiths, D.J., 1999):

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{E} \quad (4.2)$$

Berdasarkan persamaan (4.2), grafik energi potensial interaksi dipol dengan medan listrik sebagai berikut:



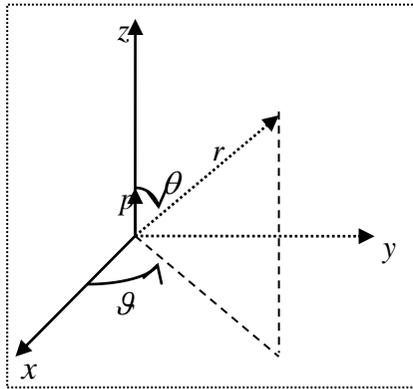
Gambar (4.2). Energi potensial fungsi sudut

Pada Gambar (4.2) di atas besarnya nilai energi bervariasi bergantung pada sudut orientasi dipol terhadap medan listrik. Karena dipol cenderung memilih orientasi yang energinya minimum yaitu saat  $\theta = 0$ , maka dipol yang

ditempatkan pada medan listrik akan selalu terorientasi searah dengan arah medan listrik.

### Interaksi Dipol-Dipol

Selain berinteraksi dengan medan listrik, antarmolekul DR1 juga terjadi interaksi. Interaksi tersebut dapat menentukan konfigurasi molekul yang cenderung terjadi, apakah paralel, atau antiparalel. Serta apakah susunannya *head-head*, *head-tail* atau *tail-tail*. Interaksi ini dapat dijelaskan dengan konsep interaksi dipol- dipol berikut:



Gambar (4.3). Posisi titik medan terhadap dipol p

Pada Gambar (4.3), dipol p berada pada pusat sistem koordinat. Beda potensial pada suatu titik medan  $(r, \theta)$  oleh dipol p dinyatakan dengan:

$$V_1(r, \theta) \cong \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p} \cdot \hat{r}}{r^2} = \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4.3)$$

Medan listrik pada titik tersebut adalah:

$$\vec{E}(r, \theta) = -\nabla V \quad (4.4)$$

Dengan operator  $\nabla$  dinyatakan dalam koordinat bola:

$$\nabla = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\varphi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (4.5)$$

Sehingga diperoleh:

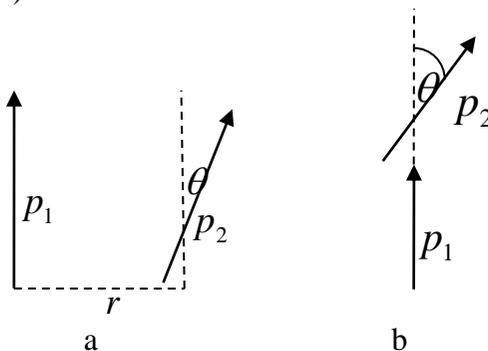
$$\vec{E} = \frac{P}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left( 2 \cos \theta \hat{r} + \sin \theta \hat{\theta} \right) \quad (4.6)$$

Energi potensial interaksi antara 2 dipol listrik yang berjarak  $r$  diperoleh dari persamaan (4.2) dengan mensubstitusikan  $E$  pada persamaan (4.4) sehingga diperoleh:

$$U_{DD} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3(\vec{p}_1 \cdot \hat{r})(\vec{p}_2 \cdot \hat{r})] \quad (4.7)$$

Energi potensial dari interaksi dipol-dipol ini bergantung pada sudut orientasi dan jarak kedua dipol.

Tinjau 2 model interaksi dipol-dipol seperti terlihat pada Gambar (4.4) berikut:

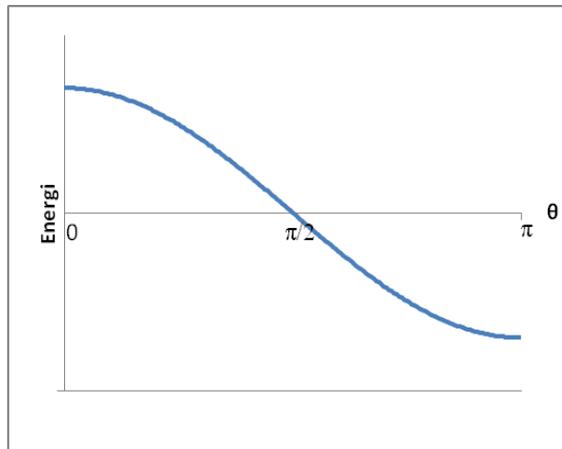


## Gambar (4.4). Interaksi dipol-dipol

Pada Gambar (4.4a), dipol  $p_1$  posisinya tertentu (*fixed*), sudut dipol  $p_1$  terhadap  $r$  adalah  $\pi/2$ , sudut  $p_2$  terhadap  $r$  adalah  $\pi/2$ , dan sudut  $p_2$  terhadap  $p_1$  divariasikan. Dari persamaan (4.7), diperoleh energi potensial interaksi dipol  $p_2$  dengan dipol  $p_1$ :

$$U_{DD} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1 p_2 \cos \theta}{r^3} \quad (4.8)$$

Kurva energi potensial interaksi dipol-dipol pada Gambar (4.4a) adalah:



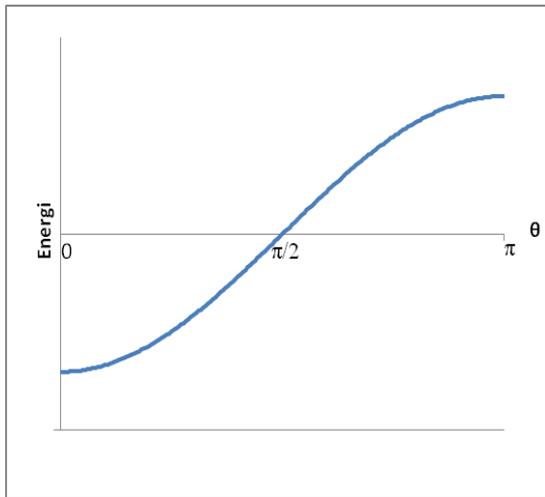
Gambar (4.5). Kurva energi potensial interaksi dipol-dipol pada gambar (4.4a)

Dari kurva di atas, energi potensial dipol  $p_2$  maksimum pada sudut orientasi 0 dan akan minimum ketika sudut orientasi  $\pi$ . Karena dipol cenderung untuk memilih orientasi yang energi potensialnya minimum, maka secara alami dipol  $p_2$  akan memilih orientasi antiparalel terhadap dipol  $p_1$ .

Pada Gambar (4.4b), energi potensial interaksi dipol  $p_2$  terhadap dipol  $p_1$  adalah:

$$U_{DD} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-2p_1p_2 \cos \theta}{r^3} \quad (4.9)$$

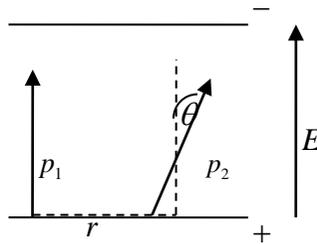
Kurva energi potensialnya adalah:



Gambar (4.6). Kurva energi potensial interaksi dipol-dipol pada gambar (4.4b)

### Interaksi Dipol-Dipol dengan Medan Listrik

Pada proses deposisi molekul dengan metode E-PVD, antarmolekul DR1 terjadi interaksi dipol-dipol dan seluruh molekul DR1 yang terdeposisi berinteraksi dengan medan listrik. Kedua interaksi tersebut dapat disederhanakan dan dijelaskan dengan model berikut:



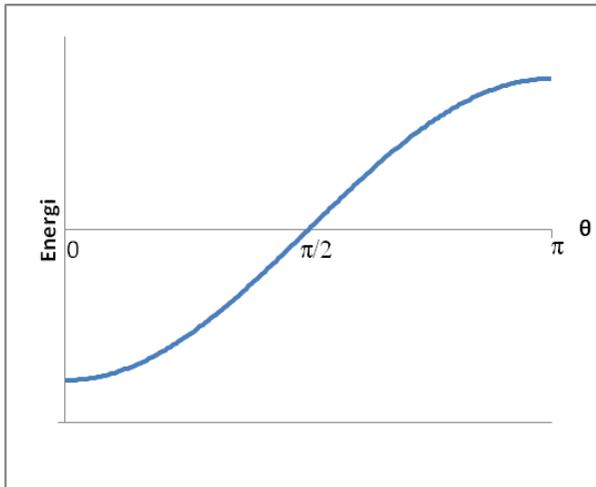
Gambar (4.7). Model interaksi dipol-dipol dan medan listrik

Dipol molekul  $p_1$  posisinya tertentu (diasumsikan telah terdeposisi pada substrat, karena adanya efek surfaktan), dan medan listrik  $\vec{E} = E \hat{k}$  homogen. Saat terdeposisi, dipol  $p_2$  mengalami interaksi dengan dipol  $p_1$  dan interaksi dengan medan listrik. Kedua interaksi ini berkompetisi dalam menentukan arah orientasi dipol  $p_2$ . Jika interaksi dengan dipol  $p_1$  lebih dominan, merujuk pada konsep interaksi dipol-dipol, maka dipol  $p_2$  akan terorientasi antiparalel terhadap dipol  $p_1$ . Sebaliknya jika interaksi dengan medan listrik lebih dominan, merujuk pada konsep interaksi dipol-medan listrik, maka dipol  $p_2$  akan terorientasi paralel terhadap dipol  $p_1$ . Orientasi yang dipilih dipol  $p_2$  bergantung pada besar medan dan jaraknya dengan dipol  $p_1$ . Untuk mengetahuinya, maka dibandingkan energi potensial untuk kedua jenis interaksi tersebut.

Besar energi potensial total dari interaksi dipol-dipol dan interaksi dipol medan listrik diperoleh dengan menjumlahkan persamaan (4.2) dan (4.8):

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1 p_2 \cos \theta}{r^3} - p_1 E \cos \theta \quad (4.10)$$

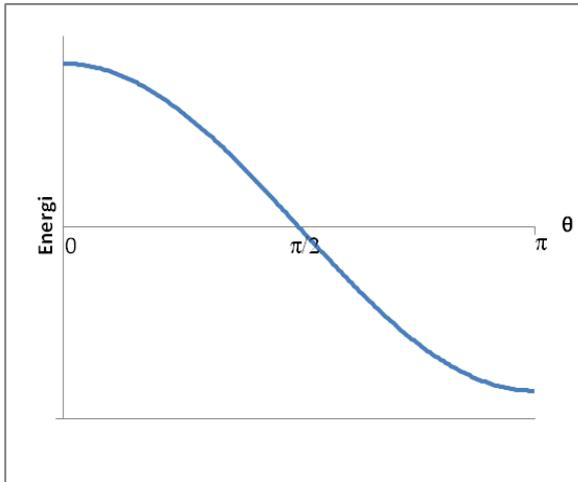
Suku pertama dari persamaan (4.10) adalah energi potensial dipol-dipol di mana nilai maksimumnya terjadi pada sudut orientasi  $\theta = 0$ . Jika jarak kedua dipol diasumsikan tetap dan medan listrik terus diperbesar hingga energi interaksi dipol-medan listrik melebihi energi maksimum interaksi dipol-dipol, maka diperoleh grafik berikut:



Gambar (4.8). Kurva persamaan (4.10) dengan E diperbesar dan r tetap

Pada Gambar (4.8) di atas, energi minimum terjadi pada sudut  $\theta = 0$  dan maksimum saat  $\theta = \pi$ , menunjukkan bahwa semakin medan diperbesar, interaksi dipol-medan listrik menjadi dominan, sehingga menyebabkan dipol  $p_2$  terorientasi paralel terhadap dipol  $p_1$ .

Jika jarak kedua dipol tetap dan medan listrik semakin diperkecil hingga energi interaksi dipol-medan kurang dari energi maksimum interaksi dipol-dipol maka diperoleh grafik berikut:

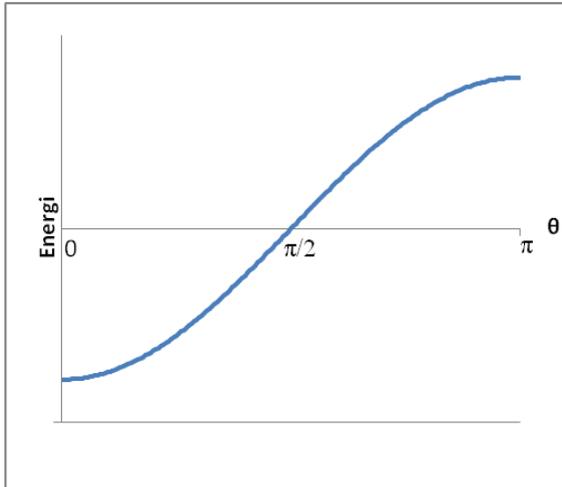


Gambar (4.9). Kurva persamaan (4.10) dengan  $E$  diperkecil dan  $r$  tetap

Dari Gambar (4.9), terlihat bahwa nilai energi minimum terjadi saat sudut orientasi dipol  $p_2$  terhadap dipol  $p_1$  adalah  $\theta = \pi$ . Hal ini menunjukkan bahwa jika medan listrik semakin

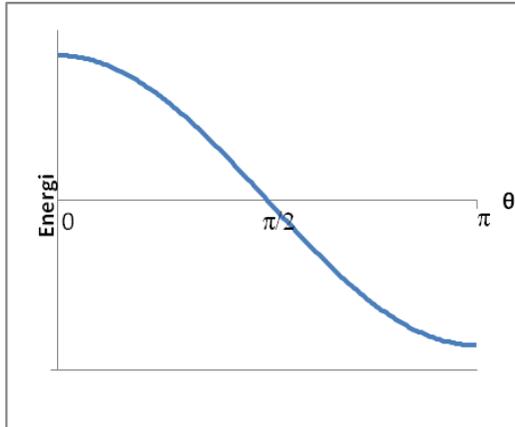
diperkecil, interaksi dipol-dipol menjadi dominan sehingga menyebabkan dipol  $p_2$  terorientasi antiparalel terhadap  $p_1$ .

Dari persamaan (4.10), jika medan listrik dibuat tetap dan jarak kedua dipol semakin diperbesar, maka diperoleh grafik berikut:



Gambar (4.10). Kurva persamaan (4.10) dengan  $r$  diperbesar dan  $E$  tetap

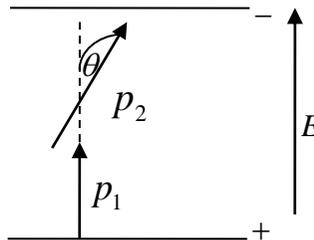
Energi minimum terjadi saat  $\theta = 0$  yang menunjukkan interaksi dipol- dipol lemah sehingga dipol  $p_2$  terorientasi paralel terhadap  $p_1$ . Sedangkan jika medan tetap dan jarak kedua dipol semakin diperkecil, maka diperoleh gambar berikut:



Gambar (4.11). Kurva persamaan (4.10) dengan  $r$  diperkecil dan  $E$  tetap

Dari Gambar (4.11), terlihat bahwa energi minimum terjadi saat  $\theta = \pi$ . Hal ini menunjukkan bahwa interaksi dipol-dipol kuat (dominan), sehingga dipol  $p_2$  akan terorientasi antiparalel terhadap dipol  $p_1$ .

Tinjau model interaksi dipol dengan dipol dan medan listrik  $\vec{E} = E \hat{k}$  dengan konfigurasi seperti pada Gambar (4.12) berikut ini

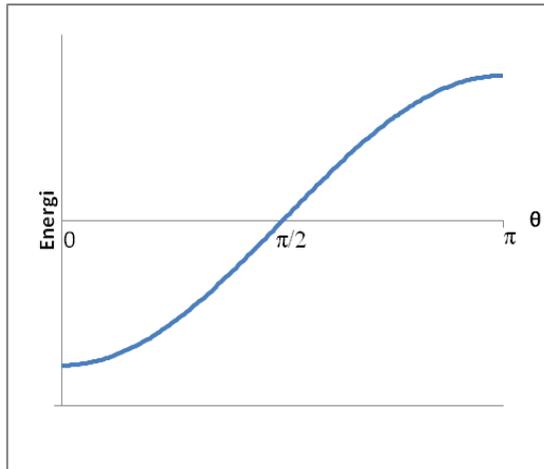


Gambar (4.12). Interaksi dipol bersusun dengan medan listrik  $E$

Pada model konfigurasi dipol seperti Gambar (4.12) di atas, persamaan energi potensialnya dinyatakan sebagai berikut

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-2p_1p_2 \cos \theta}{r^3} - p_2 E \cos \theta \quad (4.11)$$

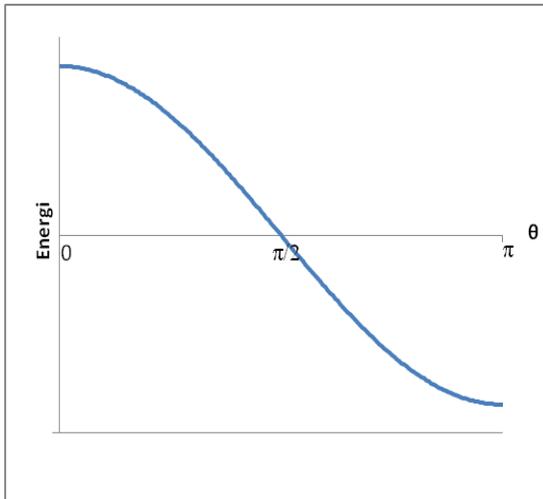
Berdasarkan persamaan (4.11) di atas, jika medan listrik tetap dan jarak kedua dipol semakin diperbesar, maka diperoleh Gambar kurva energi potensial sebagai berikut:



Gambar (4.13). Kurva persamaan (4.11) dengan  $r$  diperbesar dan  $E$  tetap

Energi potensial minimum pada  $\theta = 0$ , menunjukkan bahwa dipol  $p_2$  pada Gambar (4.12) akan terorientasi searah

dengan medan listrik dan dipol  $p_1$ . Jika dipol disusun berurutan akan terkonfigurasi secara *head-tail* di mana bagian (-) dari dipol  $p_2$  akan bertemu bagian (+) dipol  $p_1$  karena energi untuk konfigurasi tersebut minimum. Dengan demikian, pemberian medan listrik  $\vec{E} = E \hat{k}$  tidak memengaruhi orientasi dipole  $p_2$ . Medan listrik akan semakin menguatkan posisi dipol  $p_2$  yang telah terorientasi searah dengan dipol  $p_1$ .



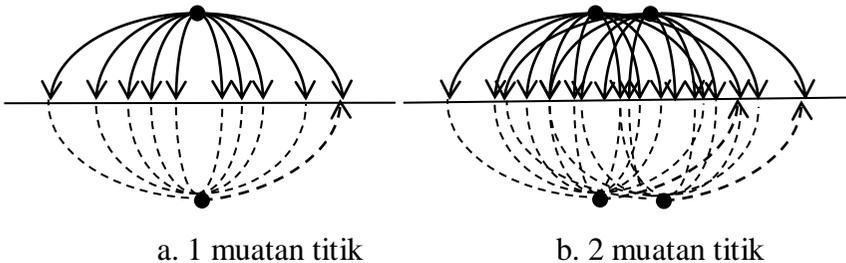
Gambar (4.14). Kurva persamaan (4.11) dengan  $r$  diperkecil dan  $E$  tetap

Dari uraian di atas, dapat dijelaskan bahwa pada konfigurasi dipol berjajar (Gambar 4.7), medan listrik berperan dalam menentukan arah orientasi dipol  $p_2$ , sehingga dipol  $p_2$  akan terorientasi paralel terhadap dipol  $p_1$ . Untuk konfigurasi dipol bersusun (Gambar 4.12), medan listrik berperan dalam

menguatkan posisi dipol  $p_2$ . Dengan demikian, pada proses deposisi molekul DR1 dengan metode E-PVD, medan listrik yang homogen dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan susunan molekul yang paralel tegak lurus permukaan substrat melalui mekanisme interaksi momen dipol molekul dengan medan listrik. Pengaturan besarnya medan diperlukan untuk mengatasi energi interaksi dipol-dipol yang akan semakin besar seiring dengan banyaknya molekul yang terdeposisi.

### Medan Poling Listrik

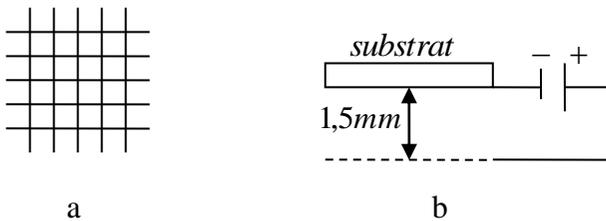
Untuk memperoleh medan listrik yang homogen, tinjau medan listrik yang dihasilkan oleh muatan titik, yang dapat dijelaskan dengan menggunakan metode bayangan (*the method of images*) seperti pada Gambar (4.15) berikut



Gambar (4.15). Medan listrik oleh muatan titik

Pada Gambar (4.15a), medan listrik yang dihasilkan oleh 1 muatan titik terlihat homogen hanya pada daerah yang kecil, semakin jauh dari sumber medan, medan listriknya akan semakin tidak homogen. Untuk medan listrik yang dihasilkan oleh 2 muatan titik (Gambar 4.15b), terlihat homogen pada daerah yang lebih luas dibandingkan dengan hanya 1 muatan titik. Sehingga dengan menambah jumlah muatan titik, maka medan yang dihasilkan akan homogen pada daerah yang lebih luas.

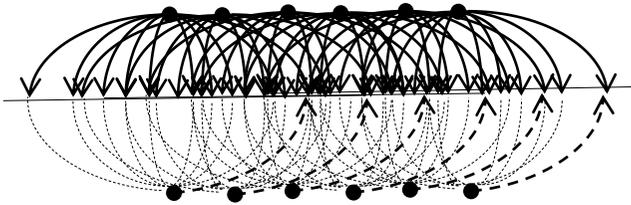
Sumber medan listrik yang digunakan untuk poling molekul harus dapat menghasilkan medan listrik yang homogen di seluruh permukaan substrat agar susunan molekul yang terdeposisi pada film tipis dapat seluruhnya paralel. Berdasarkan uraian di atas, maka muatan titik (sumber medan) yang diperlukan harus banyak. Untuk menghasilkan medan yang homogen tersebut, maka sumber medan didesain dalam bentuk mesh seperti terlihat pada Gambar (4.16) berikut ini



Gambar (4.16). a. Disain bentuk mesh sebagai sumber medan listrik  
b. Posisi mesh saat deposisi

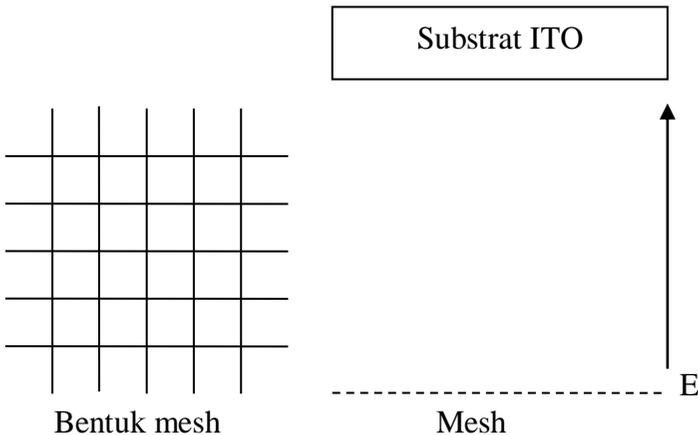
Sumber medan dipasang pada jarak cukup dekat dengan permukaan substrat, sekitar 1,5 mm (Gambar 4.16b), bertujuan agar sumber tegangan yang diperlukan tidak terlalu besar, namun kekuatan medan yang dihasilkan cukup besar untuk mengorientasi molekul menjadi paralel dan teratur di atas permukaan substrat.

Penampang melintang dari bentuk mesh dan medan listrik yang dihasilkannya berdasarkan metode bayangan dapat dilihat pada Gambar (4.17) berikut:



Gambar (4.17). Medan listrik homogen yang dihasilkan oleh muatan titik

Bentuk mesh didisain dan disimulasikan agar dapat menghasilkan distribusi medan listrik yang homogen pada permukaan substrat. Model dari mesh dapat dilihat pada Gambar (4.18). Ekperimen fabrikasi film tipis dengan medan listrik dilakukan menggunakan bentuk mesh model seperti pada Gambar (4.16) dan (4.18). Besarnya sumber tegangan divariasikan antara 0 hingga 5 kV. Konfigurasinya dalam bilik vakum dapat dilihat pada Gambar (4.18) berikut:



Gambar (4.18). Bentuk mesh dan substrat ITO sebagai elektrode (-)

Terlihat bahwa dengan menggunakan bentuk mesh, dapat dihasilkan medan listrik yang homogen pada daerah yang luas tanpa menghalangi molekul yang terdeposisi. Dengan menentukan luasnya mesh, dapat dihasilkan medan listrik homogen yang merata di permukaan substrat.



## **BAB V**

### **Metode Karakterisasi**

Metode karakterisasi yang dikaji penulis dalam buku ini terdiri dari tiga bagian yaitu: (1) karakterisasi termal, (2) karakterisasi struktur molekul, dan (3) karakterisasi orientasi dan susunan molekul.

#### **Karakterisasi Termal**

Karakterisasi termal diperlukan untuk penentuan stabilitas termal molekul dan suhu krusibel yang optimal dalam proses deposisi film dengan metode E-PVD. Penentuan suhu tersebut dilakukan melalui pengukuran suhu leleh dan suhu disosiasi, yang diperoleh dari data pengukuran DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Hasil yang diperoleh dari pengukuran tersebut lebih lanjut diperkuat juga dengan hasil pengukuran dengan metode TGA (*Termogravimetric Analysis*).

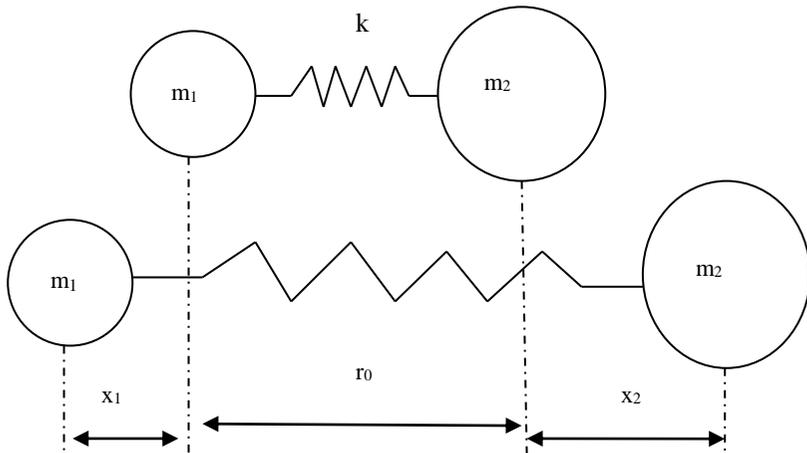
#### **Karakterisasi Struktur Molekul**

##### *Pengukuran FTIR (Fourier Transform Infra Red)*

Teknik pengukuran FTIR adalah salah satu cara baku untuk karakterisasi struktur molekul bahan organik. Dari pengukuran ini, diperoleh pola spektrum absorpsi yang menggambarkan interaksi antara radiasi medan listrik

elektromagnetik (radiasi IR) dengan momen dipol listrik molekul.

Spektrum inframerah suatu molekul adalah hasil transisi antara tingkat energi getaran (vibrasi) yang berlainan. Inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi (*Oscillation*), dengan cara serupa dengan dua bola yang terikat oleh suatu pegas (Gambar 5.1).



Gambar (5.1). Model mekanik vibrasi molekul diatomik ( $\Delta r = x_1 + x_2$ )

Bila molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat itu. Jadi molekul ini berada dalam *keadaan vibrasi tereksitasi (excited vibrational state)*. Energi yang diserap ini akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul itu kembali ke keadaan dasar. Panjang gelombang eksak dari absorpsi oleh suatu tipe ikatan, bergantung pada macam getaran dari ikatan tersebut. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berlainan (C-H, C-C, C=O, C=C, O-H, dan sebagainya) menyerap radiasi

inframerah pada panjang gelombang yang berlainan. Dengan demikian pengukuran inframerah dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi dalam suatu molekul.

Banyaknya energi yang diserap juga beraneka ragam dari ikatan ke ikatan. Ini disebabkan sebagian oleh perubahan dalam momen dipol ( $\mu \neq 0$ ) pada saat energi diserap. Ikatan nonpolar (seperti C-H atau C-C) menyebabkan absorpsi lemah, sedangkan ikatan polar (seperti misalnya, O-H, N-H, dan C=O) menunjukkan absorpsi yang lebih kuat.

Penggunaan spektrum inframerah untuk elusidasi struktur senyawa organik umumnya antara  $4.000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{-}15,4\ \mu\text{m}$ ). Daerah di bawah frekuensi  $650\text{ cm}^{-1}$  dinamakan inframerah jauh dan daerah di atas  $4000\text{ cm}^{-1}$  dinamakan inframerah dekat. Letak puncak serapan dapat dinyatakan dalam satuan frekuensi  $\nu$  (detik<sup>-1</sup> atau hertz), panjang gelombang  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ), atau bilangan gelombang (*wavenumber*,  $\text{cm}^{-1}$ ). Pada umumnya digunakan bilangan gelombang dan hanya sebagian kecil digunakan panjang gelombang atau frekuensi, kadang-kadang bilangan gelombang disebut juga frekuensi.

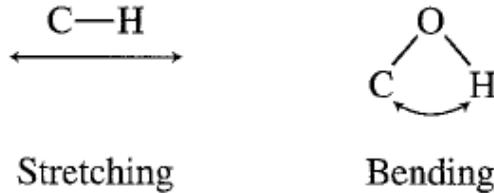
### *Vibrasi Molekul*

Suatu ikatan dalam sebuah molekul dapat mengalami berbagai vibrasi molekul. Secara umum terdapat dua tipe vibrasi molekul:

- a) *Stretching* (vibrasi regang/ulur) yaitu vibrasi sepanjang ikatan sehingga terjadi perpanjangan atau pemendekan ikatan.
- b) *Bending* (vibrasi lentur/tekuk) yaitu vibrasi yang disebabkan oleh sudut ikatan sehingga terjadi pembesaran atau pengecilan sudut ikatan.

Gerakan vibrasi yang teramati dalam spektrum inframerah jika menghasilkan

perubahan momen dipol ( $\mu \neq 0$ ), sedangkan jika ( $\mu = 0$ ) akan teramati dalam spektrum raman.



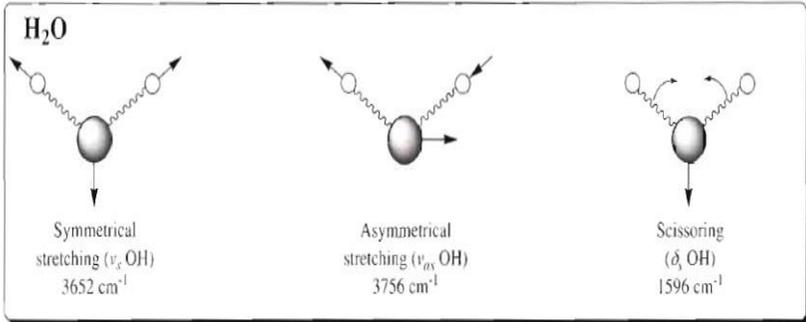
Gambar (5.2). Vibrasi molekul *stretching* dan *bending*

Suatu ikatan molekul tertentu dapat menyerap energi lebih dari satu panjang gelombang. Contohnya, ikatan O-H menyerap energi pada frekuensi  $3330 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,0 \mu\text{m}$ ), energi pada panjang gelombang ini menyebabkan kenaikan vibrasi regang (*stretching vibration*) ikatan O-H itu. Suatu ikatan O-H itu juga menyerap pada kira-kira  $1250 \text{ cm}^{-1}$  ( $8,0 \mu\text{m}$ ), energi pada panjang gelombang ini menyebabkan kenaikan vibrasi lentur (*bending vibration*). Tipe vibrasi yang berlain-lainan ini disebut cara vibrasi fundamental (*fundamental mode of vibration*).

Suatu molekul mempunyai beberapa derajat kebebasan seperti derajat kebebasan total dari atom-atomnya. Masing-masing atom mempunyai derajat kebebasan sesuai dengan koordinat kartesian ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) yang diperlukan untuk menerangkan posisi relatif atom-atom dalam molekul. Suatu molekul dengan  $n$  atom, memiliki derajat kebebasan  $3n$ . Untuk molekul nonlinear, tiga derajat kebebasan menjelaskan rotasi dan tiga menjelaskan translasi, sisa derajat kebebasan  $3n-6$  adalah derajat kebebasan vibrasi atau vibrasi fundamental. Molekul linear mempunyai derajat kebebasan vibrasi  $3n-5$ ,

hanya dua derajat kebebasan yang diperlukan untuk menjelaskan rotasi.

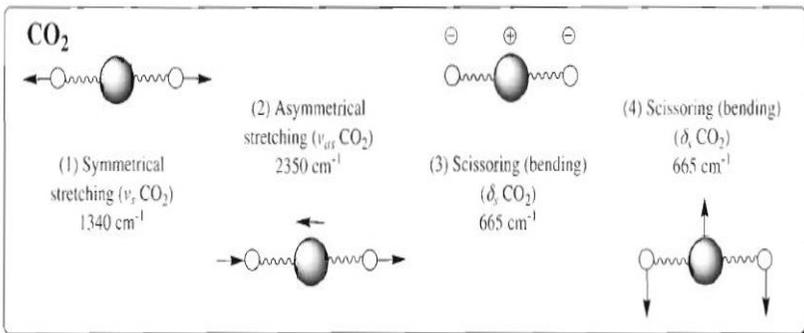
Tiga vibrasi fundamental dari molekul triatom nonlinear air ( $H_2O$ ) dapat dijelaskan sebagai berikut:



Gambar (5.3). Molekul triatom air ( $H_2O$ )

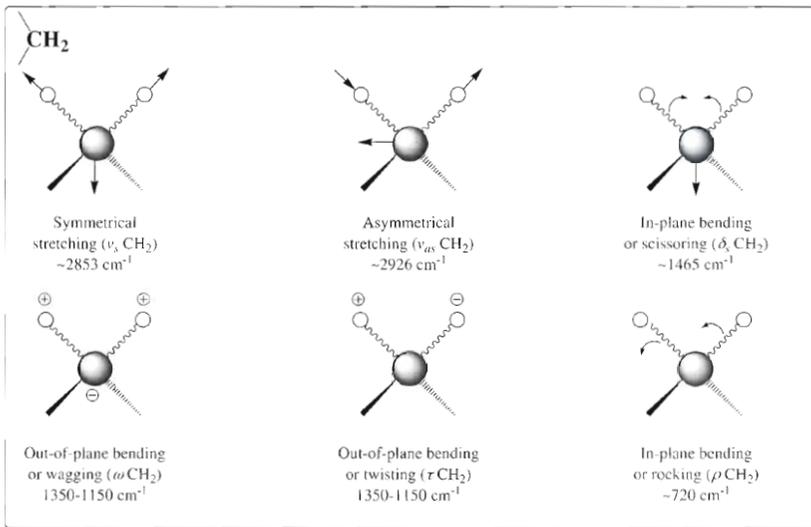
Dari Gambar (5.3) di atas, perlu dicatat bahwa sangat kecil perbedaan interaksi atau penjodohan regang asimetri dan simetri dibandingkan dengan lentur menggantung. Hal ini akan berguna dalam klasifikasi serapan dan aplikasi dalam penentuan struktur.

Molekul  $CO_2$  adalah linear dan mengandung tiga atom, seperti yang diperlihatkan pada Gambar (5.4) di bawah ini.



Gambar (5.4). Molekul  $CO_2$

Molekul ini mempunyai empat vibrasi fundamental [(3 x 3) – 5 = 4]. Vibrasi regang asimetri pada (1) tidak aktif pada infra merah karena tidak ada perubahan momen dipol dalam molekul. Vibrasi lentur (*bending*) pada (3) dan (4) di atas adalah ekuivalen dan merupakan komponen pecahan dari orientasi gerak lentur pada berbagai sudut terhadap sumbu antarinti, keduanya mempunyai frekuensi yang sama dan dikatakan degenerasi ganda (*doubly degenerate*). Modus vibrasi regang dan lentur untuk gugus AX<sub>2</sub> muncul sebagai bagian dari molekul sehingga aturan 3n – 6 tidak berlaku lagi. Sebagai contoh, gugus metilena (-CH<sub>2</sub>-) pada senyawa hidrokarbon (Gambar 5.5).



Gambar (5.5). Modus vibrasi gugus CH<sub>2</sub> (+ dan – menunjukkan gerakan tegak lurus terhadap bidang).

Jumlah teoretik vibrasi dasar (frekuensi serapan) jarang teramati karena overtone (kelipatan frekuensi) dan kombinasi tone (gabungan dua getaran atau lebih) sehingga menambah

jumlah pita, sedangkan fenomena yang lain akan mengurangi jumlah pita. Beberapa fenomena yang mengurangi jumlah pita teoretik, yaitu:

- a) Frekuensi dasar yang terletak di luar daerah 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .
- b) Pita dasar yang terlalu lemah untuk diamati
- c) Vibrasi dasar yang terletak berdekatan sehingga dapat menyatu
- d) Terjadinya pita turunan dari beberapa serapan yang memiliki frekuensi sama dalam molekul yang bersimetri tinggi.
- e) Kegagalan vibrasi dasar tertentu untuk muncul pada inframerah karena kurangnya perubahan momen dipol.

Penetapan frekuensi regang dapat didekati dengan penerapan hukum Hooke's. Pada penerapan hukum ini, dua atom dan hubungan ikatannya diperlakukan seperti osilator harmonik sederhana yang terdiri dari dua massa yang dihubungkan oleh pegas.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)}} \quad (5.1)$$

dengan:  $\bar{\nu}$  = frekuensi vibrasi ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  = kecepatan cahaya ( $\text{cm s}^{-1}$ )

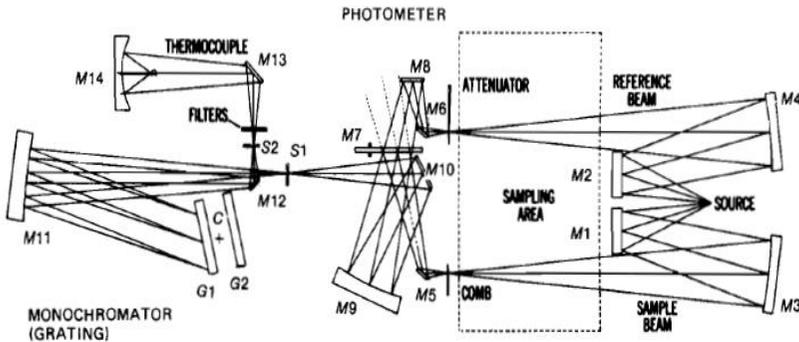
$f$  = konstanta gaya ikatan ( $\text{dyne cm}^{-1}$ )

$M_x$  dan  $M_y$  adalah massa atom  $x$  dan atom  $y$  (g)

Dari persamaan (5.1) di atas, dapat dijelaskan bahwa frekuensi vibrasi berbanding lurus dengan kekuatan ikatan, di samping itu, lebih kecilnya massa atom yang mengalami vibrasi akan meningkatkan frekuensi. Hubungan ini sangat berguna untuk interpretasi spektra, karena memberikan gambaran kualitatif dari frekuensi serapan dalam spektrum inframerah.

### Peralatan

Peralatan spektrometer inframerah umumnya merupakan spektrometer *double-beam* (berkas ganda) dan terdiri dari lima bagian utama, yaitu: sumber radiasi, daerah cuplikan fotometer, kisi difraksi (monokromator) dan detektor. Skema peralatan inframerah dapat dilihat pada Gambar (5.6) di bawah ini.



Gambar (5.6). Sistem optikal dari spektrometer inframerah berkas ganda

Sumber radiasi adalah radiasi inframerah, biasanya dihasilkan oleh pemijar Nerst dan Globar. Pemijar Nerst merupakan batang cekung dari sirkonium dan Ytrium oksida yang dipanasi hingga  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  dengan arus listrik. Pemijar Globar merupakan batang silikon karbida yang dipanasi hingga  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sehingga memancarkan radiasi kontinu pada daerah  $1 - 40\text{ }\mu\text{m}$ .

Monokromator terdiri dari sistem celah masuk dan celah keluar, alat pendispersi yang berupa kisi difraksi atau prisma, dan cermin untuk memantulkan dan memfokuskan sinar. Bahan prisma adalah natrium klorida, kalium bromida, sesium bromida, dan litium flourida. Prisma natrium klorida paling

banyak digunakan, karena dispersinya tinggi untuk daerah  $5,0 - 16 \mu\text{m}$ , tetapi kurang baik untuk daerah antara  $1,0 - 5,0 \mu\text{m}$ .

Detektor yang digunakan sebagian besar alat modern menggunakan detektor panas. Detektor fotolistrik tidak dapat digunakan untuk mendeteksi sinar inframerah, karena energi foton inframerah tidak cukup besar untuk membebaskan elektron dari permukaan katoda.

### *Pengolahan Sampel*

Beberapa cara pengolahan sampel, tergantung dari jenis sampelnya (padat, cair dan gas). Spektrum inframerah biasanya menunjukkan pengaruh dari perbedaan pengolahan sampel ini dalam bentuk pergeseran frekuensi atau pita serapan. Dalam bentuk gas (fase uap), perubahan rotasi dalam molekul dapat bebas terjadi dan proses energi rendah ini (frekuensi sangat rendah) dapat mengatur pita vibrasi dengan energi yang lebih tinggi. Dalam fase uap, sampel dimasukkan ke dalam sel khusus yang biasanya panjang sel 10 cm, yang ditempatkan langsung pada bagian yang terkena sinar inframerah pada spektrometer. Sel biasanya terbuat dari natrium klorida yang transparan terhadap sinar inframerah.

Dalam cairan murni, jika jumlah sampel sedikit sekali atau tidak ada pelarut yang cocok maka setetes cairan murni diapit dan ditekan di antara dua lempeng natrium klorida. Ketebalan dapat diatur antara  $0,1 - 0,3 \text{ mm}$ .

Dalam bentuk sampel padatan, ada tiga cara untuk pengolahan:

- a) Mull atau pasta, 1 mg dari zat padat digerus hingga halus dalam mortir dengan meneteskan hidrokarbon cair (Nujol, Kaydol), atau jika vibrasi C-H akan diidentifikasi, maka ditambahkan heksaklorobutadiena. Mull selanjutnya ditekan antara dua plat natrium klorida.

- b) Lempeng kalium bromida, dibuat dengan menggerus sampel (0,1 – 0,2 persen) dengan KBr dalam mortir dan kemudian ditekan sehingga diperoleh sebuah lempeng transparan.
- c) Sampel dilarutkan dalam pelarut  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  (1 – 5 persen), selanjutnya larutan dimasukkan ke dalam sel larutan yang mempunyai jendela transparan dengan alat pengatur ketebalan (0,1 – 1,0 mm), sel kedua (pelarut murni) diletakkan pada berkas baku sehingga serapan dari pelarut ditiadakan dan diperoleh spektrum serapan dari sampel.

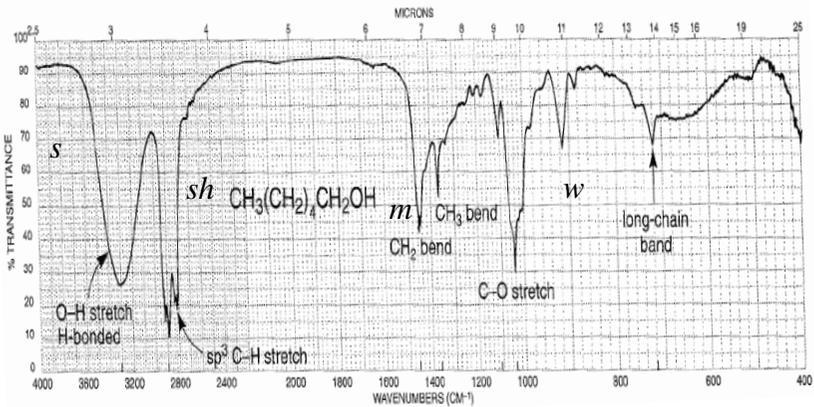
### *Spektrum Inframerah*

Spektrum inframerah suatu senyawa adalah grafik dari panjang gelombang atau frekuensi atau bilangan gelombang yang secara berkesinambungan berubah sepanjang suatu daerah sempit dari spektrum elektromagnetik versus transmisi-persen atau absorbansi (A).

$$\begin{aligned} \%T &= (\text{intensitas}/\text{intensitas awal}) \times 100 \\ A &= \log (\text{intensitas awal}/\text{intensitas}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

Kebanyakan spektrum inframerah merekam panjang gelombang atau frekuensi versus %T. Bila suatu senyawa menyerap radiasi pada suatu panjang gelombang tertentu, intensitas radiasi yang diteruskan oleh sampel berkurang. Ini mengakibatkan suatu penurunan dalam %T dan terlihat pada spektrum sebagai suatu sumur (*dip*) yang disebut puncak absorpsi atau pita absorpsi. Bagian spektrum di mana %T menunjukkan angka 100 (atau hampir 100) disebut garis dasar (*base line*) yang direkam pada spektrum inframerah pada bagian atas.

Gambar (5.7) menunjukkan spektrum inframerah dari I-heksanol, spektrum ini adalah contoh khas spektrum yang diperoleh langsung dari sebuah spektrometer. Pita-pita inframerah dalam sebuah spektrum dapat dikelompokkan menurut intensitasnya yaitu kuat (*s*, *strong*), medium (*m*) dan lemah (*w*, *weak*). Suatu pita lemah yang bertumpang tindih dengan suatu pita kuat disebut bahu (*sh*, *shoulder*). Istilah-istilah ini relatif dan penandaan pada suatu pita tertentu sebagai *s*, *m*, *w*, atau *sh*, paling-paling hanyalah bersifat kualitatif belaka.



Gambar (5.7). Spektrum inframerah I-heksanol

Banyaknya gugus identik dalam suatu molekul akan mengubah kuat relatif pita absorpsi dalam suatu spektrum inframerah. Misalnya, suatu gugus tunggal dalam suatu molekul menghasilkan absorpsi yang agak kuat, sedangkan absorpsi suatu gugus C-H tunggal relatif lemah. Namun, jika suatu senyawa mempunyai banyak ikatan C-H, maka efek gabungan dari absorpsi C-H ini akan menghasilkan suatu puncak yang bersifat medium atau bahkan kuat.

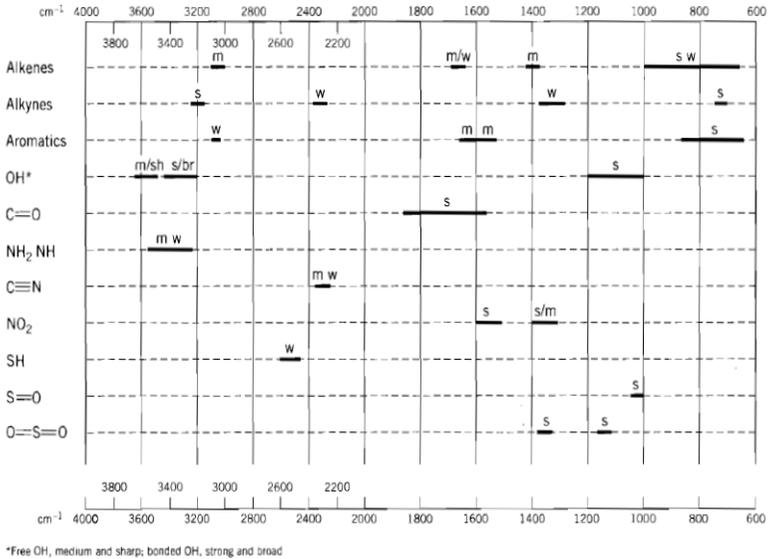
### *Interpretasi Spektra Inframerah*

Para ahli kimia organik telah mempelajari ribuan spektra inframerah dan menentukan panjang gelombang absorpsi masing-masing gugus fungsi sehingga dapat disusun dalam peta korelasi (*correlation chart*) yang memaparkan ringkasan informasi ini.

Suatu peta korelasi yang khas untuk frekuensi uluran (*stretching*) dan tekukan (*bending*) berbagai gugus diperlihatkan pada Gambar (5.8) dan (5.9).

Type of Vibration			Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensity	Page Reference
C-H	Alkanes	(stretch)	3000-2850	s	29
		-CH <sub>3</sub> (bend)	1450 and 1375	m	
		-CH <sub>2</sub> - (bend)	1465	m	
	Alkenes	(stretch)	3100-3000	m	31
		(out-of-plane bend)	1000-650	s	
	Aromatics	(stretch)	3150-3050	s	41
		(out-of-plane bend)	900-690	s	
	Alkyne	(stretch)	ca. 3300	s	33
	Aldehyde		2900-2800	w	54
		2800-2700	w		
C-C	Alkane	Not interpretatively useful			
C=C	Alkene	1680-1600	m-w	31	
	Aromatic	1600 and 1475	m-w	41	
C≡C	Alkyne	2250-2100	m-w	33	
C=O	Aldehyde	1740-1720	s	54	
	Ketone	1725-1705	s	56	
	Carboxylic acid	1725-1700	s	60	
	Ester	1750-1730	s	62	
	Amide	1680-1630	s	68	
	Anhydride	1810 and 1760	s	71	
	Acid chloride	1800	s	70	
C-O	Alcohols, ethers, esters, carboxylic acids, anhydrides		1300-1000	s	45, 48, 60, 62, and 71
O-H	Alcohols, phenols				
	Free	3650-3600	m	47	
	H-bonded	3400-3200	m	47	
	Carboxylic acids		3400-2400	m	61
N-H	Primary and secondary amines and amides				
	(stretch)	3500-3100	m	72	
	(bend)	1640-1550	m-s	72	
C-N	Amines		1350-1000	m-s	72
C=N	Imines and oximes		1690-1640	w-s	75
C≡N	Nitriles		2260-2240	m	75
X=C=Y	Allenes, ketenes, isocyanates, isothiocyanates		2270-1940	m-s	75
N-O	Nitro (R-NO <sub>2</sub> )		1550 and 1350	s	77
S-H	Mercaptans		2550	w	79
S-O	Sulfoxides		1050	s	79
	Sulfones, sulfonyl chlorides, sulfates, sulfonamides		1375-1300 and 1350-1140	s	80
C-X	Fluoride		1400-1000	s	83
	Chloride		785-540	s	83
	Bromide, iodide		<667	s	83

Gambar (5.8). Peta korelasi untuk penentuan gugus fungsi pada spektra inframerah



Gambar (5.9). Peta korelasi pada spektrum inframerah

Dari peta korelasi di atas terlihat bahwa pita uluran O-H dan N-H terdapat antara  $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,7 - 3,3 \mu\text{m}$ ). Daerah antara  $4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 7,1 \mu\text{m}$ ) merupakan daerah yang khusus berguna untuk identifikasi gugus fungsional (daerah gugus fungsi). Daerah ini menunjukkan absorpsi yang disebabkan oleh modus vibrasi regang. Daerah di kanan  $1400 \text{ cm}^{-1}$  seringkali sangat rumit karena baik modus vibrasi regang maupun modus vibrasi lentur tumpang asuh mengakibatkan serapan pada daerah tersebut. Dalam daerah ini biasanya korelasi antara suatu pita dan suatu gugus fungsional spesifik tak dapat ditarik dengan cermat, namun tiap senyawa organik mempunyai serapan yang khas pada daerah ini. Oleh karena itu, bagian spektrum ini disebut daerah sidik jari (*fingerprint region*). Meskipun bagian kiri suatu spektrum tampaknya sama untuk senyawa-senyawa yang mirip, daerah

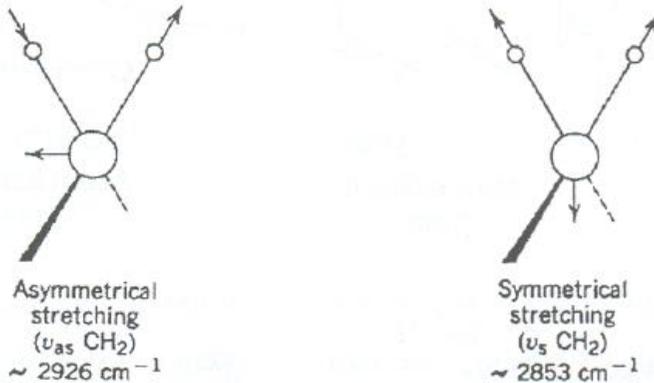
sidik jari haruslah pula cocok antara dua spektra agar dapat disimpulkan bahwa senyawa itu identik.

### *Faktor-faktor yang Memengaruhi Penjodohan Vibrasi*

Frekuensi atau panjang gelombang serapan dapat dihitung secara kualitatif dengan menggunakan Persamaan Hooke. Telah ditemukan pula bahwa harga perhitungan serapan, khususnya ikatan-ikatan tertentu mendekati hasil eksperimen. Perbedaan frekuensi serapan muncul dari kenyataan bahwa vibrasi dari masing-masing gugus fungsi dipengaruhi oleh struktur molekul dari ikatan tetangga yang terdekat, contohnya pengaruh induksi dan mesomeri. Terdapat beberapa faktor yang bertanggung jawab terhadap pergeseran vibrasi dan satu faktor tidak dapat sama dari yang lainnya. Pergeseran vibrasi bergantung juga pada keadaan sampel di mana dilakukan pengukuran (padat, cair dan gas). Dalam keadaan gas, suatu sampel biasanya menyerap pada frekuensi yang lebih tinggi dibandingkan pada keadaan cair dan padat. Berikut beberapa faktor yang memengaruhi pergeseran serapan vibrasi regang senyawa organik dari harga normalnya:

#### a) Penjodohan vibrasi

Penjodohan vibrasi terjadi antara dua ikatan yang bervibrasi dengan frekuensi hampir sama dari ikatan yang berdekatan dalam molekul  $AX_2$  sehingga menimbulkan dua pita serapan (simetri dan asimetri). Dalam Gambar (5.10), menjelaskan penjodohan vibrasi pada molekul metilena ( $-CH_2-$ ) yang umum dijumpai pada senyawa hidrokarbon.



Gambar (5.10). Vibrasi regang pada gugus  $-\text{CH}_2-$  diakibatkan oleh penjodohan vibrasi menghasilkan vibrasi regang.

Tabel (5.1) menjelaskan penjodohan vibrasi yang muncul pada beberapa gugus fungsi senyawa organik.

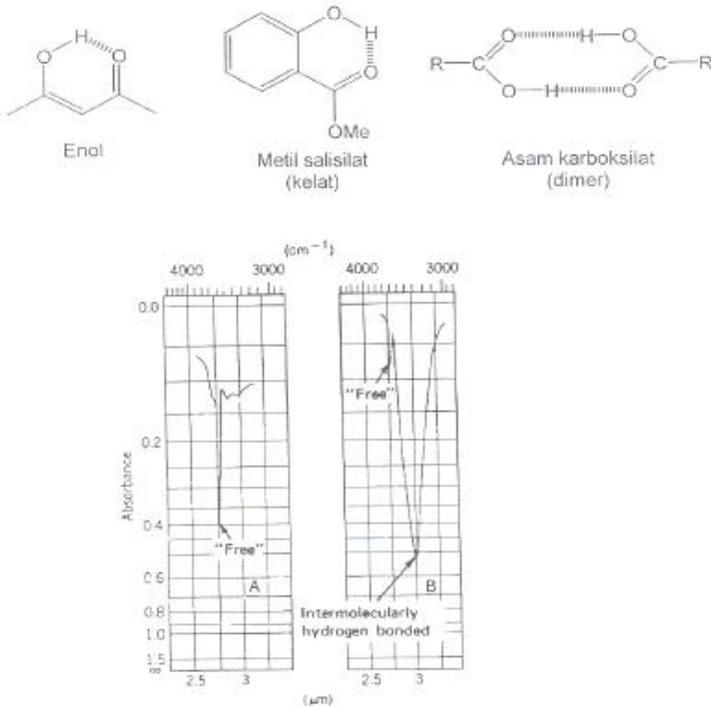
Tabel (5.1). Frekuensi Vibrasi Simetri dan Asimetri Beberapa Gugus Fungsi

Gugus	Asimetri ( $\text{cm}^{-1}$ )	Simetri ( $\text{cm}^{-1}$ )
$-\text{CH}_2-$	2926	2858
$-\text{NH}_2-$	3400	3300
$-\text{NO}_2$	1550	1400
$-\text{SO}_2$	1350	1150
$-\text{CO}_2$	1600	1400
$-(\text{RCO})_2\text{O}$	1818	1751

#### b) Ikatan Hidrogen

Ikatan hidrogen dapat memengaruhi bentuk dan frekuensi pita serapan dari gugus fungsi tertentu, contohnya O-H dan N-H. Gambar (5.11) menunjukkan dua bagian spektrum dari suatu alkohol.

Satu spektrum dari suatu cairan murni (terdapat ikatan hidrogen), sedangkan spektrum yang lain adalah alkohol dalam fase uap (tidak terjadi ikatan hidrogen). Pada Gambar (5.11) tersebut nampak jelas, gugus O-H bebas akan memberikan serapan dengan frekuensi yang lebih besar dan intensitas yang tajam, sedangkan gugus O-H terikat (terjadinya ikatan hidrogen) memberikan serapan dengan frekuensi yang lebih rendah dan lebar.

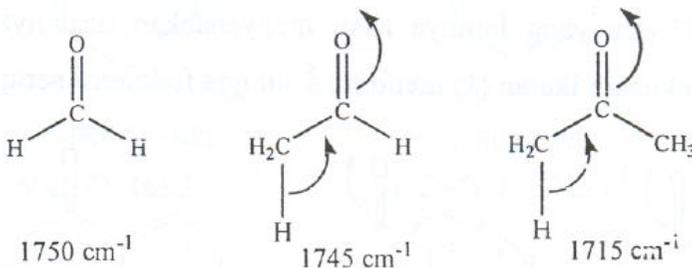


Gambar (5.11). Spektrum inframerah sebagian dari alkohol dalam fase uap dan fase cair, yang menunjukkan absorpsi OH yang terikat hidrogen dan tidak terikat hidrogen.

c) Efek Listrik (*Electronic effects*)

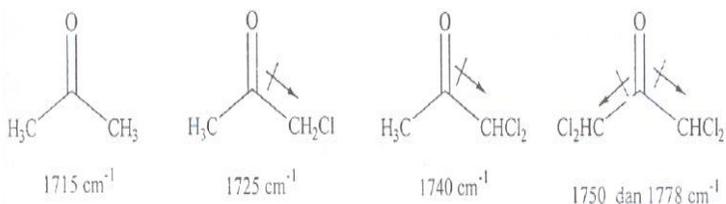
Perubahan frekuensi serapan untuk gugus fungsi tertentu dipengaruhi oleh substituen tetangga tertentu yang berubah. Pergeseran frekuensi ini disebabkan oleh elektronik yang meliputi efek induksi (*inductive effect*), efek mesomeri (*mesomeric effect*), dan efek medan (*field effect*). Di bawah pengaruh efek elektronik ini, kekuatan ikatan akan berubah dan frekuensi serapan akan berubah dari harga normal.

Penambahan gugus alkil pada senyawa karbonil menyebabkan efek  $+I$  yang mengakibatkan perpanjangan konjugasi (efek hiperkonjugasi), dengan demikian makin lemahnya ikatan  $C=O$ , sehingga kekuatan ikatan menurun dan frekuensi serapan menurun (Gambar 5.12).



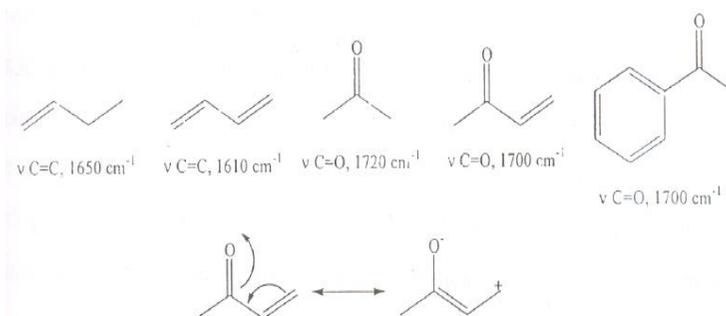
Gambar (5.12). Efek hiperkonjugasi menyebabkan frekuensi serapan menurun

Adanya gugus yang bersifat elektronegatif atau gugus yang menyebabkan efek induksi ( $-I$ ) menyebabkan naiknya orde ikatan, dengan demikian kekuatan ikatan ( $k$ ) meningkat sehingga frekuensi serapan meningkat, seperti terlihat pada Gambar (5.13).



Gambar (5.13). Efek induksi ( $-I$ ) menyebabkan frekuensi serapan naik

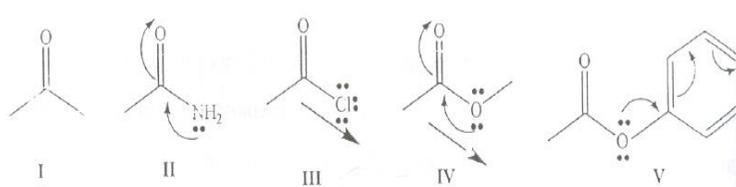
Dalam banyak kasus, efek mesomeri bekerja bersama efek induksi dan tidak dapat diabaikan. Adanya konjugasi (efek mesomeri) dapat menurunkan frekuensi serapan vibrasi regang C=O dan C=C baik konjugasi yang disebabkan oleh tak jenuh  $\alpha$ ,  $\beta$  atau cincin aromatik. Hal ini disebabkan menurunnya orde ikatan, dengan demikian kekuatan ikatan menurun sehingga frekuensi menurun pula.



Gambar (5.14). Efek mesomeri dapat menurunkan frekuensi serapan vibrasi

Pergeseran frekuensi serapan  $C=O$  dipengaruhi oleh mesomeri (delokalisasi elektron  $\pi$  pada ikatan). Gugus penarik elektron (*electron withdrawing group*, EWG,  $-M$ ) seperti  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-CO_2R$  dan yang lainnya akan menyebabkan naiknya orde ikatan  $C=O$ , dengan demikian kekuatan ikatan ( $k$ ) meningkat sehingga frekuensi serapan meningkat. Sedangkan adanya gugus pendorong elektron (*electron donating group*, EDG,  $+M$ ) seperti  $-NH_2$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OH$  dan yang lainnya akan menyebabkan turunnya orde ikatan  $C=O$ , dengan demikian kekuatan ikatan menurun sehingga frekuensi serapan menurun.

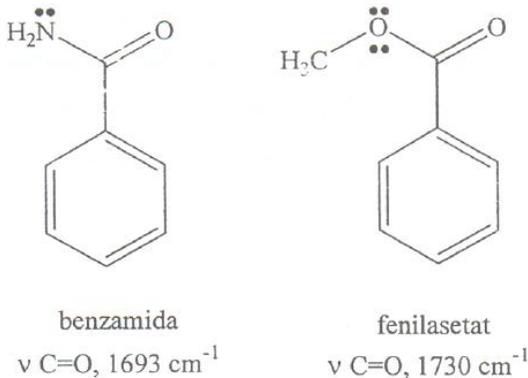
Umumnya pengaruh induksi ( $-I$ ) dalam molekul tertentu lebih berpengaruh terhadap frekuensi serapan  $C=O$  dari pada mesomeri ( $+M$ ). Sebagai contoh untuk beberapa senyawa di bawah ini, senyawa (I) umumnya disebut karbonil normal.



Gambar (5.15) Pengaruh induksi ( $-I$ ) pada molekul tertentu

Pada senyawa (III), (IV) dan (V) pengaruh induksi ( $-I$ ) lebih kuat dari pada mesomeri walaupun pada ketiga senyawa tersebut mengandung elektron sunyi, dengan demikian  $\nu_{C=O}$  akan lebih besar sebagai akibat dari meningkatnya kekuatan ikatan  $C=O$ . Sedangkan pada senyawa (II) disebabkan unsur nitrogen kurang bersifat elektronegatif dibandingkan dengan oksigen, maka elektron sunyi pada atom nitrogen lebih

mobil dan berpartisipasi pada konjugasi sehingga kekuatan ikatan C=O akan berkurang dan  $\nu$  C=O akan muncul pada frekuensi yang lebih tinggi. Hal yang sama dijumpai untuk  $\nu$  C=O pada senyawa benzamida dan fenilasetat pada Gambar (5.16) di bawah ini.



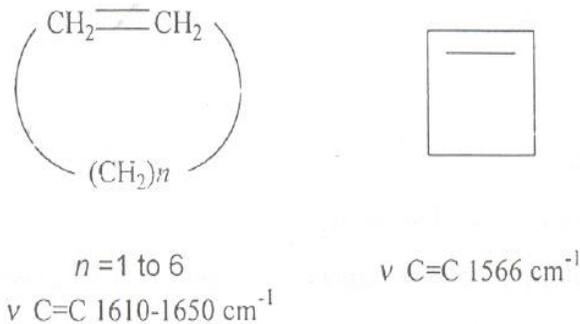
Gambar (5.16). Senyawa benzamida dan fenilasetat

#### d) Sudut Ikatan

Pada senyawa keton siklik, sudut ikatan C-CO-C berkurang di bawah normal 120<sup>0</sup> akan menaikkan frekuensi C=O, hal ini dapat dijelaskan dalam pengertian sudut ikatan. Sudut ikatan < 120<sup>0</sup> akan menaikkan karakter *s* dalam ikatan C=O, akibatnya ikatan C=O akan lebih pendek dan kuat, dan  $\nu$  C=O akan bertambah. Alasan lain yaitu tidak berubahnya kekuatan ikatan C=O, tetapi hanya menaikkan rigiditas (kekakuan) dalam sistem ikatan C-CO-C seperti pada penurunan ukuran cincin. Vibrasi regang C=O dalam keadaan ini melakukan

penjodohan lebih efektif dengan regang C-C sehingga menghasilkan frekuensi regang  $\nu$  C=O yang lebih tinggi.

Pada senyawa sikloheksena,  $\nu$  C=C menurun dengan semakin naiknya tegangan cincin, tetapi mencapai minimum dalam siklobutena (Gambar 5.17). Pada siklobutena, vibrasi regang C=C hanya meliputi vibrasi lentur ikatan C-C terikat, sedangkan pada lainnya, di mana sudut internal tidak  $90^\circ$ , maka vibrasi regang C=C meliputi beberapa vibrasi regang ikatan C-C yang terikat, yang meliputi kenaikan frekuensi regang C=C.

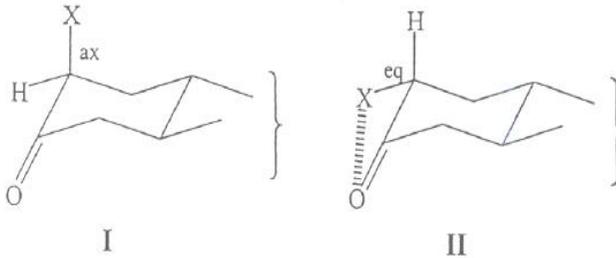


Gambar (5.17). Senyawa sikloheksena  $\nu$  C=C menurun dengan semakin naiknya tegangan cincin, tetapi mencapai minimum dalam siklobutena.

e) Efek Medan (*Field Effect*)

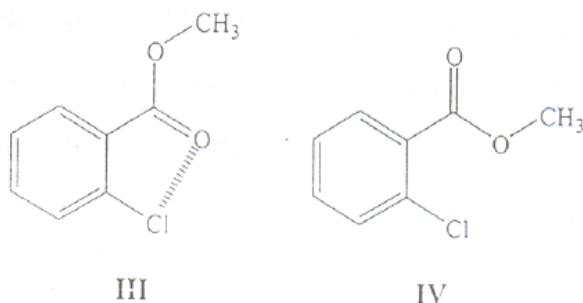
Pada substitusi para, kedua efek induksi dan mesomeri menjadi penting dan dominan terhadap yang lainnya untuk menentukan frekuensi serapan. Pada substitusi para, efek induksi dan mesomeri

bersama dengan efek sterik (efek ruang) dapat berpengaruh. Pada senyawa tersubstitusi orto, sepasang elektron sunyi pada atom-atom berpengaruh satu sama lain melalui interaksi ruang sehingga frekuensi vibrasi berubah. Pengaruh ini disebut efek ruang (*field effect*).



Gambar (5.18). Senyawa (I) terjadi interaksi elektronik, (II) X pada orientasi equatorial.

Adanya pasangan elektron sunyi pada atom oksigen dan halogen menyebabkan tolakan elektrostatik sehingga terjadi perubahan pada keadaan hibridisasi gugus C=O dan keluar bidang ikatan, sehingga konjugasi menjadi minimum dan meningkatnya frekuensi serapan gugus C=O.  $\nu$  C=O lebih tinggi jika X berada pada orientasi equatorial (II) dibandingkan pada senyawa (I) karena pada senyawa (I) terjadi interaksi elektronik (tolak-menolak) (Gambar 5.18). Hal ini berguna untuk menentukan posisi substituen pada suatu senyawa seperti pada senyawa (III) dan (IV) di bawah ini (Gambar 5.19).



Gambar (5.19). Penentuan posisi substituen

### Serapan Karakteristik Gugus Fungsi Molekul Organik

#### a) Karbon-Karbon dan Karbon Hidrogen

Ikatan antara atom karbon  $sp^3$  (ikatan tunggal C-C) mengakibatkan adanya pita serapan yang lemah dalam spektrum inframerah. Pada umumnya pita-pita serapan ini tidak berfaedah untuk identifikasi struktur. Ikatan antara karbon  $sp^2$  (C=C) seringkali menunjukkan absorpsi karakteristik (kuatnya beraneka ragam) sekitar  $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  ( $5,88 - 6,25 \mu\text{m}$ ). Ikatan karbon-karbon aril menunjukkan serapan pada frekuensi sedikit lebih rendah (lebih kekanan dalam spektrum itu). Ikatan antara karbon  $sp$  (C≡C) menunjukkan serapan yang lemah, tetapi sangat karakteristik pada  $2250 - 2100 \text{ cm}^{-1}$  ( $4,4 - 4,8 \mu\text{m}$ ), suatu daerah spektrum di mana kebanyakan gugus-gugus lain tidak menunjukkan absorpsi.

$$\begin{aligned}
 sp^2 \text{ (C=C)} & : 1700 - 1600 \text{ cm}^{-1} \\
 sp^2 \text{ (C=C)} & : 1600 - 1450 \text{ cm}^{-1} \text{ (aril)} \\
 sp \text{ (C}\equiv\text{C)} & : 2250 - 2100 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

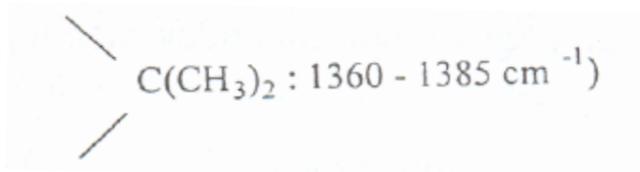
Hampir semua senyawa organik mengandung ikatan C–H. Serapan yang disebabkan oleh uluran C–H tampak pada kira-kira  $3300 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,03 - 3,57 \mu\text{m}$ ). Pita-pita vibrasi regang C–H seringkali berguna dalam menetapkan hibridisasi atom karbonnya. Berbagai jenis ikatan C–H menunjukkan serapan di bagian tertentu dari daerah regang C–H ( $3300 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ ). Posisi relatif untuk pita-pita C–H dari berbagai jenis gugus dapat dilihat pada Tabel (5.2) di bawah ini.

Tabel (5.2). Serapan vibrasi regang C–H berbagai gugus fungsi

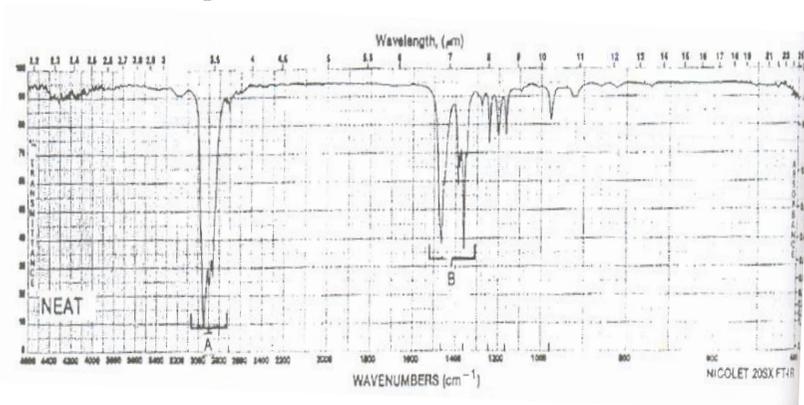
Jenis H	$\nu (\text{cm}^{-1})$	Intensitas Pita
Ar – H	3030	sedang
$\text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	3300	tinggi
$\text{C} = \text{C} - \text{H}$	3040 – 3010	sedang
$-\text{CH}_3$	2960 dan 2870	tinggi
$-\text{CH}_2-$	2930 dan 2850	tinggi
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \end{array}$	2890	rendah
$\begin{array}{c} -\text{CH} \\    \\ \text{O} \end{array}$	2720	rendah

Pada Tabel (5.2) di atas, tampak bahwa vibrasi regang  $\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  dan  $\text{Ar}-\text{H}$  mengabsorpsi di atas  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , sedangkan vibrasi regang alifatik dan aldehida mengabsorpsi di bawah  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Juga terlihat bahwa  $-\text{CH}_3$  dan  $-\text{CH}_2-$  memberikan dua pita yang disebabkan penjodohan vibrasi (simetri dan asimetri). Gugus *geminal* atau *gemdimetil* (dua gugus metil pada karbon yang sama) seringkali

menunjukkan pita vibrasi lentur C–H dalam daerah  $1385 - 1360 \text{ cm}^{-1}$  ( $7,22 - 7,35 \text{ }\mu\text{m}$ ), hal ini disebabkan adanya penjodohan vibrasi (Gambar 5.10), namun kedua pita ini tidak tampak dalam semua spektra, kadang-kadang dijumpai hanya satu puncak tunggal.



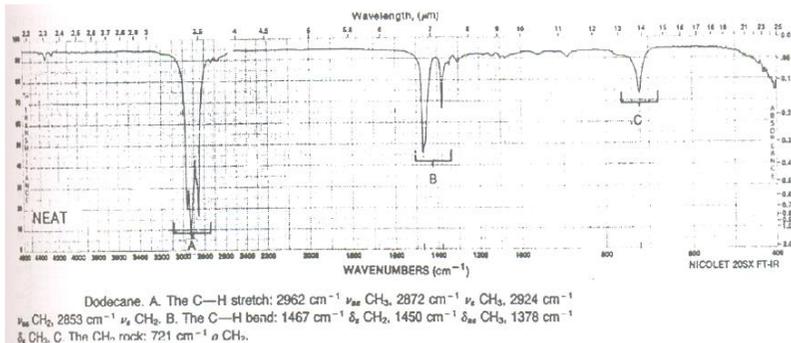
Secara umum, adanya ranting samping membawa perubahan pada spektrum inframerah diakibatkan oleh perubahan vibrasi regang kerangka dan vibrasi lentur metil, ini terjadi di bawah  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Contoh spektrum untuk alkana bercabang dapat terlihat dari spektrum inframerah 2,2,4-trimetilpentana (Gambar 5.20).



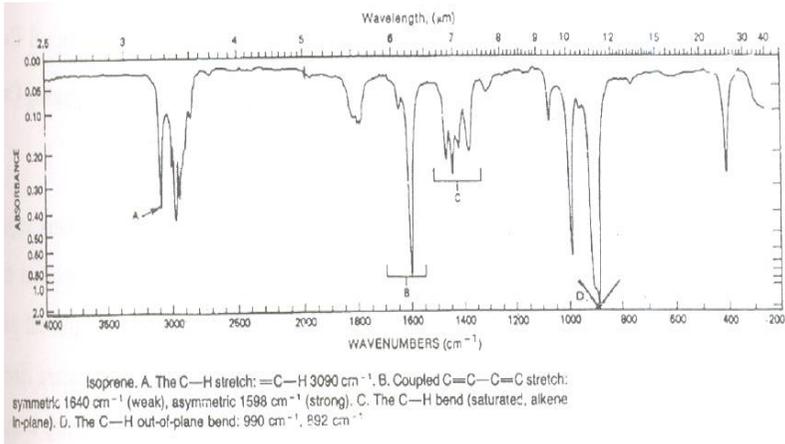
A.Regang C–H, B. Bending C–H, tumpang asuh *t*-butil dan isopropil pada  $1400 - 1340 \text{ cm}^{-1}$ .

Gambar (5.20). Spektrum inframerah 2,2,4-trimetilpentana

Struktur alkena (olefin) menunjukkan beberapa modus vibrasi pada struktur hidrokarbon: vibrasi regang C=C, vibrasi regang C-H yang mana atom karbon berada pada ikatan alkena, dan lentur ikatan C-H alkena ke dalam dan ke luar bidang. Contoh spektrum inframerah untuk alkena ujung dapat dilihat pada Gambar (5.21).

Gambar (5.21). Spektrum inframerah I-dekena ( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ )

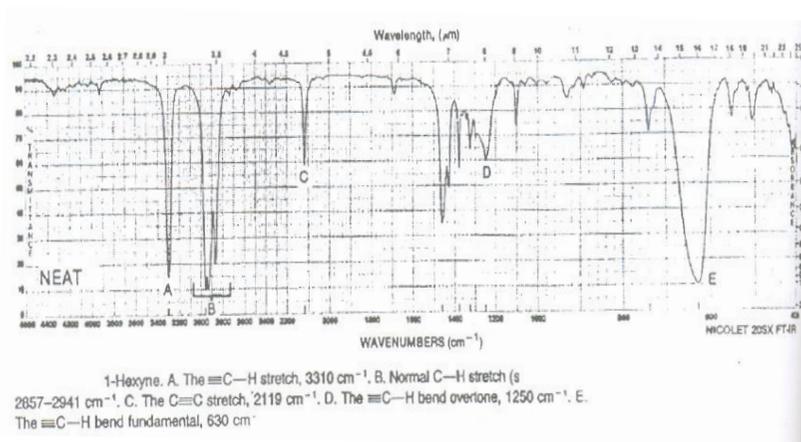
Vibrasi regang alkena pada sistem diena terkonjugasi tanpa pusat simetri menghasilkan dua pita regang C=C. Spektrum diena terkonjugasi yang tak simetri seperti 1,3-pentadiena menunjukkan serapan dekat  $1650$  dan  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Molekul simetri seperti 1,3-butadiena menunjukkan hanya satu pita serapan dekat  $1600\text{ cm}^{-1}$  hasil dari regang asimetri, sedangkan regang simetri tidak aktif pada inframerah. Spektrum inframerah untuk isoprena ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ) dapat dilihat pada Gambar (5.22).



Gambar (5.22). Spektrum inframerah isoprena

Dua vibrasi regang pada alkuna (asetilen) meliputi regang  $\text{C}\equiv\text{C}$  dan  $\text{C—H}$ . Serapan yang disebabkan oleh lentur  $\text{C—H}$  merupakan ciri khas untuk asetilen dan alkuna monosubstitusi. Spektrum inframerah pada Gambar (5.23) merupakan contoh yang khas dari alkuna ujung.

Pita lemah dari regang  $\text{C}\equiv\text{C}$  molekul alkuna terjadi pada daerah  $2260$  sampai  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Karena simetri, tidak ada pita  $\text{C}\equiv\text{C}$  yang diamati pada spektrum inframerah untuk alkuna dan alkuna tersubstitusi secara simetri.

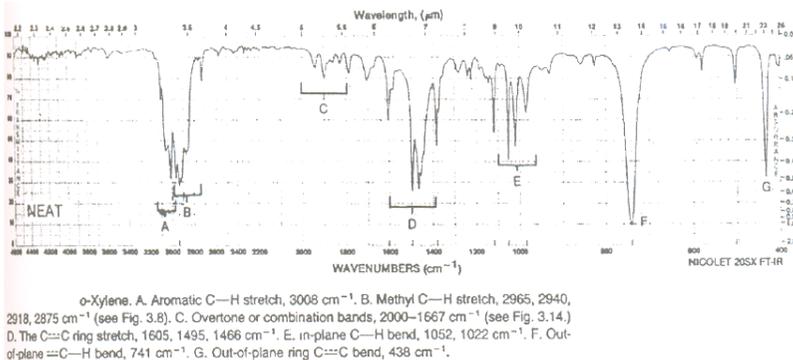


Gambar (5.23). Spektrum inframerah I-heksuna ( $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ )

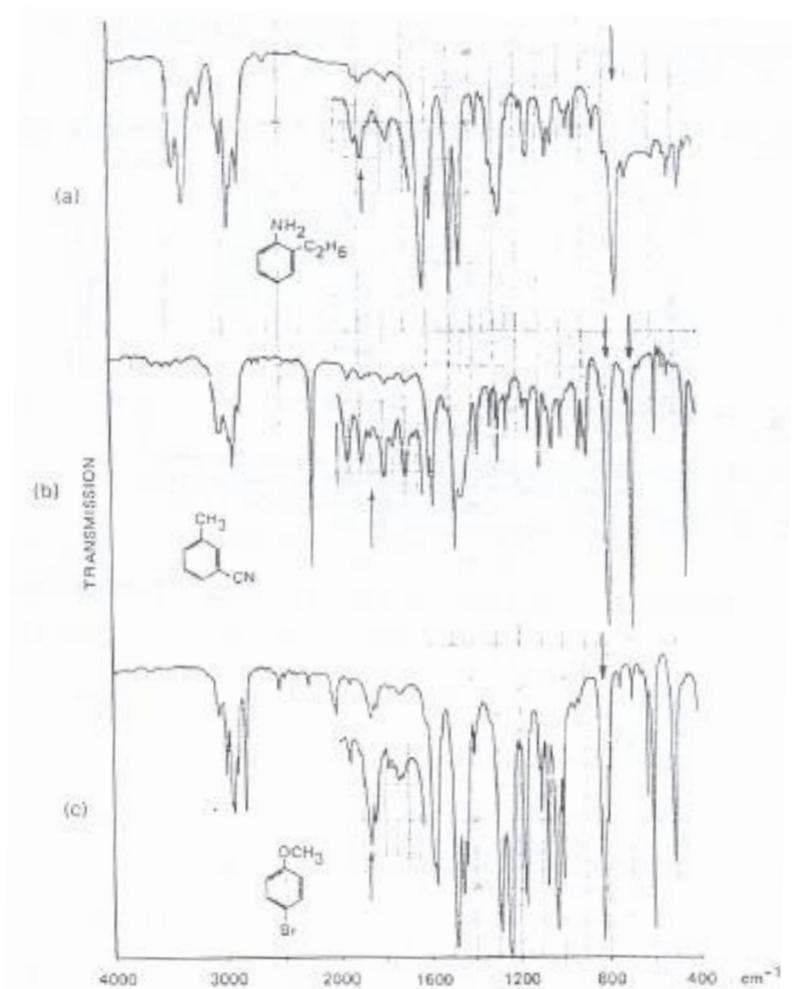
Pada spektrum inframerah alkuna monosubstitusi, pita muncul pada 2140 sampai 2100  $\text{cm}^{-1}$ . Alkuna disubstitusi, yang mana substituenya berbeda, menyerap dekat 2260 sampai 2190  $\text{cm}^{-1}$ . Jika substituen memiliki massa yang sama atau menghasilkan efek induksi dan resonansi yang sama, pita muncul sebagai pita yang lemah sehingga tidak teramati pada spektrum inframerah. Untuk alasan simetri, terminal  $\text{C}\equiv\text{C}$  menghasilkan pita kuat dari pada  $\text{C}\equiv\text{C}$  internal (pseudosimetri). Intensitas pita regang  $\text{C}\equiv\text{C}$  meningkat dengan adanya konjugasi dengan gugus karbonil.

Pita yang paling mencolok dan informatif pada spektra senyawa aromatik terjadi pada daerah frekuensi rendah antara 900 dan 675  $\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan ini dihasilkan dari lentur ikatan  $\text{C}-\text{H}$  ke luar bidang. Pita

lentur ikatan C–H ke dalam bidang muncul pada daerah 1300 sampai 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi kerangka molekul meliputi regang C–C di antara cincin, menyerap pada daerah 1600 sampai 1585  $\text{cm}^{-1}$  dan 1500 sampai 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Pita kerangka sering muncul sebagai dublet tergantung dari keadaan substituen cincin. Pita regang C–H aromatik muncul antara 3100 dan 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Pita kombinasi lemah dan overtone muncul pada daerah 2000 sampai 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Pola pita overtone merupakan ciri khas pola substitusi cincin. Karena pita-pita tersebut sangat lemah, pita overtone dan kombinasi sangat mudah diamati pada spektrum bila sampel dibuat dalam keadaan tebal. Spektrum yang terlihat pada Gambar (5.24) dan (5.25) merupakan contoh untuk senyawa aromatik (benzenoid).



Gambar (5.24). Spektrum inframerah  $\sigma$ -xilena (1,2-dimetilbenzen)



Gambar (5.25) Spektrum inframerah yang menunjukkan pola substitusi yang khas pada benzene tersubstitusi (a) orto, (b) meta dan (c) para.

Puncak absorpsi yang tampak dalam spektrum FTIR selain berkaitan dengan transisi momen dipol molekul juga terkait dengan arah medan listrik radiasi ( $E$ ), yang diungkapkan dengan persamaan berikut (Gedde, U.W., 1995)

$$A \propto \left( \frac{\partial \vec{\mu}_n}{\partial r} \cdot \vec{E} \right)^2 = \left( \frac{\partial \mu_n}{\partial r} E \right)^2 \cos^2 \theta \quad (5.3)$$

dengan,  $\frac{\partial \vec{\mu}_n}{\partial r}$  menandai transisi momen dipol modulus  $n$ ,  $\vec{E}$  adalah medan listrik radiasi inframerah,  $\theta$  adalah sudut antara transisi momen dipol bersangkutan dengan medan listrik. Dari persamaan (5.3), jelas bahwa intensitas absorpsi yang terdeteksi dalam spektra FTIR bergantung pada polarisasi cahaya dan orientasi molekul. Untuk molekul yang tak terorientasi (amorf), maka sembarang arah polarisasi akan dihasilkan intensitas absorpsi yang sama, sedangkan untuk molekul yang tersusun secara teratur maka intensitasnya akan berbeda untuk polarisasi yang berbeda. Dengan demikian FTIR dapat digunakan untuk mengetahui orientasi molekul dalam film. Ukuran derajat orientasi molekul dapat diungkapkan dengan persamaan (Colthup, N.B., *et al*, 1975)

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (5.4)$$

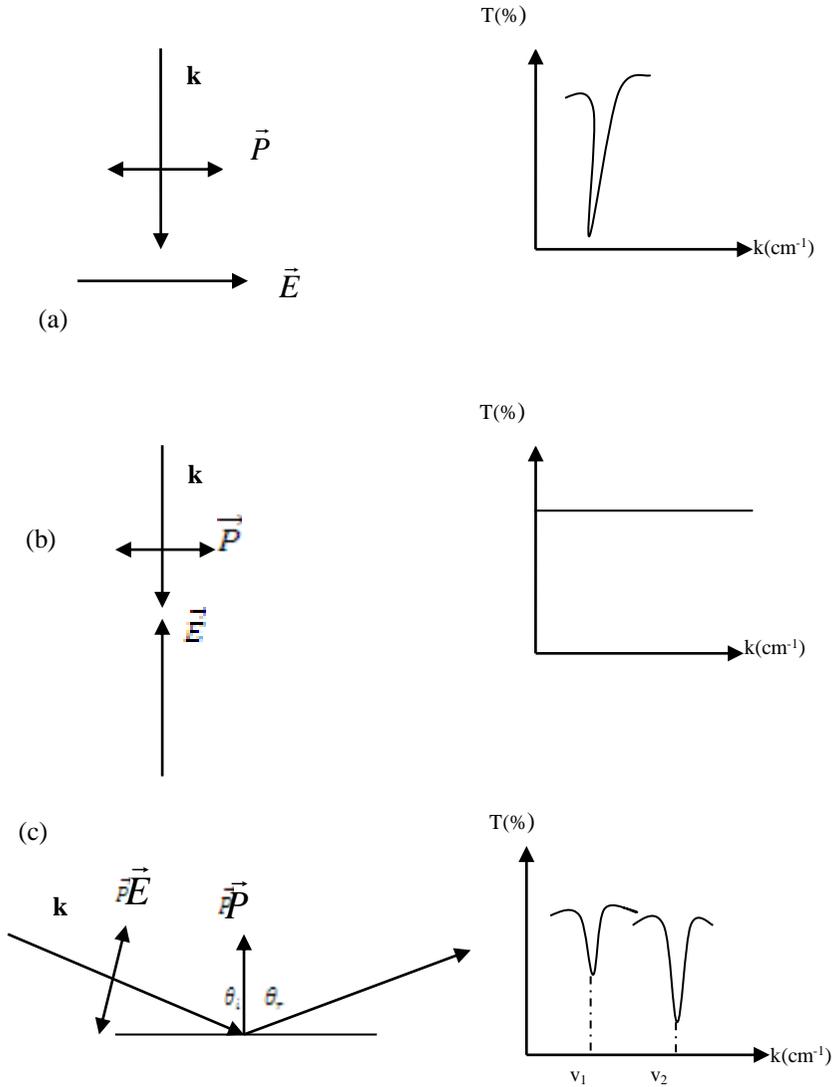
dengan,  $A_{\parallel}$  menyatakan absorbansi untuk polarisasi  $E$  yang sejajar dengan sumbu molekul,  $A_{\perp}$  menyatakan absorbansi untuk polarisasi  $E$  yang tegak lurus terhadap sumbu molekul.

### *Pengukuran IRRAS*

Pengukuran IRRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectrum*) termasuk salah satu teknik komplementer yang penting bagi pengukuran FTIR dalam kajian struktur molekul. Perlu dijelaskan bahwa sinyal IRRAS maupun IR (*infrared*) hanya akan terdeteksi melalui interaksi medan cahaya dengan molekul yang memenuhi syarat yang diungkapkan oleh persamaan (5.3), yaitu:

- a) Momen dipol transisi molekul tidak sama dengan nol
- b) Besar komponen vektor medan listrik cahaya dalam arah momen transisi molekul tidak sama dengan nol (Tamada, *et al*, 1998).

Sehingga dari pengukuran IRRAS dapat diperoleh informasi tentang moda vibrasi dari gugus molekul yang tidak terdeteksi oleh pengukuran transmisi FTIR untuk orientasi molekul tertentu. Sifat komplementer antara data pengukuran IRRAS dan data FTIR ditunjukkan secara skematik oleh Gambar (5.26). Pada Gambar (5.26) menunjukkan bahwa hasil pengukuran IRRAS akan memunculkan sinyal ( $v_2$ ) yang tidak terdeteksi dalam spektrum inframerah dan bersamaan itu memperkecil sinyal ( $v_1$ ) yang semula hadir dengan intensitas lebih besar dalam spektrum inframerah bersangkutan. Namun yang perlu dicatat bahwa spektra IRRAS yang diperoleh bergantung pada konstanta optik film dan substrat, sudut datang dan modus polarisasi sinar inframerah yang datang pada sampel. Jadi pergeseran frekuensi kecil akan terjadi dalam spektra IRRAS dibandingkan dengan spektra transmisi inframerah untuk gugus fungsional yang sama. Gejala ini dikenal sebagai efek optik dalam refleksi-absorpsi spektrum (RAS).



Gambar (5.26). (a) sinyal yang hadir, (b) yang tidak hadir dalam spektra IR dari dua gugus dipol yang saling tegak lurus (c) sinyal yang tampak dalam spektra IRRAS

## Karakterisasi Orientasi dan Susunan Molekul

### *Pengukuran XRD (Karakterisasi Struktur Kristal)*

Pengukuran XRD (*X-Ray Diffraction*) digunakan untuk menyelidiki struktur kristal, derajat kristalinitas, derajat orientasi kristal dan estimasi ukuran kristal bahan. Pengukuran XRD dapat dilakukan dengan menggunakan difraktometer berdasarkan metode refleksi dan memberikan data tentang intensitas puncak difraksi (*cps*) yang bersesuaian dengan sudut difraksi (*degree*). Dari hasil spektra XRD, jarak antar- bidang kisi sistem kristal ( $d_{hkl}$ ) dapat ditentukan berdasarkan persamaan Bragg, yaitu (Gedde, U.W., 1995)

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5.5)$$

dengan, h, k dan l menandai parameter bidang kisi,  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X, dan  $2\theta$  adalah sudut difraksi.

Pola difraksi XRD untuk bahan kristal tertentu secara rinci berkaitan dengan sejumlah faktor intrinsik seperti tipe kisi dan grup simetrinya serta faktor ekstrinsik seperti jenis sinar-X yang digunakan, misalnya Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ), Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ ), Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78900 \text{ \AA}$ ) dan Fe-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,93579 \text{ \AA}$ ), yang masing-masing diperoleh dengan penggunaan filter Zr, Ni, Fe dan Mn. Untuk bahan organik polimer umumnya digunakan Cu-K $\alpha$ . Khususnya intensitas dan lebar pita spektra XRD memberikan informasi tentang tingkat kristalinitas (atau ukuran kristal) dan orientasi molekul dalam film, lebar spektra XRD ( $B_{hkl}$ ) berkaitan dengan ukuran kristal yang diungkapkan menurut persamaan Scherer

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \quad (5.6)$$

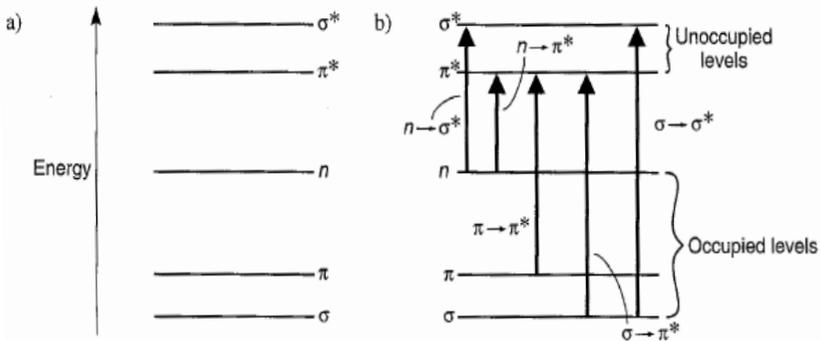
dengan,  $\lambda$  adalah panjang gelombang sumber radiasi XRD,  $D_{hkl}$  sebagai ukuran kristal,  $\Theta$  adalah sudut Bragg, dan  $k$  sebagai konstanta yang besarnya 0,89. Sampel yang ukuran kristalnya kecil pada umumnya menunjukkan spektra XRD melebar. Sebagai contoh bahan kristal polimer tertentu menunjukkan puncak difraksi melebar oleh karena jumlah bidang-bidang difraksinya yang kecil.

### *Pengukuran UV-VIS (Ultraviolet-Visible)*

Pengukuran spektroskopi UV-VIS telah banyak digunakan untuk karakterisasi sifat optik (absorbans atau transparansi optik) molekul organik dalam bentuk larutan atau film. Metode ini terkenal sensitif terhadap perubahan struktur molekul. Cahaya UV-VIS yang diabsorpsi oleh atom/molekul bergantung pada struktur elektronik atom/molekul tersebut sehingga hubungan antara spektra elektronik dengan struktur molekul secara keseluruhan dapat dipelajari. Oleh karena itu, pengukuran UV-VIS mendukung kajian hasil karakterisasi struktur molekul yang diperoleh dari pengukuran FTIR dan IRRAS.

Penyerapan sinar tampak dan ultraviolet oleh suatu molekul organik akan menghasilkan transisi di antara tingkat energi elektronik molekul tersebut, dan oleh karena itu, sering dinamakan spektrometri elektronik. Transisi tersebut pada umumnya antara orbital ikatan atau orbital pasangan bebas dan orbital antiikatan. Panjang gelombang serapan merupakan ukuran perbedaan tingkat-tingkat energi transisi elektronik dari orbital tersebut (Gambar 5.27). Supaya elektron dalam ikatan sigma tereksitasi maka diperlukan energi paling tinggi dan akan memberikan serapan pada panjang gelombang 120 – 200 nm. Daerah ini dikenal sebagai daerah ultraviolet hampa, karena pada waktu pengukuran harus tidak boleh ada udara, sehingga sukar dilakukan dan juga relatif tidak banyak memberikan

keterangan untuk penentuan struktur. Di atas 200 nm merupakan daerah eksitasi elektron dari orbital  $\pi$  dan orbital  $\sigma$ , terutama untuk sistem ikatan  $\pi$  terkonjugasi, mudah pengukurannya dan spektrumnya memberikan banyak keterangan. Karena alasan praktis maka spektrometri UV-VIS biasa dilakukan di atas 200 nm.



Gambar (5.27). Orbital molekul dan transisi elektron

Kegunaan spektrometri elektronik ini terletak pada kemampuannya mengukur jumlah ikatan rangkap atau konjugasi aromatic di dalam suatu molekul. Elektron sunyi pada oksigen, nitrogen dan sulfur dapat juga termasuk dalam perluasan konjugasi dari sistem ikatan rangkap. Jumlah ikatan rangkap atau konjugasi tersebut disebabkan oleh transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dan  $n \rightarrow \pi^*$  dari sistem konjugasi pada suatu molekul. Spektrometri elektronik dapat secara umum membedakan diena terkonjugasi dari diena tidak terkonjugasi, diena terkonjugasi dari triena terkonjugasi dan sebagainya. Letak serapan dapat juga dipengaruhi oleh substituen dan terutama yang berhubungan dengan substituen (ausokrom) yang menimbulkan pergeseran dalam diena terkonjugasi dan senyawa karbonil terkonjugasi.

*Spektra Ultraviolet dan Tampak (UV-VIS)*

Panjang gelombang cahaya ultraviolet (ultralembayung) dan tampak jauh lebih pendek dari panjang gelombang radiasi inframerah. Spektrum tampak terletak antara 400 nm (ungu) ke 750 nm (merah), sedangkan ultraviolet terentang dari 200 nm sampai 400 nm.

Kuantitas energi yang diserap oleh suatu senyawa berbanding terbalik dengan panjang gelombang radiasi, yang dirumuskan melalui persamaan:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (5.7)$$

dengan,

- $\Delta E$  = energi terserap (erg)
- h = tetapan Planck ( $6,63 \times 10^{-27}$  erg detik)
- $\nu$  = frekuensi (Hz)
- c = kecepatan cahaya ( $3 \times 10^{10}$  cm/detik)
- $\lambda$  = panjang gelombang (cm)

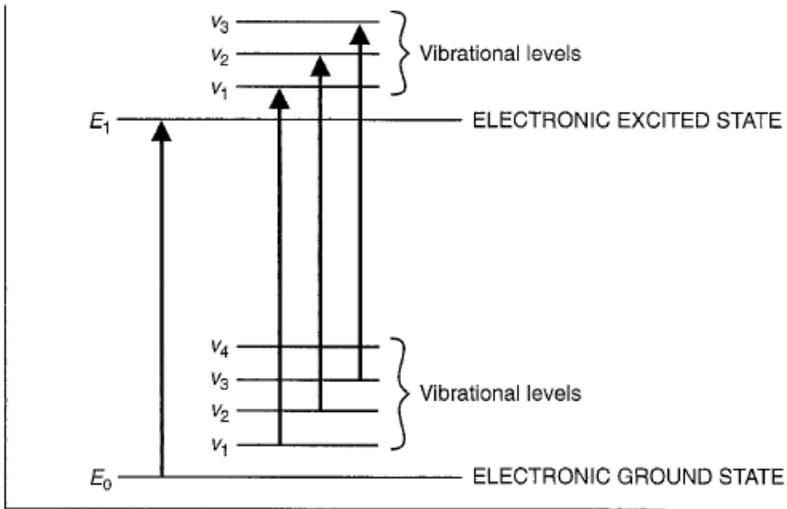
Radiasi inframerah merupakan radiasi yang berenergi relatif rendah. Absorpsi radiasi inframerah oleh suatu molekul mengakibatkan naiknya vibrasi ikatan-ikatan kovalen. Transisi molekul dari keadaan dasar ke suatu keadaan vibrasi tereksitasi memerlukan energi sebesar 2 – 15 kkal/mol.

Baik radiasi ultraviolet maupun tampak berenergi lebih tinggi daripada radiasi inframerah. Absorpsi cahaya ultraviolet atau tampak mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar (berenergi rendah) ke orbital keadaan tereksitasi berenergi lebih tinggi. Transisi ini memerlukan 40 – 300 kkal/mol. Energi yang terserap selanjutnya terbuang sebagai kalor, cahaya atau tersalurkan

dalam reaksi kimia (isomerisasi atau reaksi-reaksi radikal bebas).

Panjang gelombang cahaya UV-VIS bergantung pada mudahnya promosi elektron. Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektron akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih pendek. Molekul yang memerlukan energi yang lebih sedikit akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang. Senyawa yang menyerap cahaya dalam daerah tampak (yakni senyawa berwarna) mempunyai elektron yang lebih muda dipromosikan dari pada senyawa yang menyerap pada panjang gelombang ultraviolet.

Absorpsi radiasi oleh suatu sampel diukur pada berbagai panjang gelombang dan dialirkan oleh suatu perekam (*recorder*) untuk menghasilkan spektrum itu. Karena absorpsi energi oleh suatu molekul terkuantisasi, maka absorpsi untuk transisi elektron itu seharusnya nampak pada panjang gelombang-panjang gelombang diskrit sebagai suatu spektrum garis atau *peak* tajam. Namun ternyata tidak demikian, spektrum UV-VIS terdiri dari pita absorpsi lebar pada daerah panjang gelombang yang lebar. Ini disebabkan oleh terbaginya keadaan dasar dan keadaan eksitasi sebuah molekul dalam subtingkat-subtingkat rotasi dan vibrasi. Transisi elektronik dapat terjadi dari subtingkat apa saja di keadaan dasar ke subtingkat apa saja di keadaan eksitasi (Gambar 5.28). Karena berbagai transisi ini berbeda energi sedikit sekali, maka panjang gelombang absorpsinya juga berbeda sedikit dan menimbulkan pita lebar yang muncul dalam spektrum itu.



Gambar (5.28). Penyajian skematik transisi elektronik

### *Hukum Serapan*

Dua hukum empiris telah diformulasikan tentang intensitas serapan. Hukum *Lambert's* menyatakan bahwa fraksi sinar yang diserap tidak tergantung pada intensitas sumber sinar. Hukum *Beer's* menyatakan bahwa serapan tergantung pada jumlah molekul yang terserap. Dari kedua hukum tersebut pada disajikan kedalam persamaan berikut:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kcb \quad (5.8)$$

dengan,

A = absorbans (serapan)

$I_0$  = intensitas sinar awal

I = intensitas sinar yang diteruskan

c = konsentrasi

b = tebal sel

$\log (I_0/I)$  sebagai absorbansi atau optikal densiti

Jika  $c$  dinyatakan dalam mol/l dan  $b$  dalam cm, maka:

$$A = \varepsilon cb \quad (5.9)$$

dengan,  $\varepsilon$  adalah absorptivitas molar (koefisien eksistensi molar), satuannya  $1000 \text{ cm}^2/\text{mol}$ . Jika konsentrasi ( $c$ ) terlarut dinyatakan dalam g/liter, maka

$$A = abc \quad (5.10)$$

dengan,  $a$  adalah absorptivitas dan hubungannya dengan absorptivitas molar adalah

$$\varepsilon = aM \quad (5.11)$$

dengan,  $M$  = berat molekul zat terlarut. Persamaan (5.11) dapat ditulis dalam bentuk:

$$\varepsilon = \frac{AM}{bc} \quad (5.12)$$

dengan,

$\varepsilon$  = absorptivitas molar

A = absorbans

$c$  = konsentrasi

$b$  = tebal sel

M = berat molekul sampel

Absorbans suatu senyawa pada suatu panjang gelombang tertentu bertambah dengan makin banyaknya molekul yang mengalami transisi. Oleh karena itu, absorbans bergantung pada struktur elektronik senyawa dan juga kepekatan sampel dan panjangnya sel sampel. Karena itu, ahli kimia menyatakan absorpsi energi itu sebagai absorptivitas molar  $\varepsilon$  (kadang-kadang disebut koefisien efektivitas molar) dan bukan sebagai absorbans sebenarnya. Seringkali spektra ultraviolet dialur ulang untuk menunjukkan  $\varepsilon$  atau  $\log \varepsilon$ , dan

bukan A sebagai ordinat. Nilai  $\log \varepsilon$  bermanfaat terutama bila harga  $\varepsilon$  sangat besar.

Absortivitas molar (biasanya dilaporkan pada  $\lambda_{\text{maks}}$ ) merupakan suatu nilai yang dapat diproduksi ulang (*reproducible*) yang dimasukkan dalam perhitungan konsentrasi dan panjang sel.

### *Pengukuran Spektrum*

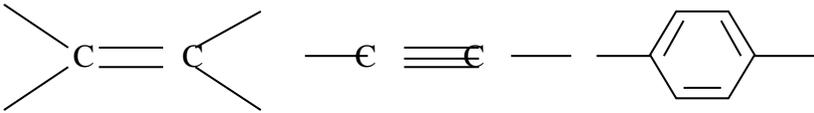
Spektrum ultraviolet dan visible (tampak) biasanya dilakukan dalam larutan sangat encer. Jumlah yang tepat dari senyawa yang akan diukur (biasanya 1 mg jika berat molekul senyawa tersebut 100 atau 200 sma) ditimbang secara akurat, dilarutkan dalam pelarut yang cocok (lihat Tabel 5.1), dibuat dalam keadaan segar dan diencerkan hingga 100 ml. Pelarut yang digunakan harus tidak memberikan serapan pada panjang gelombang di mana dilakukan pengukuran dan transparan terhadap sel silika (ketebalan sel biasanya 1 cm). Pelarut yang biasa digunakan adalah metanol, etanol, air, dan heksana. Senyawa yang digunakan sebagai pelarut umumnya mengalami transisi  $n \rightarrow \sigma^*$  atau  $\sigma \rightarrow \pi^*$ .

Tabel (5.1). Pelarut untuk spektroskopi ultraviolet

Pelarut	$\lambda_{\text{maks}}$ terendah (nm)
air	205
etanol	210
heksana	210
metanol	210
dietileter	210
asetonitril	210
tetrahidrofuran	220
diklorometan	235
kloroform	245
karbontetraklorida	265
benzena	280

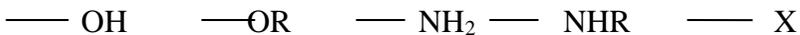
*Definisi Dalam Spektroskopi Ultraviolet-Tampak (UV-VIS)*

- a) Kromofor (*chromophore*): suatu gugus kovalen tak jenuh yang bertanggung jawab terhadap absorpsi elektronik (gugus fungsi yang menyerap radiasi pada UV-VIS), seperti yang terlihat pada Gambar (5.29). Umumnya struktur kromofor memiliki ikatan rangkap terkonjugasi (gugus tak jenuh yang mengalami transisi  $n \rightarrow \pi^*$  dan  $\pi \rightarrow \pi^*$ ).



Gambar (5.29). Beberapa kromofor

- b) Ausokrom (*auxochrome*): suatu gugus jenuh dengan elektron sunyi yang tidak menyerap pada daerah ultraviolet-tampak tetapi jika terikat pada kromofor akan mengubah panjang gelombang dan intensitas serapan kromofor (gugus fungsi yang tidak mengalami transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  melainkan transisi  $n \rightarrow \pi^*$ ).



- c) Pergeseran batokromik (*bathochromic shift, red shift*) atau pergeseran merah: suatu pergeseran serapan maksimum ke panjang gelombang yang lebih panjang. Hal ini disebabkan oleh adanya perpanjangan konjugasi (delokalisasi elektron  $\pi$ ) dari struktur senyawa yang disebabkan oleh pelarut, pereaksi penggeser dan ausokrom sehingga energi transisi akan lebih kecil, dengan demikian panjang gelombang lebih besar. Sebagai contoh adalah struktur metil orange, molekul ini akan berwarna merah (panjang gelombang yang

lebih besar) pada keadaan asam sedangkan pada kondisi basa akan berwarna kuning (panjang gelombang yang lebih pendek), adanya asam ( $H^+$ ) akan memprotonasi elektron sunyi pada salah satu gugus azo sehingga bermuatan positif, dengan demikian delokalisasi elektron  $\pi$  (perpanjangan konjugasi) akan terjadi.

- d) Pergeseran hipokromik (*hypsochromic shift*) atau pergeseran biru: suatu pergeseran serapan maksimum ke panjang gelombang yang lebih pendek. Hal ini disebabkan oleh konjugasi yang dihilangkan diakibatkan dari pelarut atau pereaksi penggeser.
- e) Efek hiperkrom (*hyperchromic effect*) adalah efek yang menyebabkan kenaikan intensitas serapan, disebabkan oleh pekatnya konsentrasi zat terlarut.
- f) Efek hipokrom (*hypochromic effect*) adalah suatu efek yang menyebabkan penurunan intensitas serapan, hal ini diakibatkan oleh encernya konsentrasi zat terlarut.

### *Pengaruh Pelarut*

Letak dan intensitas suatu serapan dapat bergeser jika digunakan pelarut yang berbeda. Pengaruh ini berhubungan langsung dengan: (a) transisi  $n \rightarrow \pi^*$  dan (b) transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

#### a) Transisi $n \rightarrow \pi^*$

Pengaruh pelarut menyebabkan penurunan kemampuan pelarut untuk membentuk ikatan hidrogen dengan unsur yang memiliki elektron sunyi pada keadaan tereksitasi. Dengan kata lain pada pelarut polar, elektron sunyi ( $n$ ) pada keadaan dasar akan lebih terstabilkan daripada keadaan tereksitasi, dengan demikian energi transisi akan lebih besar artinya panjang gelombang serapan akan lebih pendek (pergeseran biru).

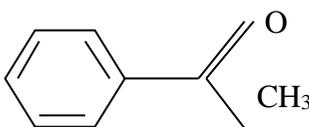
#### b) Transisi $\pi \rightarrow \pi^*$

Prinsip Frank-Condon menyatakan bahwa selama transisi elektronik atom-atom tidak bergerak. Walaupun

demikian, elektron-elektron termasuk di dalamnya molekul pelarut dapat mengalami perubahan. Hasil transisi yang paling mungkin dalam keadaan tereksitasi adalah polar dibandingkan pada keadaan dasar, interaksi dipol-dipol dengan molekul pelarut akan terjadi, karenanya energi transisi pada keadaan tereksitasi lebih rendah dari pada keadaan dasar. Transisi ini umumnya digambarkan dengan ikatan valensi di mana pada keadaan dasar tidak terjadi pemisahan muatan sedangkan pada keadaan tereksitasi terjadi dipol. Dalam pelarut yang polar, keadaan tereksitasi ( $\pi^*$ ) akan terstabilkan, dengan demikian energi transisi akan lebih kecil artinya panjang gelombang serapan akan lebih besar sehingga terjadi pergeseran merah.

#### *Klasifikasi Pita Serapan Ultraviolet*

Pita serapan ultraviolet mempunyai struktur halus (*fine structure*) diakibatkan adanya vibrasi sub-level, tetapi ini jarang teramati dalam larutan disebabkan banyaknya interaksi elektronik dalam molekul. Umumnya pita serapan ultraviolet diklasifikasikan sebagai: **B** (pita benzenoid), **E** (pita etilenik), **R** (pita radikal), dan **K** (pita konjugasi). Pita serapan tersebut sering muncul bersama tergantung pada struktur elektronik suatu senyawa. Contoh, asetofenon memberikan tiga serapan yaitu pita K, B, dan R, seperti pada Gambar (5.30).

	$\lambda_{\text{maks}}$	$\epsilon$	transisi elektronik
	244	12.600	$\pi \rightarrow \pi^*$ (pita K)
	280	1.600	$\pi \rightarrow \pi^*$ (pita B)
	317	60	$n \rightarrow \pi^*$ (pita R)

Gambar (5.30) Molekul asetofenon

Pita (B) (*benzenoid bands*) adalah karakteristik untuk spektra molekul aromatik dan heteroaromatik. Benzen merupakan pita serapan yang lebar mengandung puncak yang banyak (*fine structure*) pada daerah ultraviolet dekat antara 230 – 270 nm ( $\epsilon_{maks}$  pada sekitar 255 nm). Struktur halus (*fine structure*) muncul dari sub-level vibrasi yang memengaruhi transisi elektronik. Jika gugus kromofor terikat pada cincin aromatik, pita B teramati pada  $\lambda$  yang lebih besar dari pada transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  sendiri. Sebagai contoh, stiren mempunyai transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  pada  $\lambda_{maks} = 244$  nm ( $\epsilon_{maks} = 12.000$ ) dan pita B pada  $\lambda_{maks} = 282$  nm ( $\epsilon_{maks} = 450$ ). Jika transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  muncul dalam spektrum dari senyawa aromatik yang mengandung transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  (termasuk pita B), transisi  $n \rightarrow \pi^*$  akan bergeser ke panjang gelombang yang lebih besar. Karakteristik struktur halus dari pita B akan hilang dalam spektra aromatik tersubstitusi dalam pelarut polar.

Pita K (*conjugated bands*) berasal dari suatu senyawa yang mengandung sistem terkonjugasi. Pita K akan muncul pada senyawa diena, poliена dan enon. Pita K muncul juga pada senyawa aromatik yang terikat ausokrom. Intensitas pita K biasanya lebih dari  $10^4$ . Serapan pita K dari ‘ene’ dan ‘enon’ mengalami pergeseran batokromik *dengan* adanya perubahan kepolaran pelarut. Munculnya pergeseran batokromik disebabkan oleh menurunnya energi dari keadaan tereksitasi diakibatkan oleh interaksi dipol-dipol dan ikatan hidrogen.

Pita E (*ethylenic bands*), seperti halnya pita B, pita E merupakan karakteristik struktur aromatik. Pita  $E_1$  dan  $E_2$  benzen teramati dekat 180 dan 200 nm. Terikatnya ausokrom membawa pita  $E_2$  ke dalam ultraviolet dekat, walaupun dalam banyak kasus tidak muncul pada daerah lebih dari 210 nm. Dalam substituen ausokrom, heteroatom dengan elektron sunyi membagi elektron ini dengan sistem elektron  $\pi$  cincin

membantu transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dan mengakibatkan terjadi pergeseran merah dari pita E. Absorptivitas molar ( $\epsilon$ ) dari pita E biasanya bervariasi antara 2.000 dan 14.000.

Pita R (*Radical bands*), pita radikal berasal dari transisi  $n \rightarrow \pi^*$  dari gugus kromofor tunggal dan mempunyai paling sedikit satu elektron sunyi. Pita R biasanya disebut "*forbidden transition*" dikarenakan intensitas yang rendah ( $\epsilon_{maks} < 100$ ).

### *Serapan Karakteristik Senyawa Organik*

- a) Senyawa yang hanya mengandung elektron  $\sigma$

Hidrokarbon jenuh mengandung elektron  $\sigma$ , karena energi yang diperlukan untuk transisi  $\sigma \rightarrow \sigma^* > 185$  kkal/mol dan energi tersebut hanya terdapat pada ultraviolet jauh (UV vakum), dengan demikian hidrokarbon jenuh tidak memberikan serapan pada spektrum ultraviolet jauh atau transparan (bening) dan sering digunakan sebagai pelarut.

- b) Senyawa yang mengandung elektron  $n$

Senyawa jenuh yang mengandung heteroatom seperti oksigen, nitrogen atau halogen memiliki elektron sunyi ( $n$ ), elektron  $\pi$  dan elektron  $\sigma$ . Transisi  $n \rightarrow \sigma^*$  memerlukan energi yang lebih kecil dari pada  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  tetapi kebanyakan senyawa golongan ini tidak memberikan serapan pada daerah ultraviolet. Alkohol dan eter menyerap pada  $\lambda < 185$  nm, dan karenanya sering digunakan sebagai pelarut. Sulfida, disulfida, tiol, amina, bromida, dan iodida menunjukkan serapan lemah pada daerah ultraviolet dekat dan sering muncul sebagai bahu (*shoulder*) dan lekukan (*inflection*) sehingga sering meragukan interpretasi.

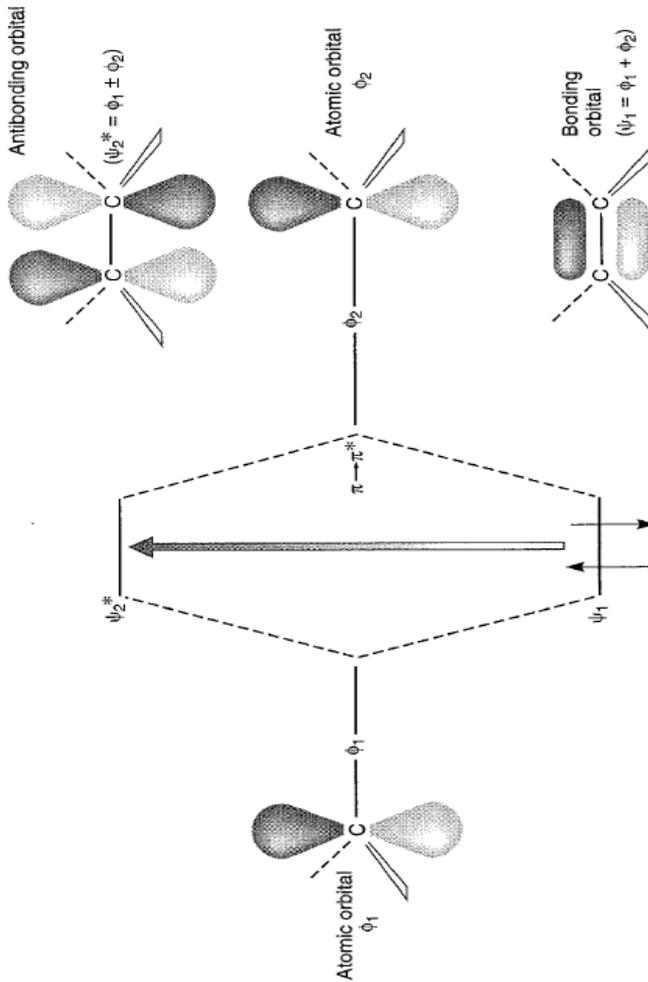
- c) Senyawa yang mengandung kromofor elektron  $\pi$

Senyawa yang mengandung elektron  $\pi$  terisolasi juga mengandung elektron sunyi. Data serapan

menunjukkan banyak gugus kromofor tunggal menyerap kuat pada daerah ultraviolet jauh dengan tidak ada serapan pada daerah ultraviolet dekat. Gugus fungsi tersebut mengandung elektron  $\pi$  dan  $n$  serta dapat mengalami transisi:  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  dan  $n \rightarrow \pi^*$ . Serapan lemah pada daerah ultraviolet dekat sebagai hasil dari transisi terlarang.

### *Efek Konjugasi pada Alkena (Alkenes)*

Pergeseran batokromik adalah terjadinya peningkatan/pemanjangan sistem konjugasi (panjang gelombang lebih besar), sehingga energi transisi elektronik menjadi lebih kecil. Hal ini dapat dijelaskan dengan teori orbital molekul (*MO, Molecular Orbital*). Menurut teori orbital molekul (*MO*), orbital  $p$  pada setiap atom karbon membentuk gabungan orbital molekul  $\pi$ . Sebagai contoh adalah molekul etilen yang mempunyai 2 orbital atom  $p$  yaitu  $\phi_1$  dan  $\phi_2$ . Dari sini, dibentuk 2 orbital molekul  $\pi$  yaitu  $\psi_1$  dan  $\psi_2^*$  yang diperoleh dengan cara kombinasi linier, dengan  $\psi_1$  adalah orbital bonding dan  $\psi_2^*$  adalah orbital antibonding. Orbital bonding baru yaitu suatu orbital molekul yang mempunyai energi lebih rendah daripada kedua orbital original  $p$  (Gambar 5.31). Ada 2 elektron, satu dari setiap orbital atom  $p$  sebagai hasil gabungan sistem  $\pi$  baru yang terdiri dari 2 elektron. Transisi elektronik dalam sistem ini adalah transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari  $\psi_1$  ke  $\psi_2^*$ .

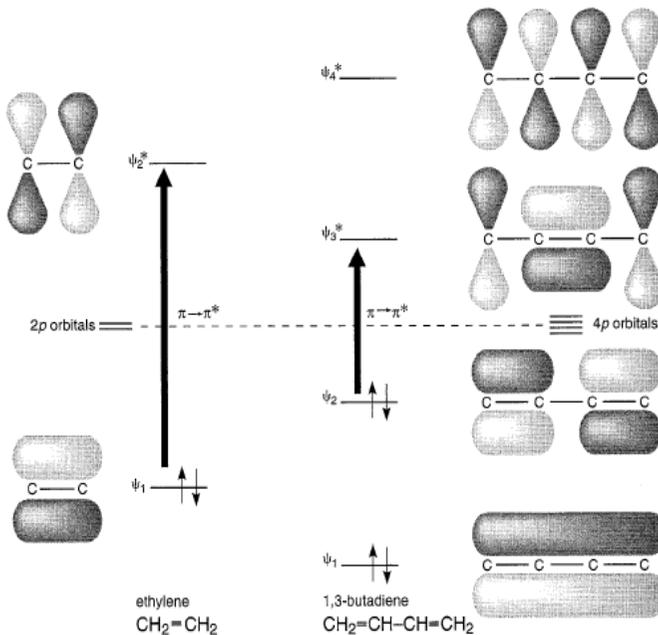


Gambar (5.31). Bentuk orbital molekul etilen

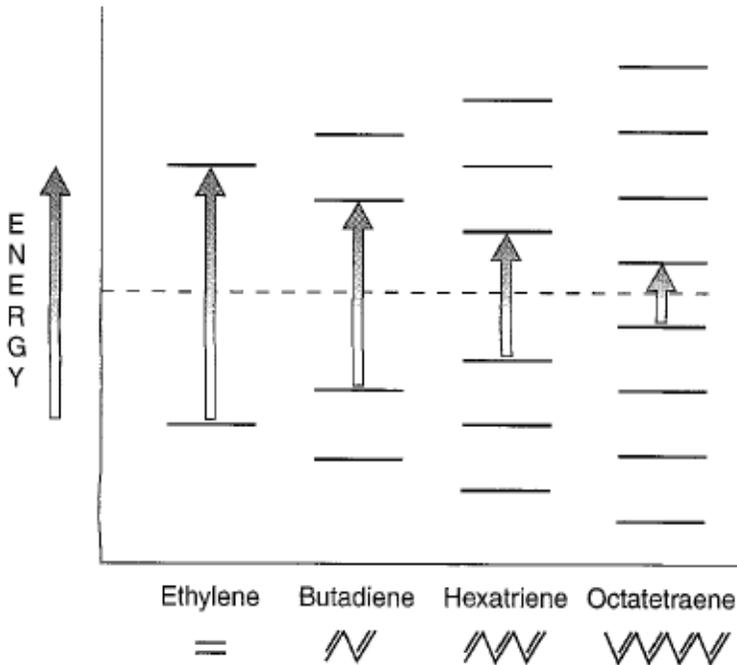
Tinjau molekul 1,3 butadiena (Gambar 5.32) yang mempunyai 4 orbital atom  $p$ .  $\psi_2 \rightarrow \psi_3^*$  adalah transisi

$\pi \rightarrow \pi^*$ , dan itu mempunyai energi lebih rendah dari transisi  $\psi_1 \rightarrow \psi_2^*$  pada etilen.

Untuk sistem konjugasi dengan jumlah orbital  $p$  yang lebih besar, transisi dari HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) ke LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), celah energi dari orbital bonding ke antibonding menjadi lebih kecil dengan peningkatan konjugasi (Gambar 5.33).



Gambar (5.32). Perbandingan tingkat energi orbital molekuler dan energi transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  pada etilen dan 1,3-butadiena



Gambar (5.33). Perbandingan celah energi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dalam deret poliena

Panjang konjugasi molekul berpengaruh pada panjang gelombang serapan. Apabila jumlah molekul konjugat bertambah beda energi antara bonding dan antibonding berkurang sehingga energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron lebih kecil. Pada Gambar (5.31, 5.32 dan 5.33), dapat dilihat pengaruh pemanjangan konjugasi terhadap tingkat energi molekul. Dua orbital atom p dapat membentuk molekul  $\pi$  bonding dan  $\pi$  antibonding. Kombinasi antara bonding dan antibonding ini menyebabkan perpanjangan ikatan konjugasi yang menghasilkan empat tingkat energi. Pada butadiena empat

elektron mengisi dua tingkat energi terendah terlebih dahulu. Transisi terjadi dari HOMO ke LUMO yang merupakan transisi dari  $\pi$  bonding ke  $\pi$  antibonding. Dibandingkan dengan etilen rentang tingkat energi eksitasi ini lebih pendek sehingga lebih mudah terjadi transisi dan panjang gelombang yang diserap akan lebih panjang. Dengan demikian penambahan panjang konjugasi dapat diamati sebagai pergeseran spektrum UV-VIS ke arah merah (red shift).

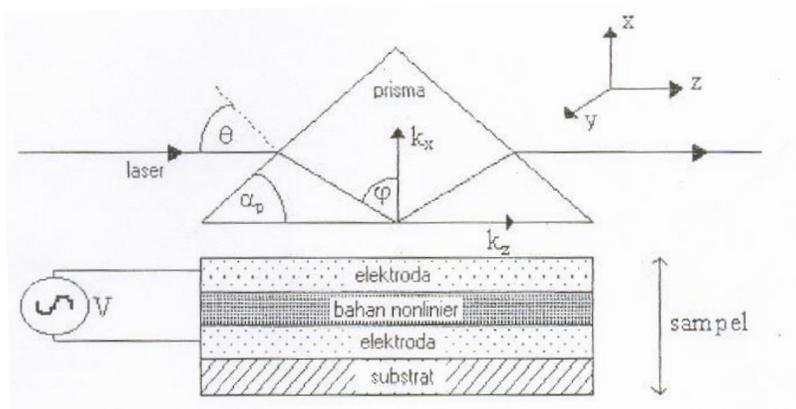
## **BAB VI**

### **Sifat Optik Film Tipis NLO dengan Metode ATR**

Parameter pokok dari bahan optik yang menentukan sifat nonlinearnya adalah suseptibilitas listrik bahan. Sejauh ini, suseptibilitas nonlinear yang sudah dikaji dan diupayakan pemanfaatannya adalah suseptibilitas orde kedua dan suseptibilitas orde ketiga. Suseptibilitas orde kedua secara dominan dimiliki oleh bahan nonsentrosimetrik dan suseptibilitas orde ketiga hanya dapat diamati pada bahan yang bersifat sentrosimetrik. Pada umumnya, nilai suseptibilitas orde kedua jauh lebih besar dari harga suseptibilitas orde ketiga. Oleh karena itu, bahan dengan sifat optik nonlinear orde kedua memiliki pengembangan dan aplikasi yang lebih jauh.

#### **Konfigurasi Dasar Eksperimen ATR**

Metode ATR (*Attenuated Total Reflection*) adalah suatu metode yang dapat digunakan dalam pengukuran sifat optik film tipis NLO yaitu sifat suseptibilitas orde kedua dan ketiga dengan menerapkan medan modulasi pada bahan nonlinier yang diukur.



Gambar (6.1). Konfigurasi dasar metode ATR

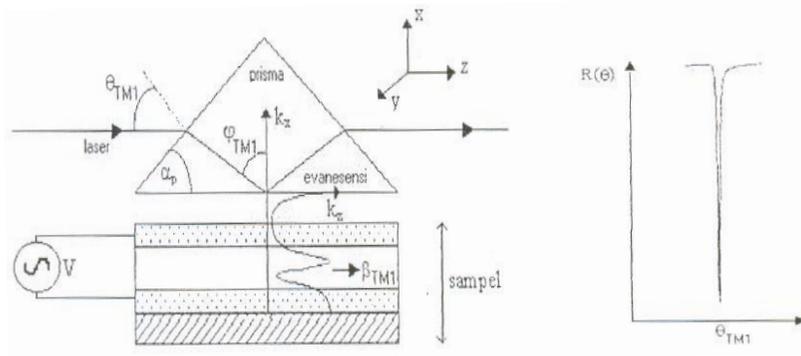
Seperti yang terlihat pada Gambar (6.1) di atas, sampel disiapkan dalam bentuk film tipis dan disusun dalam sistem lapisan planar majemuk. Dalam sistem ini, kedua lapisan luar berupa lapisan logam yang berfungsi sebagai selubung pandu gelombang dan elektroda yang dihubungkan dengan sumber tegangan luar. Film bahan organik DR1 yang diapit oleh kedua lapisan konduktor berfungsi sebagai medium teras pandu gelombang yang menyalurkan cahaya yang terkopel di dalamnya. Seluruh sistem sampel ini diletakkan di bawah prisma yang berfungsi untuk mengkopel cahaya laser ke dalam lapisan sampel dan menyalurkan cahaya yang terpantul untuk dideteksi.

Dalam pengukuran ATR, sinar laser yang terpolarisasi datang dengan sudut  $\theta$  dan dibelokkan oleh prisma ke suatu titik pada bidang alasnya yang disebut titik kopling (*coupling spot*). Pada titik kopling ini, jika dipenuhi syarat pemantulan internal total maka sinar laser akan terpantul sempurna dengan sudut pantul  $\varphi$ . Hasil pantulan ini dirambatkan terus keluar dari prisma dan dideteksi oleh detektor.

Pada proses pemantulan internal total (TIR) ini akan terjadi pula gelombang evanesen yang menjalar sepanjang bidang batas antara prisma dengan udara. Dalam susunan yang diperlihatkan pada Gambar (6.1) di atas, apabila alas prisma terletak cukup dekat dengan permukaan elektroda dari sistem sampel maka gelombang evanesen ini mampu mengeksitasi modus gelombang tertentu dari sistem pandu gelombang dengan sudut datang  $\theta$  yang tepat. Kopling ini terjadi jika adanya kesesuaian fasa (*phase matching*) antara komponen z dari konstanta propagasi gelombang evanesen dan konstanta propagasi efektif dari pandu gelombang sampel tersebut. Pada saat terpenuhinya syarat kesesuaian fasa, maka sejumlah besar energi laser ditransfer untuk membangkitkan modus gelombang di dalam sampel sehingga intensitas reflektansi yang terdeteksi di sisi lain dari prisma menjadi minimum. Konstanta propagasi efektif dari pandu gelombang sampel bergantung pada sifat optik (indeks bias efektif) selubung dan terasnya, sehingga kajian data reflektansi tersebut dapat menghasilkan informasi mengenai  $\chi^{(2)}$  bahan yang bersangkutan.

### **Konsep Fisis Metode ATR**

Kopling antara sinar laser yang tiba di alas prisma dengan modus tertentu dari sistem pandu gelombang sampel dapat terjadi dengan perantara gelombang evanesen jika syarat kesesuaian fasa ( $\delta = 0$ ) terpenuhi.



Gambar (6.2). Proses pembangkitan modus  $TM_1$  dalam lapisan film oleh gelombang evanesen.

Tinjau suatu proses pembangkitan modus  $TM_1$  di dalam lapisan bahan nonlinear seperti yang ditunjukkan pada Gambar (6.2). Selisih fasa  $\delta$  diungkapkan oleh persamaan

$$\delta = k_{z,prisma}(n_p, \alpha_p, \theta) - \beta_j^m(n_j, d_j) \quad (6.1)$$

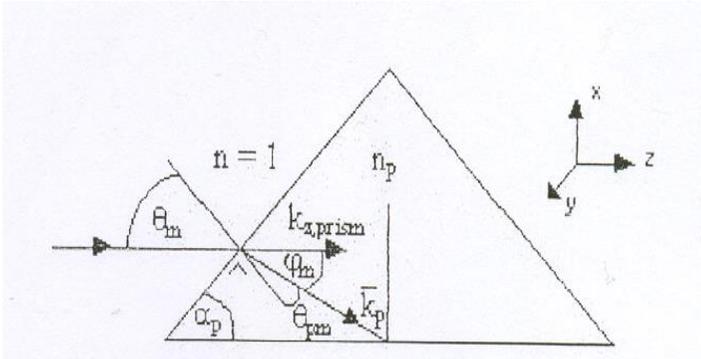
dengan  $k_{z,prisma}(n_p, \alpha_p, \theta)$  mengungkapkan komponen z dari konstanta propagasi gelombang evanesen, dan  $\beta_j^m(n_j, d_j)$  adalah konstanta propagasi efektif dari gelombang modus ke-m yang terpandu dalam lapisan film. Jadi pada kondisi kesesuaian fasa (*phase matching*) berlaku persamaan

$$k_{z,prisma}(n_p, \alpha_p, \theta_m) - \beta_j^m(n_j, d_j) = 0 \quad (6.2)$$

Dari Gambar (6.3), dapat dilihat bahwa  $k_{z,prisma}$  ditentukan oleh

$$k_{z,prisma}(n_p, \alpha_p, \theta_m) = k_p \cos(\varphi_m)$$

dengan  $\varphi_m = \frac{\pi}{2} - \alpha_p - \theta_{pm}$ . (6.3)



Gambar (6.3). Propagasi sinar laser di dalam prisma

Persamaan (6.3) dapat ditulis dalam bentuk

$$k_{z,prisma}(n_p, \alpha_p, \theta_m) = k_0 n_p \sin(\alpha_p + \theta_{pm}) \quad (6.4)$$

dengan  $\theta_{pm} = \arcsin\left[\frac{\sin(\theta_m)}{n_p}\right]$  sesuai dengan hukum Snellius.

Jadi persamaan (6.2) untuk  $\delta = 0$ , dapat ditulis sebagai

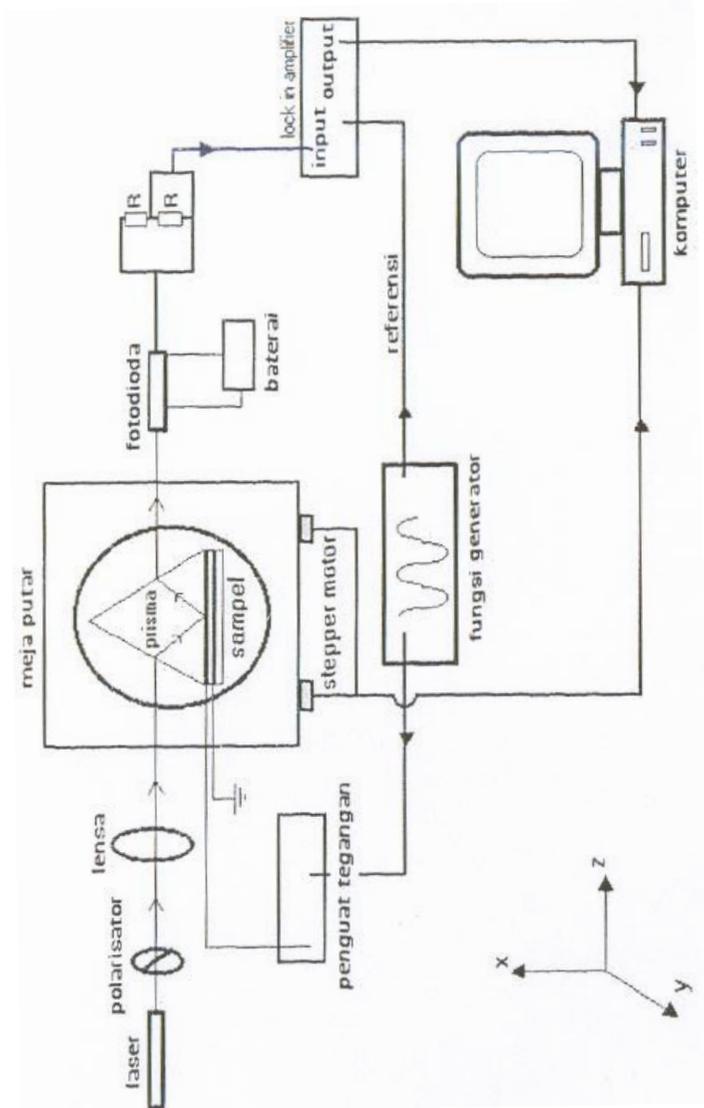
$$k_0 \cdot n_p \cdot \sin\left(\alpha_p + \arcsin\left[\frac{\sin(\theta_m)}{n_p}\right]\right) = \beta_j^m(n_j, d_j) \quad (6.5)$$

Dalam persamaan (6.5),  $n_p$  adalah indeks bias prisma,  $\alpha_p =$  sudut prisma,  $\theta_m =$  sudut kopling pada modus tertentu,  $n_j =$  indeks bias film dan  $d_j$  adalah ketebalan lapisan film. Indeks  $m$  berkaitan dengan modus gelombang yang tersalur dalam lapisan film dan bernilai bilangan bulat positif.

### Prinsip Kerja Metode ATR

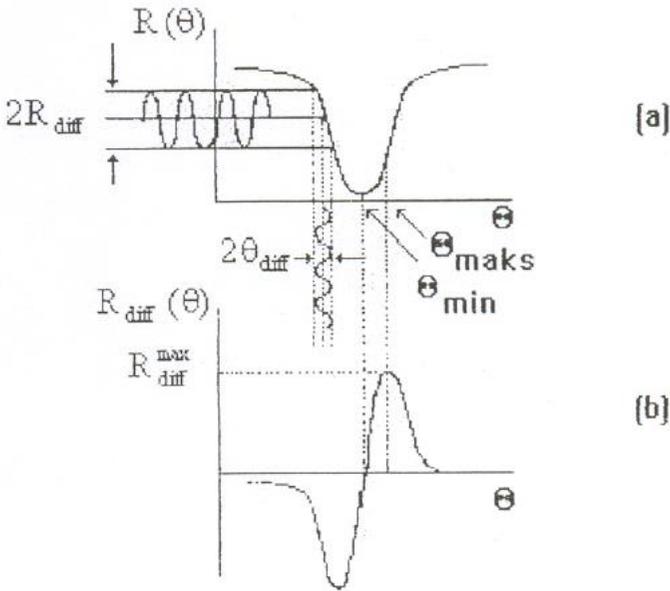
Susunan peralatan eksperimen pengukuran ATR diperlihatkan pada Gambar (6.4). Dari Gambar (6.4), tampak bahwa berkas sinar laser diarahkan melalui polarisator untuk memilih jenis polarisasinya, yaitu polarisasi TE (*Transverse Electric*) atau TM (*Transverse Magnetic*). Lensa berfungsi untuk mengarahkan berkas laser agar tepat jatuh di titik kopling (*coupling spot*) pada bidang alas prisma. Prisma yang akan digunakan adalah prisma segitiga siku-siku yang terbuat dari bahan LAH58 dan memiliki indeks bias 1,85. Reflektansi pada sisi lain dari prisma dideteksi oleh fotodioda yang keluarannya menjadi masukan bagi *lock-in amplifier* (LIA) yang juga menerima sinyal referensi dari modulator tegangan. LIA berfungsi meloloskan sinyal dengan frekuensi dan fasa yang bersesuaian dengan frekuensi dan fasa modulasi medan. Data yang terbaca pada LIA berupa besaran tegangan yang harganya sebanding dengan besar intensitas reflektansi yang dideteksi oleh fotodioda. Keluaran LIA menjadi data input bagi komputer untuk direkam dan selanjutnya dianalisis.

Pengukuran ATR ditujukan untuk memperoleh kurva reflektansi ( $R$ ) dan reflektansi diferensial ( $R_{diff}$ ) sebagai fungsi sudut masuk ( $\theta$ ). Oleh karena itu, prisma dan sampel diletakkan di atas meja putar (*rotary stage*) yang diputar oleh *stepper motor* yang dikontrol dengan komputer.



Gambar (6.4). Susunan peralatan eksperimen pengukuran ATR

Penerapan medan listrik luar mengakibatkan perubahan indeks bias pada bahan nonlinear ( $\Delta n$ ) mengikuti pola osilasi medan tersebut. Modulasi medan ini memiliki efek setara dengan memodulasi sudut  $\theta$ . Sebagai akibatnya sinyal yang terekam berupa reflektansi diferensial seperti yang diperlihatkan dalam Gambar (6.5).



Gambar (6.5). Proses dan hasil modulasi terhadap indeks bias

Perubahan indeks bias bahan nonlinear sebagai akibat kehadiran medan luar pada umumnya sangat kecil, sehingga reflektansi dapat diekspansi dalam deret Taylor sekitar  $n_i^0$ , seperti pada persamaan (6.6)

$$R(\theta) = R(\theta)_{E=0} + \left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial n_i} \right) \Delta n_i + \left( \frac{\partial^2 R(\theta)}{\partial n_i^2} \right) \frac{(\Delta n_i)^2}{2} + \dots \quad (6.6)$$

$R(\theta)_{E=0}$  merupakan reflektansi tanpa kehadiran medan luar. Dari persamaan (6.6), dapat dilihat bahwa reflektansi yang ditangkap oleh fotodiode terdiri dari suku dc, yaitu  $R(\theta)_{E=0}$ , dan suku yang berosilasi secara periodik menurut variasi  $\Delta\theta$ , yaitu  $\left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial n_i} \right) \Delta n_i$  dan  $\left( \frac{\partial^2 R(\theta)}{\partial n_i^2} \right) \frac{(\Delta n_i)^2}{2}$ . Karena LIA (*lock in amplifier*) hanya akan meloloskan sinyal yang memiliki frekuensi dan fase yang bersesuaian dengan sinyal referensinya, maka keluaran dari LIA berkaitan dengan suku kedua atau ketiga dari persamaan (6.6). Suku pertama (suku dc) akan disingkirkan oleh penapis fase dan frekuensi LIA.

Suku kedua dan ketiga dari persamaan (6.6) disebut juga reflektansi diferensial. Persamaan (6.6) dapat ditulis dalam bentuk

$$\Delta R(\theta) = R(\theta) - R(\theta)_{E=0} = \left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial n_i} \right) \Delta n_i + \left( \frac{\partial^2 R(\theta)}{\partial n_i^2} \right) \frac{(\Delta n_i)^2}{2} + \dots \quad (6.7)$$

Tinjau medan listrik luar yang diberikan berupa fungsi sinusoidal  $E(\omega_n) = E_0 \cos(\omega_n t)$ , dengan  $\omega_n$  merupakan frekuensi modulasi, maka perubahan indeks bias bahan dapat dituliskan sebagai :

$$\Delta n_i = \frac{2}{n_i^0} \chi_{iik}^{(2)}(\omega; \omega, 0) E_k \cos(\omega_m t) \quad (6.8)$$

Persamaan (6.8) dapat ditulis dalam bentuk

$$\Delta n_i = A \cos(\omega_n t) \quad (6.9)$$

dengan amplitudo  $A \ll n_i^0$ . Substitusi persamaan (6.9) ke persamaan (6.6), dan dengan hubungan  $\cos^2(\omega_n t) = \frac{1 + \cos(2\omega_n t)}{2}$ , akan menghasilkan persamaan:

$$R_{diff}(\theta) = \left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial n_i} \right)_{n_i^0} A \cos(\omega_n t) + \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 R(\theta)}{\partial n_i^2} \right)_{n_i^0} A^2 (1 + \cos(2\omega_n t)) + \dots \quad (6.10)$$

Apabila LIA dioperasikan pada frekuensi  $\omega_n$  (biasanya disebut operasi mode f), akan diperoleh reflektansi diferensial yang sebanding dengan turunan pertama dari  $R(\theta)$  terhadap indeks bias. Demikian pula jika LIA dioperasikan pada frekuensi  $2\omega_n$  (biasanya disebut operasi pada mode 2f), akan diperoleh reflektansi diferensial yang sebanding dengan turunan kedua dari  $R(\theta)$  terhadap indeks bias. Dari kajian hasil pengukuran terhadap turunan pertama dari  $R(\theta)$  akan diperoleh informasi tentang efek elektrooptik linear dan pengukuran terhadap turunan kedua dari  $R(\theta)$  akan diperoleh informasi tentang efek elektrooptik kuadratik.

### **Cara Mengkaji Data Pengukuran ATR**

Untuk pengukuran efek elektrooptik linear, LIA dioperasikan pada mode f. Reflektansi diferensial untuk efek elektrooptik dapat dituliskan dalam bentuk

$$R_{diff}(\theta) = \left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial n_i} \right)_{\theta} \Delta n_i \quad (6.11)$$

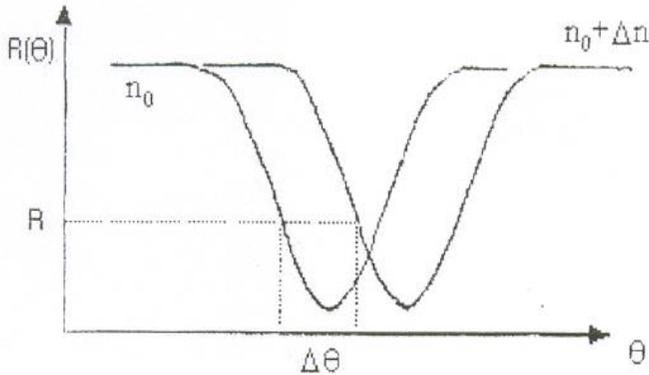
Faktor  $\left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial n_i} \right)_{\theta}$  dapat dituliskan dalam bentuk

$$\left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial n_i} \right)_{\theta} = \left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial \theta} \right)_{n_i^0} \left( \frac{\partial \theta}{\partial n_i} \right)_R \quad (6.12)$$

Untuk perubahan indeks bias yang kecil, bentuk *dip* pada kurva reflektansi dapat dianggap tetap untuk modulus gelombang tertentu, seperti pada Gambar (6.6), sehingga

$$\left( \frac{\partial \theta}{\partial n_i} \right)_R \cong \left( \frac{\partial \theta}{\partial n_i} \right)_{R_{min}} = \left( \frac{\partial \theta_{mode}}{\partial n_i} \right) \quad (6.13)$$

Faktor  $\frac{\partial \theta_{mode}}{\partial n_i}$  bergantung pada modulus gelombang yang terpandu di dalam film dan dihitung dari perubahan sudut pandu terhadap perubahan indeks bias bahan. Faktor  $\frac{\partial R(\theta)}{\partial \theta}$  tidak bergantung pada modulus gelombang yang terpandu, tapi dipengaruhi oleh bentuk *dip* kurva reflektansi.



Gambar (6.6). Pergeseran kurva reflektansi akibat perubahan indeks bias .

Substitusikan persamaan (6.8), (6.12) dan (6.13) ke persamaan (6.11), diperoleh persamaan (6.14) di bawah ini :

$$R_{diff}(\theta) = \frac{2}{n_i^0} \left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial \theta} \right)_{n_i^0} \left( \frac{\partial \theta_{mode}}{\partial n_i} \right) \chi_{iik}^{(2)}(\omega; \omega, 0) E_k(0) \tag{6.14}$$

dengan  $\omega_n \ll \omega$ .

Perubahan indeks bias akibat aplikasi medan luar akan dirasakan oleh komponen medan listrik dari laser sebagai medan pengukur. Medan listrik dalam modus TE (*Transverse Electric*) akan merasakan perubahan indeks bias dalam arah-  $\hat{x}_2$ , dan modus TM (*Transverse Magnetic*) akan merasakan

perubahan indeks bias dalam dua arah sekaligus yaitu arah-  $\hat{x}_1$  dan  $\hat{x}_3$ .

Untuk bahan uniaksial dengan sumbu simetri ke arah-  $\hat{x}_1$  (sesuai dengan konfigurasi Gambar (6.1)), berkas laser yang terpolarisasi TE akan menghasilkan kurva reflektansi diferensial yang bersesuaian dengan persamaan

$$R_{diff}^{TE}(\theta) = \frac{2}{n_2^0} \left( \frac{\partial R^{TE}(\theta)}{\partial \theta} \right)_{n_2^0} \left( \frac{\partial \theta_{\text{mode}}}{\partial n_2} \right) \chi_{221}^{(2)}(\omega; \omega, 0) E_1(0) \quad (6.15)$$

Untuk berkas laser terpolarisasi TM, reflektansi diferensial dapat dituliskan seperti persamaan (6.16) di bawah ini :

$$R_{diff}^{TM}(\theta) = \left( \frac{\partial R^{TM}(\theta)}{\partial \theta} \right)_{n_1^0, n_3^0} \left[ \frac{2}{n_1^0} \left( \frac{\partial \theta_{\text{mode}}}{\partial n_1} \right) \chi_{111}^{(2)}(\omega; \omega, 0) + \frac{2}{n_3^0} \left( \frac{\partial \theta_{\text{mode}}}{\partial n_3} \right) \chi_{331}^{(2)}(\omega; \omega, 0) \right] E_1(0) \quad (6.16)$$

Dari kedua persamaan di atas yaitu persamaan (6.15) dan (6.16), harga  $\chi_{iik}^{(2)}$  dapat ditentukan. Dengan  $n_i^0, R_{diff}(\theta), \frac{\partial R(\theta)}{\partial \theta}, E_x(0)$  diperoleh dari pengukuran, sedangkan  $\frac{\partial \theta_{\text{mode}}}{\partial n_i}$  diperoleh dari simulasi, apabila ketebalan dan indeks bias masing-masing lapisan diketahui.



## **BAB VII**

### **Karakterisasi Sifat Optik Lapisan Tipis dengan Metode Reflektometer**

Rekayasa struktur sebenarnya tidak hanya penting di bidang keteknikan, tetapi juga dalam bidang fisika dan kimia. Lewat rekayasa struktur dalam orde sub-mikron dan nanometer, dapat diamati fenomena fisis yang tidak umum, yang tidak teramati dalam skala makroskopik. Rekayasa struktur yang paling sederhana adalah struktur lapisan jamak. Dalam struktur semacam ini, bisa diamati efek interfisial, persambungan, dan pemerangkapan (*cinfinement*). Dalam struktur semacam itu, kita dapat mengontrol densitas dan transpor dari pembawa muatan listrik (elektron atau *hole* dalam divais semikonduktor) atau spin dalam bahan magnetik dan divais spintronik. Selain itu, efek tersebut dapat juga diterapkan pada foton (cahaya), seperti dalam pandu gelombang, *surface plasmon* dan *quantum well*. Ada beberapa macam cara untuk membuat sistem lapisan jamak, dengan metode *wet processing* atau *dry processing*. Strategi pembuatan struktur dapat berupa proses *etching* atau sebaliknya lewat proses penumbuhan (*growth*), atau kombinasinya. Untuk mengevaluasi kualitas dari lapisan tersebut juga ada beberapa macam cara, seperti elipsometri dan prisma kopling. Elipsometri adalah cara yang paling banyak digunakan tetapi membutuhkan kajian yang panjang dan ketebalan lapisan yang tipis dan bersifat lapisan tunggal.

Pemakaian prisma kopling sangat terbatas karena ada persyaratan terjadinya pemanduan gelombang cahaya di dalam lapisan. Metode mikroskopik lain, misalnya TEM, dapat pula digunakan tetapi membutuhkan peralatan yang cukup mahal.

Reflektometer dapat diterapkan untuk mengevaluasi kualitas suatu lapisan jika informasi yang diinginkan hanya tentang indeks bias dan ketebalan lapisan. Reflektometer didasari pada fenomena superposisi gelombang cahaya akibat pemantulan jamak oleh suatu struktur lapisan tipis.

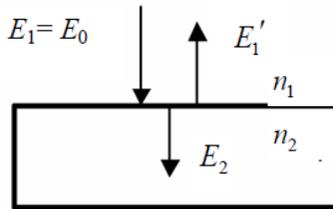
### **Teori Dasar**

*Pemantulan dan pembiasan oleh lapisan tipis untuk cahaya datang normal bidang batas*

Tinjau suatu lapisan tipis dengan struktur lapisan seperti dalam Gambar (7.1), Pada tahap ini, kita batasi dulu permasalahannya untuk kasus di mana seluruh medium bersifat tidak menyerap cahaya (non-absorbing), yakni tidak memiliki suku indeks bias imajiner. Berkas cahaya datang adalah gelombang bidang yang berarah tegak lurus terhadap bidang batas. Tinjau untuk bidang batas  $n_1$  dan  $n_2$  (bidang batas (1|2)) dulu. Amplitudo kuat medan listrik dari berkas cahaya datang, terpantul dan transmisi oleh  $E_1$ ,  $E_1'$  dan  $E_2$ . Intensitas masing-masing berkas cahaya sebanding dengan kuadrat dari medan listriknya, yakni  $I \propto E^2$ . Karena pemantulan terjadi di luar lapisan, peristiwa pemantulan ini dapat disebut sebagai pemantulan eksternal. Kuat medan listrik dari berkas cahaya terpantul dan terbias dapat diturunkan dengan menyelesaikan persamaan Maxwell pada bidang terbatas. Perbandingan kuat medan listrik dari berkas cahaya terpantul dan transmisi terhadap intensitas berkas cahaya datang pada bidang batas (1|2) diberikan oleh

$$r_{(1|2)} = r_1 = \left( \frac{E_1'}{E_1} \right) = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (7.1)$$

$$t_{(1|2)} = t_1 = \left( \frac{E_2}{E_1} \right) = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (7.2)$$



Gambar (7.1). Struktur dua lapisan

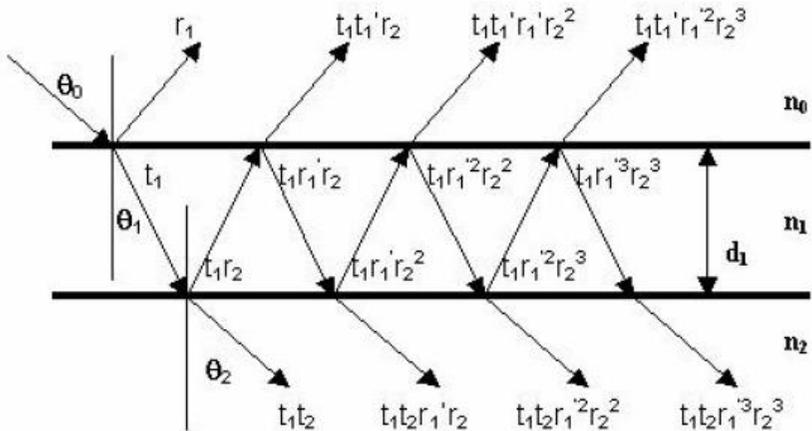
Persamaan di atas adalah bentuk khusus dari persamaan Fresnell untuk kasus dengan sudut datang  $\Theta_1 = 0^0$ . Koefisien  $r$  dan  $t$  disebut sebagai koefisien reflektansi dan transmisi Fresnell.

Berkas cahaya  $I_2$  akan menjadi berkas cahaya datang bagi bidang batas (2|3). Koefisien  $r$  dan  $t$  untuk bidang batas (2|3) memiliki bentuk yang serupa dengan persamaan (7.1) dan (7.2), yakni

$$r_{(2|3)} = \left( \frac{E_2'}{E_2} \right) = \left( \frac{E_2'}{E_2} \right) \left( \frac{E_2}{E_1} \right) = r_2 t_2 \quad (7.3)$$

$$t_{(23)} = \left( \frac{E_3}{E_1} \right) = \left( \frac{E_3}{E_2} \right) \left( \frac{E_2}{E_1} \right) = t_2 t_1 \quad (7.4)$$

dengan mengganti nilai indeks bias yang bersesuaian. Di dalam lapisan tipis tersebut, berkas cahaya selanjutnya dapat mengalami pemantulan internal berulang, seperti yang diilustrasikan dalam Gambar (7.2).



Gambar (7.2). Berkas cahaya mengalami pemantulan internal berulang .

Kuat medan total dari berkas cahaya terpantul pada bidang batas (1|2) dapat dihitung dari superposisi pemantulan eksternal dan pemantulan internal berulang tadi. Koefisien reflektansi  $r$  dan transmisi  $t$  akibat pemantulan internal pada bidang batas (1|2) adalah :

$$r_{(2|1)} = r_1' = \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} \quad (7.5)$$

$$t_{(2|1)} = t_1' = \frac{2n_2}{n_1 + n_2} \quad (7.6)$$

(Dalam Gambar (7.2) di atas, berkas cahaya dibuat seolah-olah memiliki sudut tertentu terhadap garis normal bidang batas untuk menggambarkan proses pemantulan berulang di dalam lapisan tersebut, akan tetapi kita tetap akan membatasi persoalan dengan kasus berkas cahaya yang datang normal terhadap bidang batas).

Dengan menggunakan hubungan di atas, koefisien  $r$  pada bidang batas (1|2) dari berkas cahaya terpantul dan keluar setelah mengalami pemantulan internal ke-1,2,3... adalah  $t_1 t_1' r_2 e^{-i2\delta}, t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-i4\delta}, t_1 t_1' r_1^2 r_2^3 e^{-i6\delta}, \dots$  Suku eksponensial dengan bentuk  $e^{-i2m\delta}$ , di mana  $m = 1,2,3,\dots$ , muncul dalam persamaan di atas sebagai akibat perbedaan fasa antara gelombang datang dan gelombang terpantul akibat perbedaan jarak lintasan berkas cahaya. Jika ketebalan lapisan adalah  $d$ , selisih fasa

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \theta_2 \quad (7.7)$$

Untuk berkas cahaya normal terhadap bidang batas ( $\theta=0$ ), maka

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \quad (7.8)$$

Rasio kuat medan dari berkas cahaya terpantul total terhadap cahaya datang adalah

$$\begin{aligned}
 r_T &= r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-i2\delta} + t_1 t_1' r_1' r_2^2 e^{-i4\delta} + t_1 t_1' r_1'^2 r_2^3 e^{-i6\delta} + \dots \\
 &= r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-i2\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-i2\delta}} \\
 &= \frac{r_1 + r_2 e^{-i2\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-i2\delta}}
 \end{aligned}
 \tag{7.9}$$

di mana kita telah menggunakan hubungan berikut, sebagai konsekuensi dari hukum kekekalan energi, untuk menyederhanakan persamaan di atas yakni

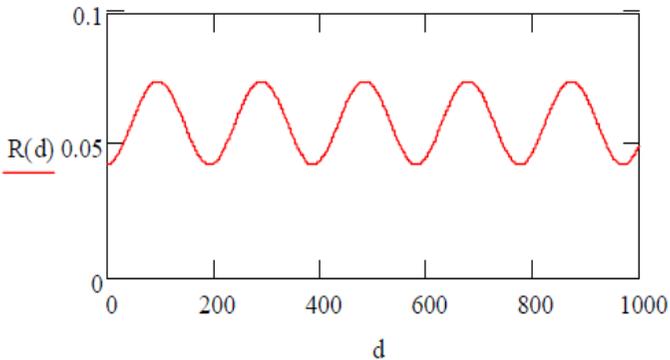
$$R_1 + T_1 = r_1^2 + t_1'^2 = 1 \tag{7.10}$$

$$r_1^2 + t_1 t_1' \cong 1 \tag{7.11}$$

Reflektansi R, yakni rasio intensitas dari berkas cahaya terpantul total terhadap berkas cahaya datang, menjadi

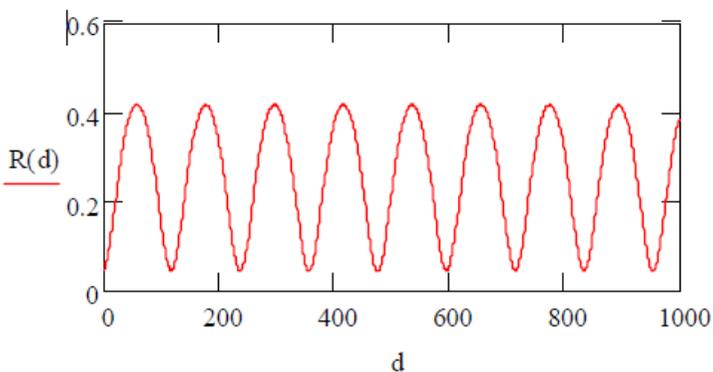
$$R = rr^* = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta)}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta)} \tag{7.12}$$

Sebagai contoh, misalkan kita memiliki sebuah lapisan tipis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n_2=1.63$ ) di atas substrat gelas ( $n_3=1.52$ ). Seberkas cahaya laser He-Ne ( $\lambda=633$  nm) jatuh normal terhadap lapisan tersebut . Gambar (7.3) berikut menunjukkan nilai reflektansi R sebagai fungsi dari ketebalan lapisan ( $d$ , dalam nm)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Gambar (7.3). Nilai reflektansi ( $R$ ) sebagai fungsi ketebalan lapisan ( $d$ ) .

Jika lapisan  $n_2$  terbuat dari  $\text{TiO}_2$ , yakni  $n_2 = 2.652$  (untuk propagasi cahaya dalam sumbu *ordinary*), kurva reflektansi di atas menjadi seperti dalam Gambar (7.4) di bawah ini. Dalam perhitungan ini, kita belum memperhitungkan efek serapan sehingga intensitas berkas refleksi ( $= I_0 R(d)$ ) berubah secara periodik terhadap  $d$ .



Gambar (7.4). Nilai  $R$  sebagai fungsi  $d$  .

*Dispersi indeks bias*

Seperti telah disinggung di atas, indeks bias bahan bergantung pada frekuensi sudut ( $\omega$ ) atau panjang gelombang cahaya ( $\lambda$ ). Sifat ini dikenal sebagai dispersi indeks bias atau dispersi tetapan dielektrik. Sifat ini terkait dengan respons elektron dari suatu atom atau molekul yang bergantung pada struktur atom atau molekul tersebut. Respons tersebut bisa berupa hanya sekadar polarisasi distribusi elektron atau dapat berupa eksitasi elektronik. Model dielektrik klasik yang paling sederhana, yakni model Lorentz, dapat dipakai untuk memahami sifat dispersi itu. Ketika gelombang cahaya datang, distribusi elektron dari suatu atom atau molekul akan terganggu dan beresilasi di sekitar titik setimbangnya. Dalam model ini, diasumsikan bahwa elektron terikat gaya elastik (seperti gaya pegas) oleh muatan inti atom yang bekerja sebagai gaya restorsi. Akan tetapi, dalam pergerakannya elektron tadi juga akan mengalami gaya hambat yang sebanding dengan kecepatannya, sehingga kita memiliki persamaan gerak yang tidak lain adalah persamaan gerak osilasi teredam yang dipaksakan (oleh medan listrik dari gelombang cahaya), yaitu

$$m \frac{d^2}{dt^2} x + m\gamma \frac{d}{dt} x + m\omega_0^2 x = -eE \quad (7.13)$$

di mana  $x$  adalah posisi dari elektron relatif terhadap titik pusat atom dan  $m$  adalah massa dari elektron,  $\omega_0$  adalah frekuensi karakteristik,  $\gamma$  adalah koefisien damping,  $-e$  adalah muatan elektron, dan  $E$  adalah amplitudo medan listrik dari gelombang cahaya datang.

Dari solusi dari persamaan (7.13) di atas, maka dapat diperoleh ungkapan polarisasi  $\mathbf{P}$  akibat gerak osilasi di atas, yakni

$$P = Np = -eNx = \frac{e^2 N}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} E \quad (7.14)$$

dengan  $p$  adalah momen dipol induksi. Perpindahan listrik di dalam bahan menjadi

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon_0 E + P_{background} + P_{resonant} = \varepsilon_0 \left( 1 + \chi + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} \right) E \\ &= \varepsilon_0 \left[ \left( 1 + \chi + \frac{Ne^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{m\varepsilon_0((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2)} \right) + \left( \frac{Ne^2\gamma\omega}{m\varepsilon_0((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2)} \right) \right] E \\ &= \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_r(\omega) E \end{aligned} \quad (7.15)$$

dengan  $\varepsilon_r$ , adalah yang kita kenal sebagai tetapan dielektrik relatif, yang dapat diungkapkan secara sederhana sebagai

$$\tilde{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (7.16)$$

Indeks bias terkait dengan tetapan dielektrik, atau permitivitas relatif ( $\varepsilon_r$ ) bahan lewat hubungan

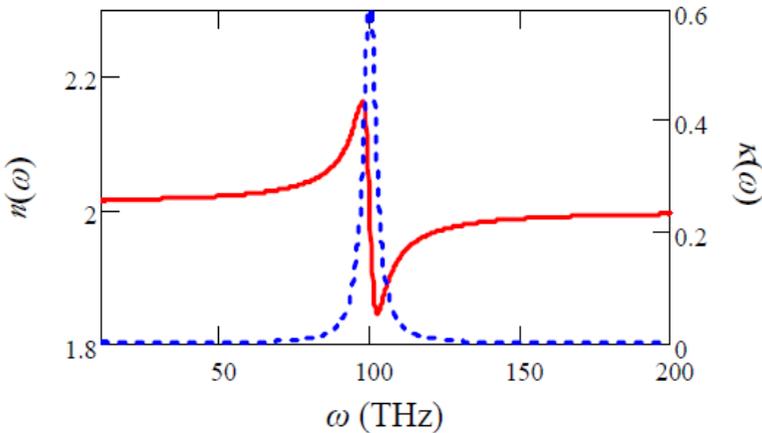
$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_r} \quad (7.17)$$

sehingga, dapat diperoleh

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \equiv \left[ \left( 1 + \frac{Ne^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{2m\epsilon_0((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2)} \right) + i \left( \frac{Ne^2\gamma\omega}{2m\epsilon_0((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2)} \right) \right] \quad (7.18)$$

Baik dalam ungkapan tetapan dielektrik maupun indeks bias, suku real terkait dengan laju penjalaran cahaya di dalam bahan dan pembiasan cahaya di bidang batas antara dua medium, sedangkan suku imajiner terkait dengan penyerapan atau absorpsi energi cahaya oleh medium tersebut.

Gambar (7.5) berikut menunjukkan kurva dispersi  $n(\omega)$  (garis penuh) dan  $\kappa(\omega)$  (garis putus-putus). Serapan cahaya hanya terjadi di sekitar frekuensi karakteristik, yang diikuti dengan perubahan indeks bias real yang signifikan.



Gambar (7.5). Kurva dispersi  $n(\omega)$  dan  $\kappa(\omega)$  .

Pada daerah jauh dari frekuensi karakteristik, serapan cahaya tidak terjadi dan indeks bias real bernilai relatif konstan.

Deskripsi tetapan dielektrik dan indeks bias dengan osilator Lorentz ini cukup memadai untuk daerah di sekitar frekuensi karakteristik. Untuk di daerah frekuensi resonansi, perumusan indeks bias terutama sekali untuk suku absorpsinya, memerlukan perumusan kuantum. Baik dalam model klasik maupun kuantum, suku imajiner indeks bias terkait dengan koefisien serapan  $\alpha$  dan koefisien ekstinsi  $\varepsilon$  yang dapat ditentukan dari eksperimen, yakni

$$\alpha = c\varepsilon = \frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa = \frac{2\omega}{c} \kappa \quad (7.19)$$

Secara praktis, dispersi indeks bias suatu bahan biasanya didekati secara semi-empirik. Ada dua model dispersi yang sering dipakai, yakni

a) Dispersi Cauchy

Indeks bias  $n$  dinyatakan oleh

$$n(\omega) = n_{-2}(\hbar\omega)^{-2} + n_0 + n_2(\hbar\omega)^2 + n_4(\hbar\omega)^4 \quad (7.20)$$

dengan  $n_{-2}, n_0, \dots$  adalah parameter yang bergantung jenis bahan (jenis atom/molekul, rapat jenis dan cara tersusunnya atom/molekul).

b) Dispersi Sellmeier

Indeks bias  $n$  dinyatakan oleh

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (7.21)$$

dengan  $\lambda$  adalah panjang gelombang ( $\mu\text{m}$ ) dan  $A$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ , ... adalah koefisien Sellmeier yang juga bergantung pada jenis bahan. Koefisien ini biasanya ditentukan dari pengukuran sampel standar.

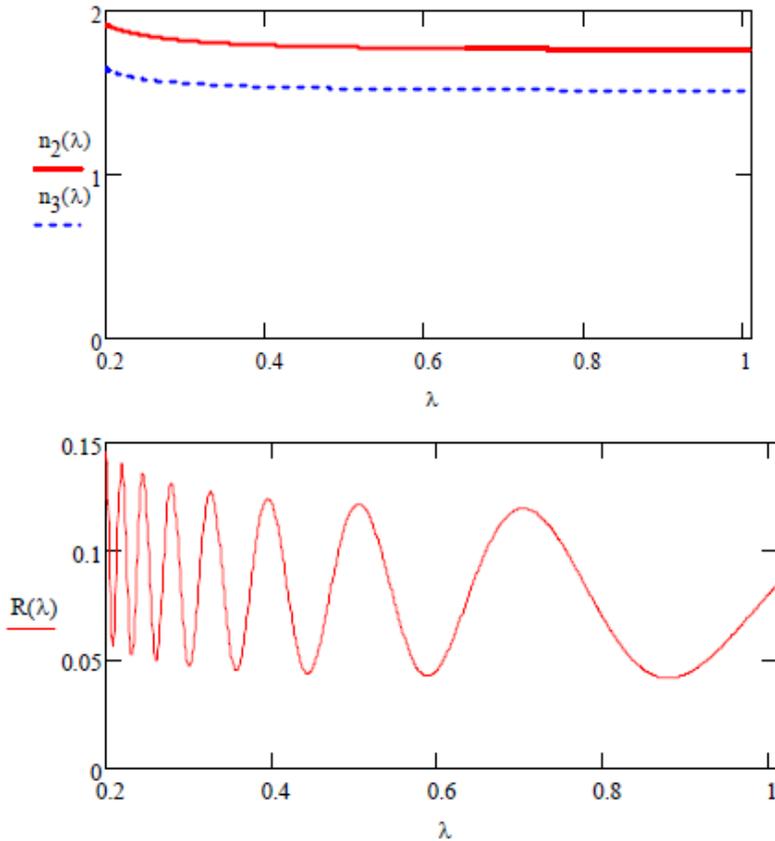
Tabel (7.1) diberikan beberapa contoh nilai koefisien Cauchy dan Sellmeier untuk beberapa bahan. Untuk indeks bias dari bahan semikonduktor di daerah dekat dengan pita *gap*-nya, fungsi indeks bias bisa didekati dengan persamaan Forouhi-Bloomer (FB), hubungan Herve-Vandamme, atau hubungan Wemple-DiDomenico, yang dapat ditemukan di berbagai literatur bahan semikonduktor.

Tabel (7.1). Nilai koefisien Cauchy-Sellmeier untuk beberapa bahan

Material	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
SiO <sub>2</sub> (fused silica)	0.696749	0.408218	0.890815	0.0690660	0.115662	9.900559
86.5%SiO <sub>2</sub> - 13.5%GeO <sub>2</sub>	0.711040	0.451885	0.704048	0.0642700	0.129408	9.425478
GeO <sub>2</sub>	0.80686642	0.71815848	0.85416831	0.068972606	0.15396605	11.841931
BaF <sub>2</sub>	0.63356	0.506762	3.8261	0.057789	0.109681	46.38642
Sapphire	1.023798	1.058264	5.280792	0.0614482	0.110700	17.92656
Diamond	0.3306	4.3356		0.175	0.106	
Quartz, $n_o$	1.35400	0.010	0.9994	0.092612	10.700	9.8500
Quartz, $n_e$	1.38100	0.0100	0.9992	0.093505	11.310	9.5280
KDP, $n_o$	1.2540	0.0100	0.0992	0.09646	6.9777	5.9848
KDP, $n_e$	1.13000	0.0001	0.9999	0.09351	7.6710	12.170

### Spektrum Reflektansi

Indeks bias bergantung pada frekuensi ( $\omega$ ), sehingga nilai reflektansi  $R$  akan bergantung pula pada  $\omega$ . Sebagai contoh, Gambar (7.6) menunjukkan kurva indeks bias dari gelas BK7 ( $n_2$ ) dan *shapire* ( $n_3$ ) dan spektrum reflektansi  $R$  dari struktur lapisan udara | *shapire* ( $d = 500$  nm | gelas BK7.

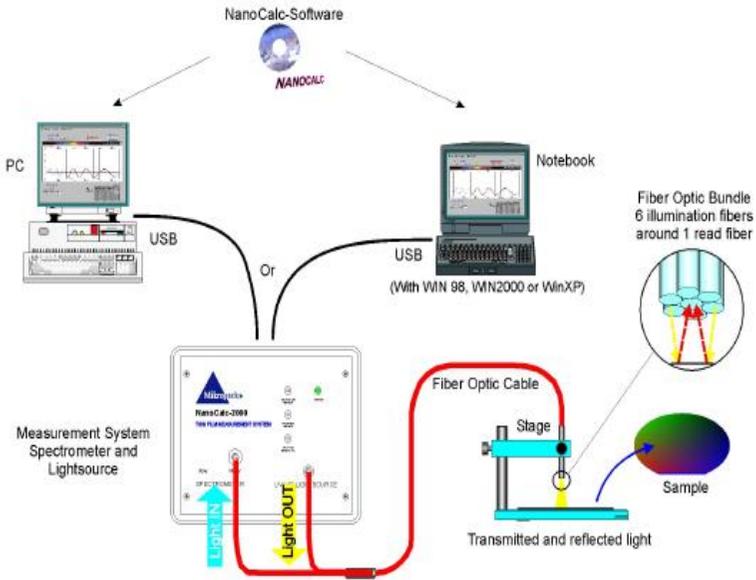


Gambar (7.6). Kurva indeks bias gelas BK7 ( $n_2$ ) dan *shapire* ( $n_3$ ) .

### Eksperimen dan Kajian Data

Eksperimen dilakukan dengan menggunakan sistem reflektometer, yang disebut sebagai NanoCalc-2000. Rentang pengukuran ketebalan lapisan berkisar dari 10 nm – 250  $\mu\text{m}$ . Dengan bantuan simulasi komputer, baik indeks bias maupun ketebalan dapat ditentukan secara bersamaan. Gambar (7.7)

menunjukkan konfigurasi dari sistem pengukuran reflektometer ini. Sumber cahaya dan cahaya terpantul disalurkan dengan pandu gelombang. Sampel acuan (referensi) diletakkan pada jarak tertentu dari keluaran pandu gelombang sehingga teramati pola intensitas mentah di layar monitor. Setelah intensitas tersebut disimpan sebagai data referensi, sampel acuan tersebut diganti dengan sampel yang akan diukur dan segera dapat dilakukan pengukuran spektrum reflektansi. Analisis data dapat dilakukan dengan software yang telah disediakan yaitu NanoCalc-2000.



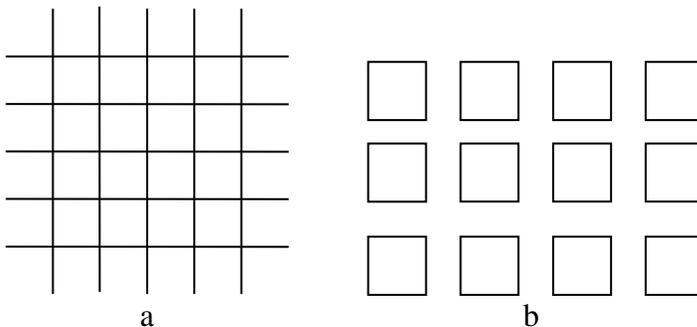
Gambar (7.7). Konfigurasi sistem pengukuran reflektometer .

## BAB VIII

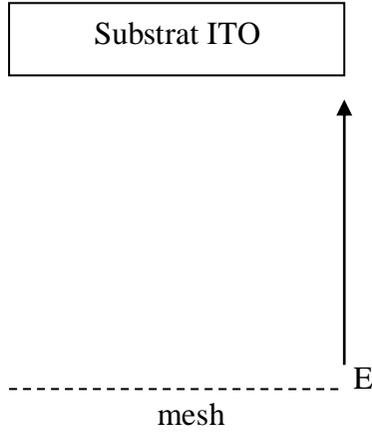
### Deposisi Film Tipis dengan Metode E-PVD

#### Simulasi Medan Listrik

Pemberian medan listrik dilakukan dengan menghubungkan elektroda positif ke mesh dan negatif ke substrat ITO. Bentuk mesh yang digunakan telah didesain dan disimulasikan agar dapat menghasilkan distribusi medan listrik yang homogen pada permukaan substrat. Model dari mesh yang digunakan dapat dilihat pada Gambar (8.1). Seluruh eksperimen fabrikasi film tipis dengan medan listrik dilakukan menggunakan bentuk mesh seperti pada Gambar (8.1). Besarnya sumber tegangan divariasikan antara 0 hingga 5 KV. Konfigurasinya dalam bilik vakum dapat dilihat pada Gambar (8.2) berikut:

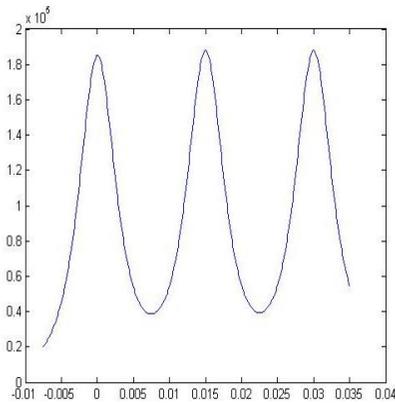


Gambar (8.1). Model mesh yang digunakan .

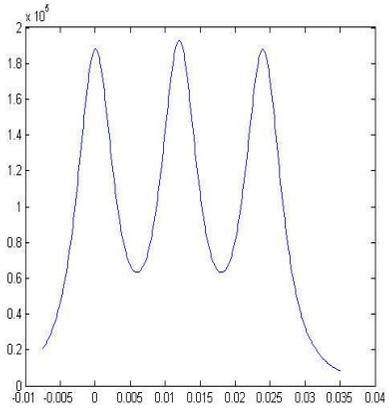


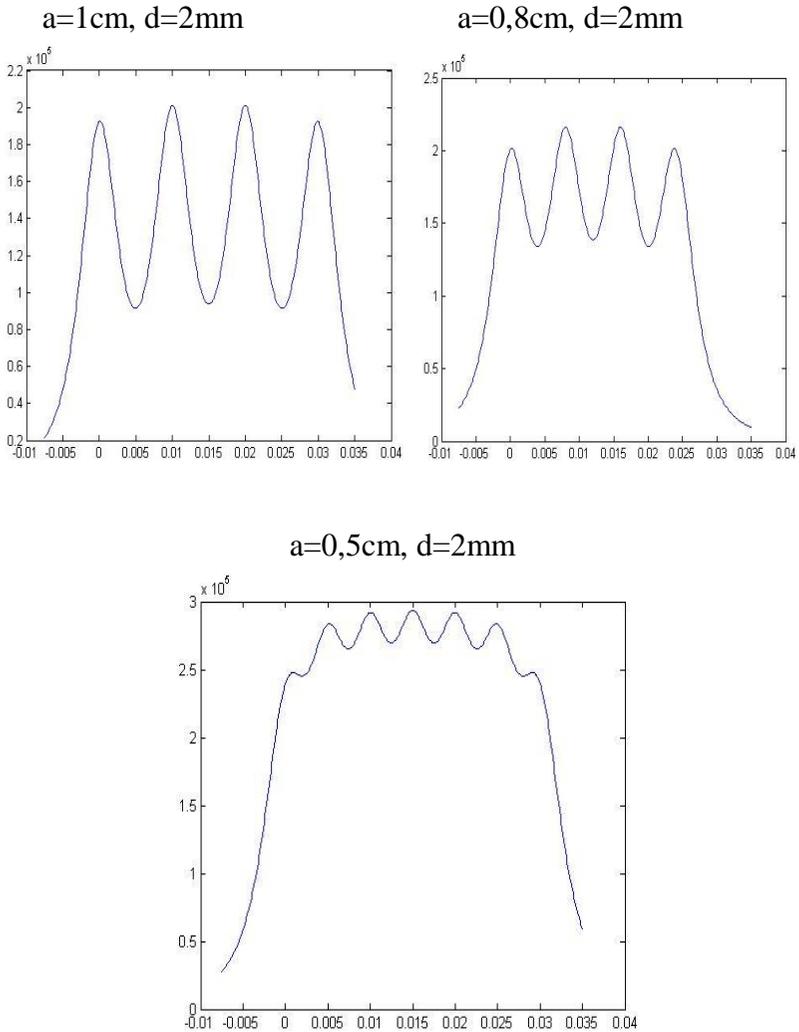
Gambar (8.2). Substrat ITO sebagai elektroda (-) .

$a=1,5\text{cm}$ ,  $d=2\text{mm}$



$a=1,2\text{cm}$ ,  $d=2\text{mm}$

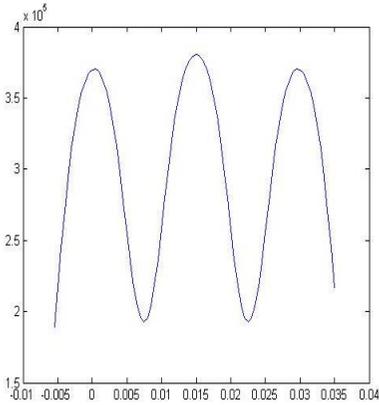




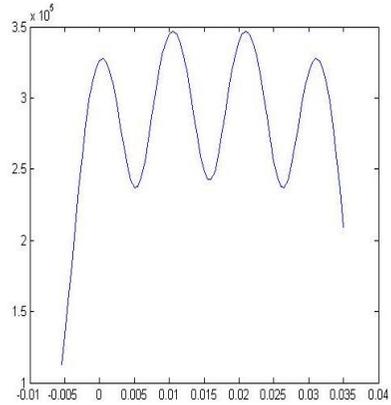
Gambar (8.3). Hasil simulasi distribusi medan listrik untuk mesh Gambar (8.1a) .

Mesh model kedua (Gambar 8.1b):

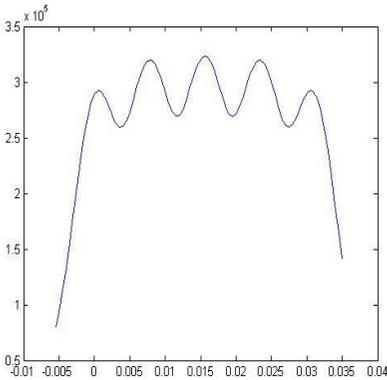
2 bukaan, a:b=1:1 d=2mm



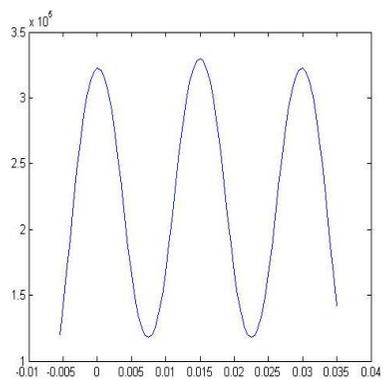
3 bukaan, a:b=1:1 d=2mm

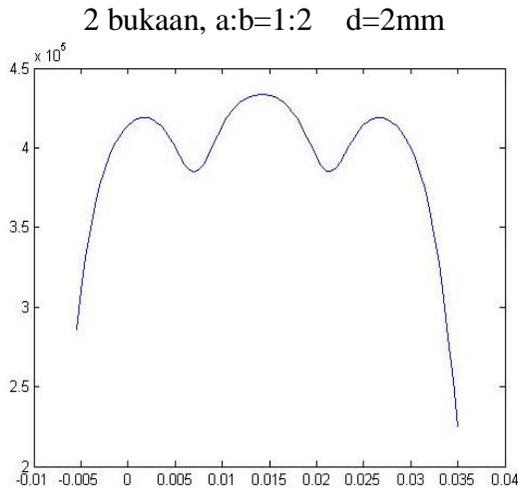


4 bukaan, a:b=1:1 d=2mm



2 bukaan, a:b=2:1 d=2mm



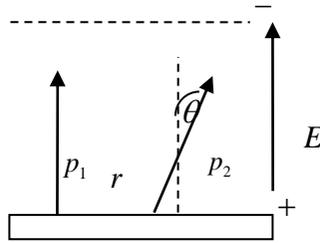


Gambar (8.4). Hasil simulasi distribusi medan listrik untuk mesh model kedua .

Dari hasil simulasi tampak bahwa untuk kedua model mesh, semakin dekat jarak antarkonduktor maka distribusi medan listrik yang dihasilkannya semakin merata, yang berarti bahwa bukaan mesh semakin kecil.

### **Model Interaksi Dipol Molekul pada Proses Deposisi**

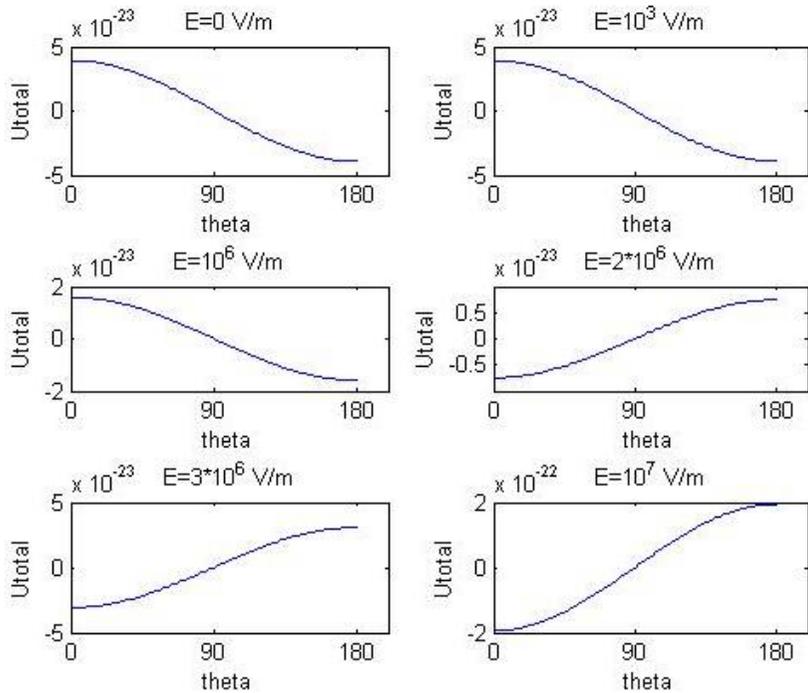
Pada proses deposisi molekul, medan listrik berfungsi untuk mengatur orientasi molekul agar terdeposisi paralel tegak lurus substrat, dan lapisan ITO berfungsi untuk menimbulkan efek surfaktan pada molekul. Efek medan listrik, efek surfaktan dan interaksi antardipol molekul akan memengaruhi orientasi molekul pada film. Pada model ini interaksi terjadi antara 2 molekul DR1 yang terdeposisi. Mesh berjarak sekitar 2 mm dari permukaan substrat. Jarak antarmolekul 3 nm.



Gambar (8.5). Model interaksi dipol molekul konfigurasi berjajar .

Pada Gambar (8.5) molekul pertama  $p_1$  mengalami interaksi dengan medan listrik sehingga terdeposisi searah dengan arah medan listrik. Posisi molekul pertama  $p_1$  tetap karena adanya efek surfaktan. Molekul kedua yang datang mengalami interaksi dengan molekul  $p_1$  dan medan listrik. Untuk mengetahui efek medan listrik, maka dilakukan variasi besar medan listrik pada konfigurasi molekul tersebut.

Dari model di atas kemudian dibuat kurva energi potensial interaksi terhadap sudut dipol  $p_2$  untuk beberapa nilai medan listrik, sebagai berikut:

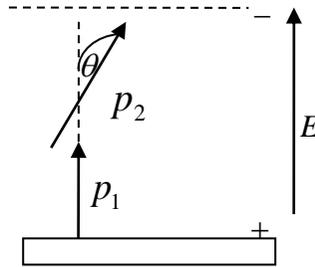


Gambar (8.6). Kurva energi potensial interaksi 2 dipol berjajar dengan variasi medan listrik .

Pada Gambar (8.6) di atas, medan listrik divariasikan dari 0 hingga  $10^7 \text{ V/m}$ . untuk nilai  $E$  antara 0 hingga  $10^6$  energi minimum terjadi pada sudut  $\theta = 180$ , Kemudian pada besar medan antara  $1 - 3 \times 10^6 \text{ V/m}$  terjadi perubahan sudut orientasi pada energi minimum menjadi  $\theta = 0$ , yang menunjukkan terjadinya pembalikan orientasi dipol  $p_2$  yang semula antiparalel menjadi paralel terhadap dipol  $p_1$ . Ini terjadi karena pada nilai medan listrik tersebut interaksi dipol  $p_2$  dengan

medan listrik lebih dominan dibanding dengan interaksi dipol-dipol.

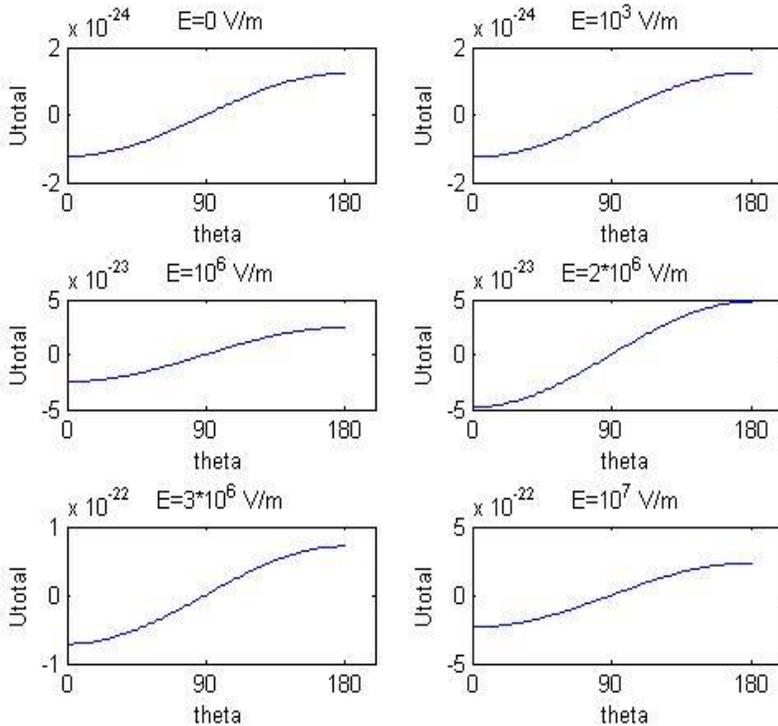
Berikutnya ditinjau model interaksi molekul dengan konfigurasi berurutan pada Gambar (8.7) berikut :



Gambar (8.7). Model Interaksi dipol pada proses deposisi konfigurasi berurutan .

Pada model di atas, molekul pertama  $p_1$  telah terdeposisi pada substrat searah dengan arah medan listrik. Molekul  $p_2$  yang datang akan mengalami interaksi dengan molekul  $p_1$  dan dengan medan listrik. Molekul  $p_2$  diasumsikan akan terdeposisi di atas molekul pertama.

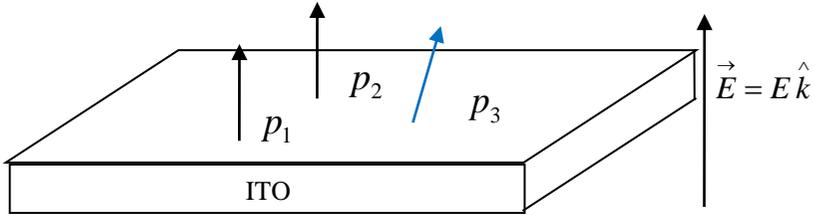
Berikut adalah kurva energi potensial interaksi terhadap sudut orientasi dipol  $p_2$  terhadap medan listrik dengan variasi medan listrik antara 0 hingga  $10^7$  V/m:



Gambar (8.8). Kurva energi potensial interaksi 2 dipol berurutan terhadap variasi medan listrik.

Dari kurva energi potensial pada Gambar (8.8), tampak bahwa pemberian setiap medan listrik tidak energi minimum terjadi pada  $\theta = 0$ . Ini menunjukkan bahwa dipol  $p_2$  terorientasi searah dengan medan listrik dan dipol  $p_1$ . Dengan demikian, pada konfigurasi berurutan efek medan listrik akan semakin menguatkan posisi dipol  $p_2$ , dan konfigurasi yang terjadi adalah head-tail.

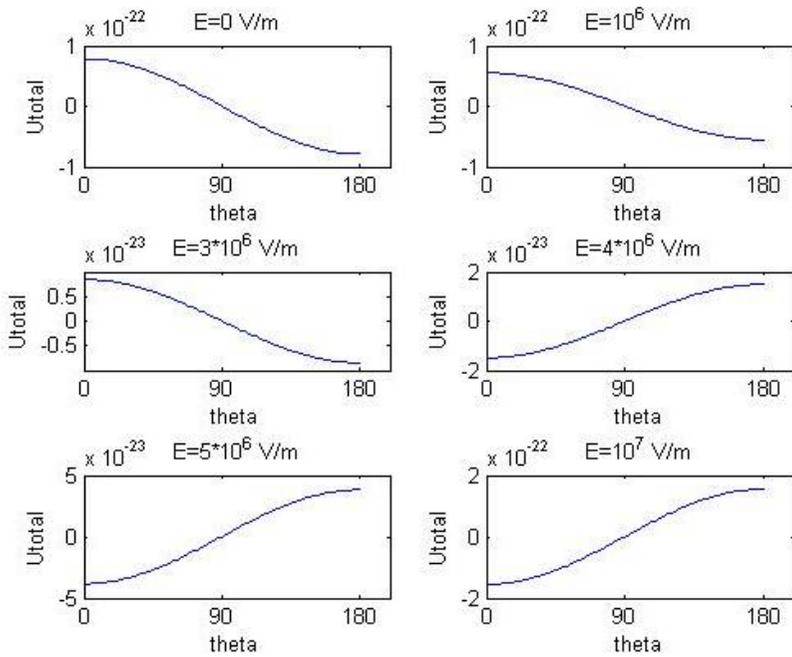
Pada model berikut dijelaskan interaksi dari 3 dipol molekul yang tersusun berjajar pada proses deposisi:



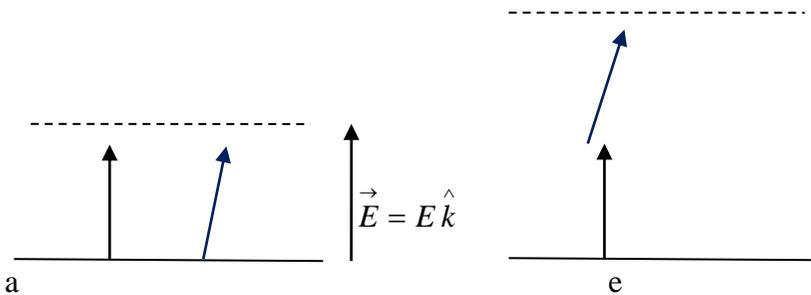
Gambar (8.9). Model interaksi 3 dipol pada proses deposisi .

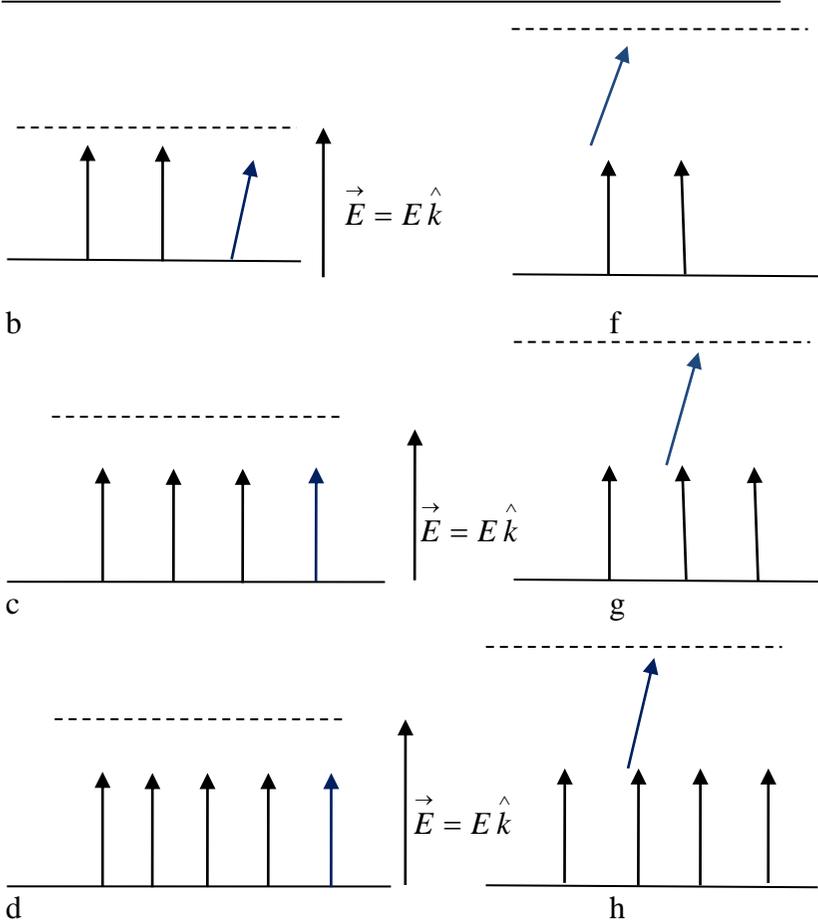
Gambar (8.9) adalah model interaksi 3 dipol masing-masing berjarak 3 nm. Dipol  $p_1$  dan  $p_2$  posisinya tetap. Medan listrik divariasikan dari 0 hingga  $10^7$  V/m untuk mengetahui pengaruhnya pada orientasi dipol  $p_3$ . Kurva energi potensial interaksi terhadap sudut antara dipol  $p_3$  dengan medan listrik ditunjukkan pada Gambar (8.10).

Dari Gambar (8.10) tampak bahwa tanpa pemberian medan listrik, dipol  $p_3$  akan terorientasi antiparalel terhadap dipol  $p_1$  dan  $p_2$  karena interaksi dipol-dipol dominan. Pengaruh medan listrik terlihat dari perubahan sudut orientasi pada energi minimum untuk besar medan listrik  $3 - 4 \times 10^6$  V/m. Ini menunjukkan terjadinya pembalikan orientasi dipol  $p_3$  yang semula antiparalel menjadi paralel terhadap dipol  $p_1$  dan  $p_2$ . Pada besar medan tersebut interaksi dipol  $p_3$  dengan medan listrik lebih dominan dari interaksi dipol-dipol. Terlihat bahwa nilai medan listrik yang diperlukan untuk membalik dipol lebih besar dibandingkan pada interaksi antara 2 dipol sejajar. Untuk mengetahui berapa besar nilai medan listrik yang diperlukan agar dihasilkan susunan molekul paralel pada film, maka dibuat model seperti pada Gambar (8.11).

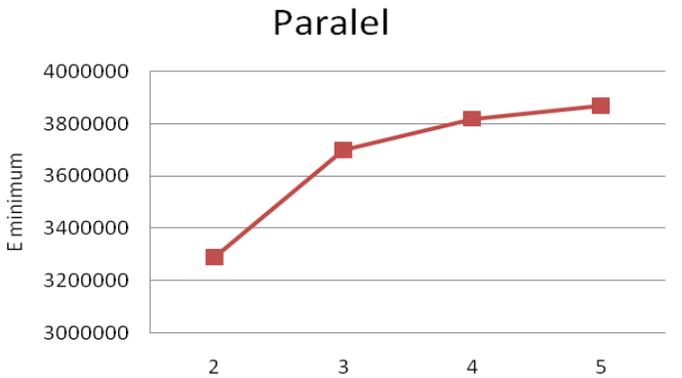


Gambar (8.10). Kurva energi potensial interaksi 3 dipol konfigurasi berjajar dengan variasi medan listrik .

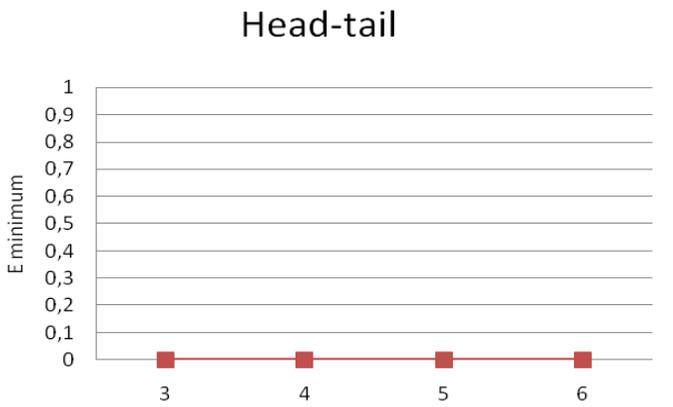




Gambar (8.11). (a) - (d) model interaksi dipol konfigurasi paralel dan (e) - (h) model interaksi dipol konfigurasi head-tail .



(a)



(b)

Gambar (8.12). (a) kurva medan listrik minimum untuk menghasilkan konfigurasi paralel terhadap jumlah dipol (dari Gambar 8.11 a-d), dan (b) konfigurasi head-tail (dari Gambar 8.11 e-h) .

Gambar (8.11) adalah beberapa model interaksi dipol molekul pada proses deposisi dengan penambahan medan listrik dan efek surfaktan (substrat ITO). Gambar (8.11 a – d) adalah model konfigurasi paralel di mana posisi dipol berwarna hitam tetap, dan dipol berwarna biru adalah dipol molekul yang akan terdeposisi. Jarak tiap dipol 3 nm. Gambar (8.12 a) adalah kurva dari medan listrik minimum yang diperlukan dipol biru agar terorientasi paralel. Tampak bahwa untuk konfigurasi paralel kenaikan nilai medan listrik minimum hingga nilai tertentu. Di mana pada nilai medan tersebut seluruh molekul akan terorientasi paralel. Pada model konfigurasi head-tail Gambar (8.11 e – h) dipol biru cenderung memilih konfigurasi head-tail. Semakin banyak dipol molekul terdeposisi paralel, maka konfigurasi head-tail semakin mudah dihasilkan.

### **Hasil Eksperimen Deposisi Film dengan Cara E-PVD**

Dalam bagian ini, disajikan hasil eksperimen fabrikasi film tipis DR1 dengan metode E-PVD menggunakan substrat ITO (*Indium Tin Oxide*) dan hasil karakterisasi film yang terbentuk serta pembahasannya.

Bahan DR1 dalam bentuk bubuk (*powder*) yang digunakan dalam eksperimen ini diperoleh secara komersial dari Aldrich. Molekul ini mempunyai berat molekul 314,34. Struktur molekul ini ditunjukkan dalam Gambar (1.1). Bubuk DR1 ini telah digunakan untuk deposisi vakum tanpa perlakuan tambahan. DR1 yang telah diterima dalam bentuk bubuk kemudian diproses dalam bentuk larutan dan film. Larutan DR1 disiapkan dengan cara melarutkan bubuk DR1 ke dalam pelarut N-Methyl Pyrolidinone (NMP). Larutan DR1 diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik (*magnetic stirrer*) selama 1 jam sehingga diperoleh larutan yang homogen.

Sampel dalam bentuk film tipis dideposisi pada substrat ITO dengan menggunakan vakum evaporator tipe VPC-410 dari Ulvac Sinku Kiko, yang dioperasikan pada tekanan (2-4) x

$10^{-5}$  torr, dengan suhu krusibel  $168^{\circ}\text{C}$  dan suhu substrat  $26^{\circ}\text{C}$  (Gambar 8.14). Substrat ITO berfungsi sebagai elektroda untuk pembangkit medan poling listrik dan juga sebagai sumber efek surfaktan yang diinginkan. Substrat ditempatkan 10 cm di atas krusibel dengan posisi elektroda mesh stainless di antara substrat dan krusibel. Film dipersiapkan dengan variasi medan listrik luar sebesar 0 MV/m, 0,59 MV/m, 1,9 MV/m, 2,6 MV/m dan 3,3 MV/m. Lamanya waktu deposisi film tipis adalah 1 jam. Tidak ada perlakuan tambahan selama proses deposisi film.

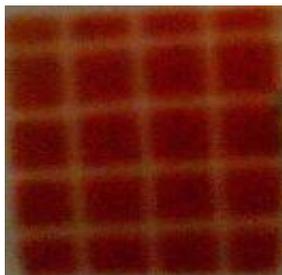


Gambar (8.13). Bahan DR1 .



Gambar (8.14). Vakum evaporator tipe VPC-410 dari Ulvac Sinku Kiko .

Film yang dihasilkan mempunyai permukaan yang rata dan halus serta ketebalan yang homogen. Ketebalan film diukur dengan menggunakan reflektometer (NanoCalc-2000 VIS). Hasil pengukuran ketebalan bervariasi dari 100 sampai 150 nm untuk film yang berbeda.



Gambar (8.15) Contoh hasil fabrikasi film DR1 .



Gambar (8.16). Pengaduk magnetik (*magnetic stirrer*) .



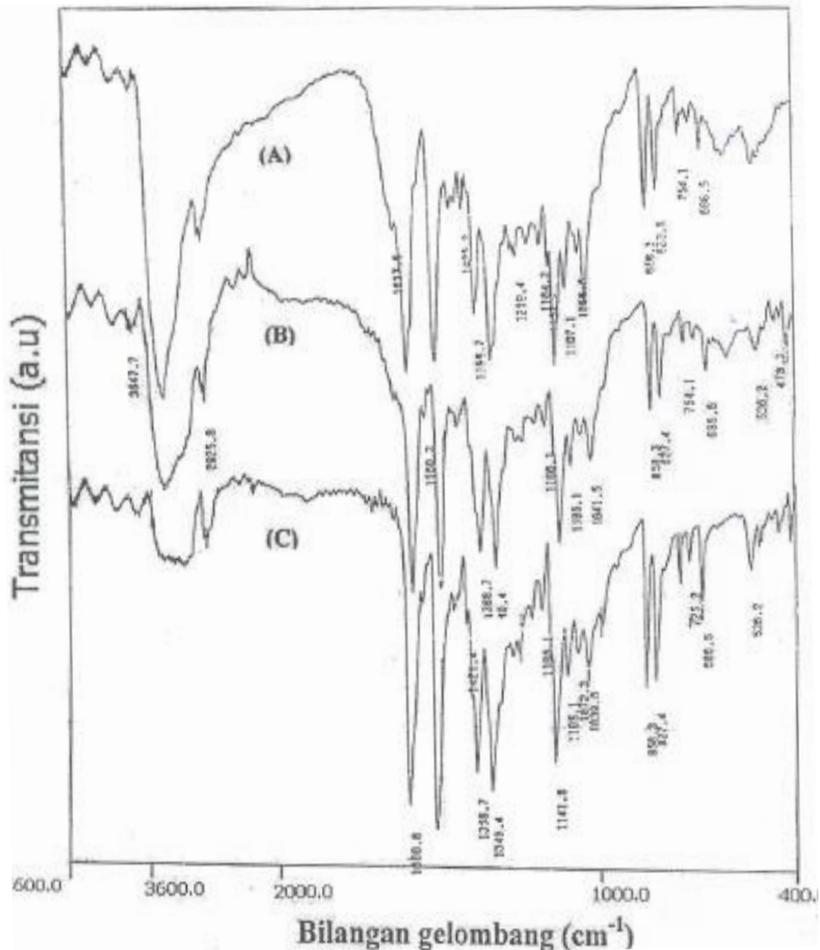
Gambar (8.17). Larutan DR1 (pelarut NMP) .

## Hasil Karakterisasi dan Pembahasan

### *Karakterisasi Struktur Molekul*

#### *Karakterisasi FTIR (Fourier Transform Infrared)*

Spektrum FTIR diperoleh dengan menggunakan alat *FT-IR 801 Single Beam Spectrophotometer*. Karakterisasi FTIR dilakukan untuk rentang frekuensi  $4600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Sampel DR1 yang dikarakterisasi disiapkan dalam bentuk serbuk dan film. Karakterisasi FTIR untuk sampel dalam bentuk serbuk disiapkan dalam matriks KBr. Untuk setiap pengukuran FTIR sampel film DR1 selalu diawali dengan pengukuran substrat tanpa film sebagai latar belakang (*background*) pengukuran yang bertujuan untuk menghilangkan efek susut pantulan (*reflection loss*) dan untuk menghilangkan moda yang muncul berasal dari substrat. Hasil pengukuran FTIR untuk bubuk DR1 murni, bubuk DR1 yang diperoleh dari film hasil evaporasi yang dihancurkan (bubuk terevaporasi) dengan suhu krusibel  $173^{\circ}\text{C}$  dan  $240^{\circ}\text{C}$  diperlihatkan pada Gambar (8.18). Identifikasi struktur molekul DR1 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$ ) berdasarkan spektrum FTIR ini diperlihatkan pada Tabel (8.1). Molekul ini terdiri atas tiga grup yaitu gugus donor ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), gugus azobenzena sebagai gugus "jembatan" dan gugus akseptor ( $\text{NO}_2$ ). Kehadiran gugus donor dikonfirmasi dari puncak-puncak absorpsi pada frekuensi 3481, 2962, 2926, 1421, 1043, 754 dan  $723 \text{ cm}^{-1}$ , dan gugus akseptor dikonfirmasi dari puncak-puncak absorpsi pada frekuensi 1514 dan  $1340 \text{ cm}^{-1}$ . Selanjutnya, gugus azobenzena diidentifikasi berkaitan dengan puncak-puncak absorpsi pada frekuensi 1601, 1389, 1184, 1142, 1107, 858, 824 dan  $686 \text{ cm}^{-1}$ .



Gambar (8.18). Spektra FTIR untuk (A). Bubuk DR1 murni, (B). Bubuk DR1 dari film hasil deposisi vakum di atas substrat dengan suhu krusibel  $173^{\circ}\text{C}$  (bubuk terevaporasi), (C). Bubuk DR1 dari film hasil deposisi vakum di atas substrat dengan suhu krusibel  $240^{\circ}\text{C}$  yang dihancurkan (bubuk terevaporasi).

Gambar (8.18) ini menunjukkan bahwa spektra FTIR bubuk DR1 dari film hasil deposisi vakum di atas substrat dengan suhu krusibel  $173^{\circ}\text{C}$  yang dihancurkan (bubuk terevaporasi) tidak menunjukkan perubahan puncak-puncak absorpsi secara signifikan dan ini berarti bahwa molekul DR1 yang terevaporasi tidak mengalami dekomposisi termal. Tetapi untuk sampel bubuk DR1 dari film hasil deposisi vakum di atas substrat dengan suhu krusibel  $240^{\circ}\text{C}$  yang dihancurkan (bubuk terevaporasi) tampak ada puncak yang hilang terutama pada puncak absorpsi  $617\text{ cm}^{-1}$  (OH wagging) dan berkurangnya puncak absorpsi pada frekuensi  $3481\text{ cm}^{-1}$  (OH stretching) sebagai tanda hilangnya gugus OH dalam molekul DR1. Hasil pengamatan ini konsisten dengan termogram TGA.

Hasil pengukuran FTIR untuk bubuk DR1 yang tertinggal (sisa) di dalam krusibel setelah proses deposisi vakum, ditunjukkan pada Gambar (8.19). Spektra FTIR pada Gambar (8.19) menunjukkan bahwa sampel bubuk DR1 yang tertinggal di dalam krusibel setelah proses evaporasi vakum dengan suhu krusibel  $173^{\circ}\text{C}$  tidak menunjukkan perubahan struktur kimia molekul DR1, namun terdapat indikasi perubahan struktur fisis sebagai transformasi konfigurasi molekul cis-trans yang ditandai dengan berkurangnya intensitas absorpsi pada frekuensi  $1389\text{ cm}^{-1}$  (N=N stretching). Dalam proses ini, molekul DR1 telah mengalami evaporasi tanpa disertai dekomposisi termal.

Tabel (8.1). Identifikasi puncak absorpsi FTIR untuk molekul DR1 murni dalam matriks KBr.

Frekuensi (cm <sup>-1</sup> )	Intensitas	Identifikasi
3481	S, lebar	O-H (stretching), intermolecular bounded)
2962	w	C-H (stretching asym.) dalam Me
2926	w	C-H (stretching asym.) dalam CH <sub>2</sub>
1600	vs	C=C (stretching) skeletal
1514	vs	NO <sub>2</sub> (stretching asym.)
1421	w	C-H (stretching) dalam Me
1389	m	N=N (stretching)
1340	vs	NO <sub>2</sub> (stretching sym.)
1184	m	C-N (stretching) dalam aromatik
1142	s	C-N (stretching) dalam alipatik amina
1107	m	C-N (stretching) dalam alipatik amina
1043	m	C-O (stretching) pada gugus C-OH
858	s	C-H (out-of-plane bending) pada NO <sub>2</sub>
824	s	C-H (out-of-plane bending)
754	m	C-H (out-of-plane bending) dari CH <sub>2</sub> -N
723	m	C-H (out-of-plane bending) dari CH <sub>2</sub>
686	m	C-C ring (out-of-plane bending)
617	m	OH (wagging)

Catatan: S = kuat, w = lemah, vs = sangat kuat,  
m = menengah

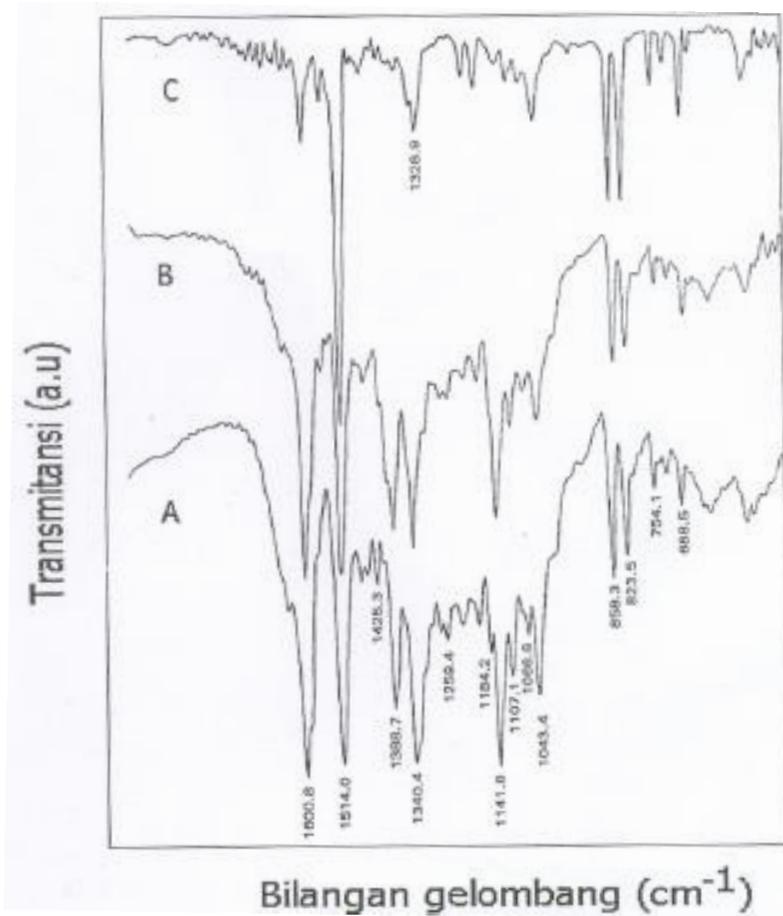
Selanjutnya, spektra FTIR untuk bubuk DR1 tertinggal di dalam krusibel setelah proses evaporasi vakum dengan suhu krusibel 240<sup>o</sup>C (Gambar 8.19) menunjukkan adanya perubahan intensitas dari puncak-puncak absorpsi secara drastis dibandingkan dengan spektra dari bubuk DR1 murni (*pristine*), oleh karena molekul ini telah mengalami evaporasi dan dekomposisi termal. Hasil pengukuran ini bersesuaian dengan hasil pengukuran TGA dan DSC bahwa dalam daerah suhu



### *Kajian Orientasi Molekul*

Gambar (8.20) adalah hasil pengukuran FTIR untuk film hasil deposisi vakum. Dalam Gambar ini ditampilkan kembali hasil pengukuran FTIR untuk sampel bubuk murni (*pristine*) dan bubuk DR1 dari film hasil evaporasi vakum agar lebih mudah dibandingkan, serta meyakinkan bahwa perubahan pada puncak absorpsi dalam spektra FTIR untuk film DR1 bukan karena perubahan struktur kimia molekul, tetapi oleh karena orientasi molekul.

Pada Gambar (8.20), tampak bahwa perubahan yang sangat jelas dari spektrum sampel bubuk adalah hilangnya puncak-puncak absorpsi pada frekuensi  $1389\text{ cm}^{-1}$  (N=N *stretching*) dan  $1142\text{ cm}^{-1}$  (C-N *stretching* of amina alipatik) dan pengurangan besar pada puncak absorpsi dengan frekuensi  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C *stretching* aromatik). Pita-pita absorpsi ini dianggap berkaitan dengan osilasi dipol listrik induksi sepanjang sumbu panjang molekul. Penurunan pita-pita absorpsi ini oleh karena medan listrik inframerah (IR) tidak efektif mengeksitasi osilasi dipol yang bersangkutan, dan perubahan spektrum yang menonjol ini bukan berasal dari modifikasi struktur molekul sebagaimana dijelaskan sebelumnya, tetapi memberikan saran yang lebih menarik bahwa perubahan ini terjadi akibat proses deposisi, molekul DR1 terorientasi dalam arah tegak lurus film. Struktur terorientasi yang demikian membuat radiasi inframerah datang yang terpolarisasi tegak lurus, tidak efektif menginduksi transisi dipol. Penjelasan ini tampaknya konsisten dengan adanya peningkatan intensitas absorpsi yang besar pada *stretching* asimetris ikatan  $\text{NO}_2$  pada  $1516\text{ cm}^{-1}$  dan cukup besar pada pita *out-of-plane bending* ikatan C-H pada  $860$  dan  $829\text{ cm}^{-1}$ , karena pita-pita absorpsi ini dianggap berasal dari osilasi dipol listrik induksi tegak lurus terhadap sumbu panjang (rantai) molekul.

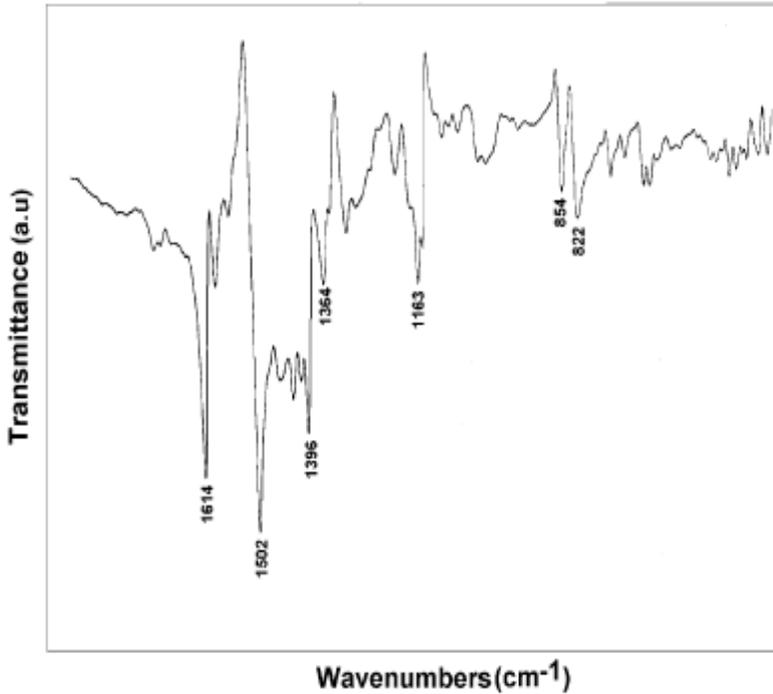


Gambar (8.20). Spektra FTIR untuk (A). Bubuk DR1 murni, (B) Bubuk DR1 yang diperoleh dari film DR1 hasil deposisi vakum di atas substrat yang dihancurkan (bubuk terevaporasi), (C) Film hasil deposisi vakum di atas substrat wafer silikon.

### *Pengukuran IRRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)*

Spektra IRRAS untuk film DR1 hasil deposisi vakum diperoleh dengan menggunakan alat *FT-IR 801 Single Beam Spectrophotometer*. Pengukuran IRRAS dilakukan untuk mengklarifikasi struktur molekul film DR1 yang diperoleh dari hasil pengukuran FTIR, karena dengan menggunakan pengukuran IRRAS mode vibrasi dari gugus molekul yang tidak terdeteksi pada spektra FTIR oleh karena efek orientasi molekul dalam film, dapat terdeteksi sehingga dapat diperoleh data yang komprehensif (komplementer).

Dari data IRRAS, dapat dipastikan bahwa gugus vibrasi molekul tertentu yang hilang pada pengamatan FTIR sebagai akibat perubahan struktur (dekomposisi) atau sebagai akibat adanya orientasi molekul. Oleh karena itu, pengukuran ini penting untuk klarifikasi efek orientasi berdasarkan spektra FTIR transmisi yang telah dibahas di atas. Hasil pengukuran IRRAS ditunjukkan dalam Gambar (8.21).



Gambar (8.21). Spektra IRRAS film tipis DR1 hasil deposisi vakum .

Dari Gambar (8.21), terlihat bahwa puncak absorpsi yang menurun dalam spektra transmisi (Gambar 8.20C) muncul kembali dalam spektrum IRRAS sebagaimana terlihat pada  $1614\text{ cm}^{-1}$  (C=C skeletal),  $1316\text{ cm}^{-1}$  (N=N *stretching*),  $1363\text{ cm}^{-1}$  (*stretching* simetri  $\text{NO}_2$ ), dan  $1151\text{ cm}^{-1}$  (C-N *stretching*). Semua pita absorpsi ini berkaitan dengan osilasi dipol sepanjang sumbu panjang molekul (*the long molecular axis*) sebagaimana ditunjukkan dalam Tabel (8.2).

Tabel (8.2). Identifikasi puncak-puncak utama dalam spektrum FTIR dari bubuk DR1 pristine dalam matriks KBr.

Frekuensi (cm <sup>-1</sup> )	Identifikasi	Arah vibrasi terhadap Sumbu-c ( <i>c-axis</i> )
1601	C=C stretching in skeletal	
1514	NO <sub>2</sub> asymmetric stretching	⊥
1389	N=N stretching	
1340	NO <sub>2</sub> symmetric stretching	
1142	C-N stretching alipatik amina	
858	C-H (out-of-plane bending) dekat NO <sub>2</sub>	⊥
824	C-H (out-of-plane bending) aromatik	⊥

Arah setiap mode vibrasi dengan lambang pada kolom terakhir mengacu pada sumbu molekul panjang (*c-axis*).

Perbandingan kuat sinyal inframerah (IR) diungkapkan dalam hubungan dengan perbandingan dikroik (yaitu perbandingan intensitas absorpsi dalam spektra IRRAS dengan spektra transmisi FTIR) untuk film terdeposisi sebagaimana terlihat pada Tabel (8.3).

Tabel (8.3). Perbandingan intensitas antara pita-pita spektral yang sama dari film DR1 yang muncul dalam FTIR transmisi dan spektra IRRAS.

Frekuensi (cm <sup>-1</sup> )	Identifikasi mode dan arah vibrasi terhadap rantai utama molekul	Perbandingan dikroik
1601	C=C stretching in skeletal (  )	3,1
1514	NO <sub>2</sub> asymmetric stretching (⊥)	0,5
1389	N=N stretching (  )	18,3
1340	NO <sub>2</sub> symmetric stretching (  )	1,7
1142	C-N stretching alipatik amina (  )	7,8
858	C-H (out-of-plane bending) dekat NO <sub>2</sub> (⊥)	0,73
824	C-H (out-of-plane bending) aromatik (⊥)	0,54

Besar perbandingan dikroik yang diberikan dalam Tabel (8.3), diperoleh dengan melakukan normalisasi puncak-puncak absorpsi untuk setiap spektrum dengan besar sinyal puncak C–O pada  $1042\text{ cm}^{-1}$  dalam spektrum yang bersesuaian. Puncak acuan (referens) ini dipilih karena relatif tidak mengalami perubahan spektra sebagaimana dalam Gambar (8.20). Dari Tabel (8.3), jelas terlihat bahwa sinyal lemah dari mode  $\parallel$  (paralel) dalam spektra transmisi menonjol kuat dalam spektrum IRRAS, sementara mode  $\perp$  (tegak lurus) mengalami perubahan sebaliknya namun kurang kuat. Pengamatan ini secara jelas memperkuat saran sebelumnya tentang orientasi tegak lurus molekul dalam film tipis hasil deposisi vakum.

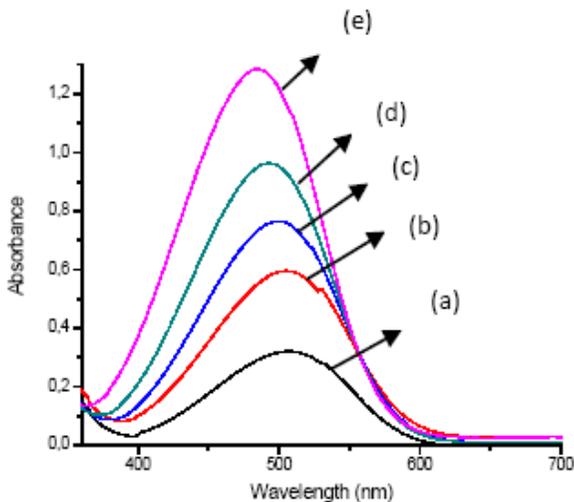
### *Karakterisasi Orientasi dan Susunan Molekul*

#### *Karakterisasi UV-VIS*

Sifat optik (*optical transparency*) molekul DR1 dalam bentuk larutan (pelarut NMP) dan film diperoleh dari pengukuran UV-VIS dengan tipe *PG Instruments Ltd T70+ UV/VIS spectrometer*. Pengukuran UV-VIS diperoleh dalam rentang panjang gelombang 200 sampai 900 nm dalam mode transmisi dan refleksi.



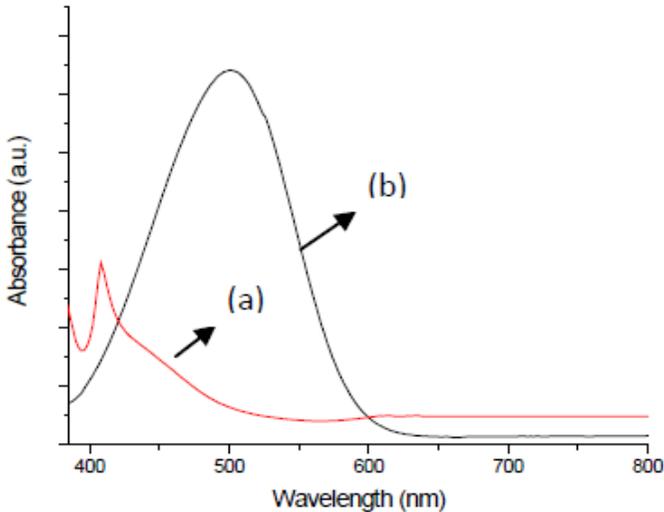
Gambar (8.22). Peralatan UV-VIS tipe PG Instruments Ltd T70+ .



Gambar (8.23). Spektrum UV-VIS larutan DR1 dalam pelarut NMP untuk berbagai konsentrasi (mg/l): (a) 0,625 ; (b) 1,25 ; (c) 2,5; (d) 5 dan (e) 10 .

Spektrum UV-VIS larutan DR1 dengan pelarut NMP untuk berbagai konsentrasi diperlihatkan pada Gambar (8.23). Tampak dalam Gambar bahwa makin banyak konsentrasi DR1 maka puncak spektra absorpsi makin tinggi dan terjadi pergeseran puncak absorpsi ke daerah panjang gelombang lebih kecil (*blue shift*), fenomena ini sebagai indikasi terjadinya tumpukan (agregasi) molekul.

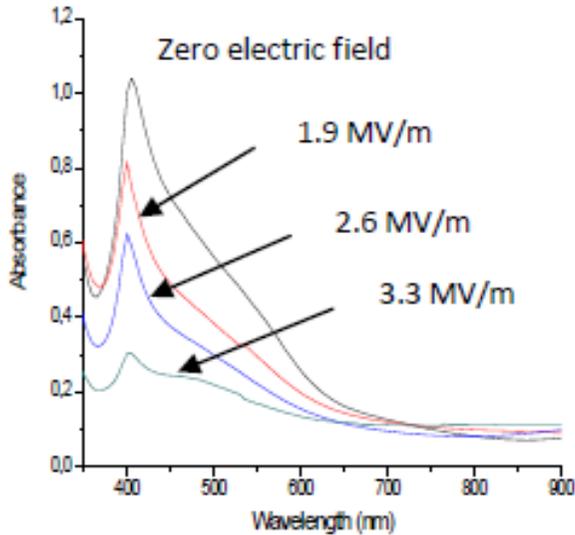
Spektrum UV-VIS larutan DR1 dengan pelarut NMP dan film DR1 hasil deposisi PVD di atas substrat ITO diperlihatkan pada Gambar (8.24). Tampak pada Gambar bahwa spektrum UV-VIS larutan DR1 menunjukkan pita absorpsi yang tinggi mulus dalam daerah cahaya tampak (*visible*) pada panjang gelombang 500 nm yang berkaitan dengan energi transisi elektronik ( $E_e$ ) 2,48 eV.



Gambar (8.24). Spektrum UV-VIS: (a) film DR1 deposisi PVD, (b) larutan DR1 .

Pada Gambar (8.24) terlihat bahwa film DR1 hasil deposisi PVD memiliki pita absorpsi pada panjang gelombang 405 nm ( $E_e = 3,06$  eV). Pita absorpsi ini berkaitan dengan transisi elektronik  $\pi-\pi^*$  dalam molekul DR1 yaitu dari gugus donor ke gugus akseptor melalui gugus terkonjugasi azobenzen. Perubahan yang drastis antara kedua spektrum, berkaitan dengan induksi orientasi molekul yang terdeposisi tegak lurus (vertikal) permukaan substrat dan agregasi molekul dalam film karena interaksi kuat antardipol molekul yang berkaitan dengan susunan polar antiparalel dalam film. Penurunan drastis pita absorpsi dalam spektrum film berkaitan dengan orientasi momen dipol molekul dalam arah tegak lurus osilasi medan listrik cahaya datang karena itu mengurangi efektivitas proses absorpsi cahaya. Efek pengurangan absorpsi ini disertai dengan pergeseran puncak absorpsi maksimum yang bergeser ke

panjang gelombang lebih pendek (*blue shift*) dari 500 nm menjadi 405 nm, ini berkaitan dengan terjadinya pepadatan (agregasi) molekul yang terdeposisi tegak lurus permukaan substrat.

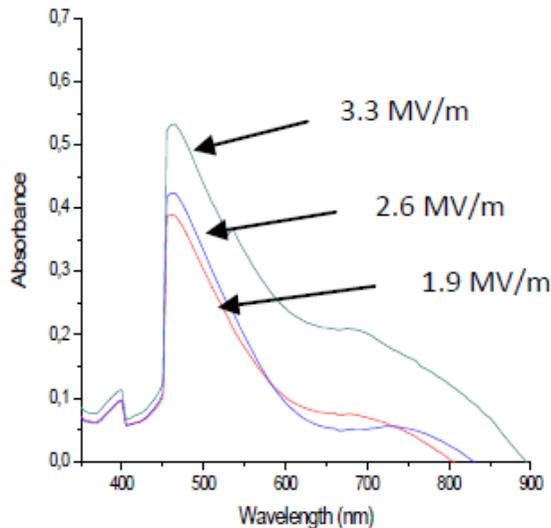


Gambar (8.25). Spektrum UV-VIS film DR1 mode transmisi untuk variasi medan listrik .

Spektrum UV-VIS film DR1 mode transmisi dengan variasi medan listrik luar diperlihatkan pada Gambar (8.25). Tampak dari gambar bahwa makin besar medan listrik yang diberikan maka puncak absorpsi makin menurun. Fenomena ini sebagai indikasi bahwa makin tinggi medan listrik yang diberikan maka makin banyak molekul yang tidur menjadi tegak (vertikal) tersusun memperpanjang rantai tegak

bersamaan dengan itu kontribusi agregat atau tidak agregat yang tidur berkurang.

Gambar (8.26) memperlihatkan spektrum UV-VIS film DR1 mode refleksi dengan variasi medan listrik luar.



Gambar (8.26). Spektrum UV-Vis film DR1 mode refleksi untuk variasi medan listrik .

Gambar (8.26) memperlihatkan spektrum UV-VIS film DR1 mode refleksi dengan variasi medan listrik luar. Efek agregasi molekul DR1 dalam dua arah (*in-plane and out-of-plane/vertical*) dalam film yang dideposisi dengan metode E-PVD pada substrat ITO. Peningkatan medan listrik mengakibatkan peningkatan puncak absorpsi pada frekuensi

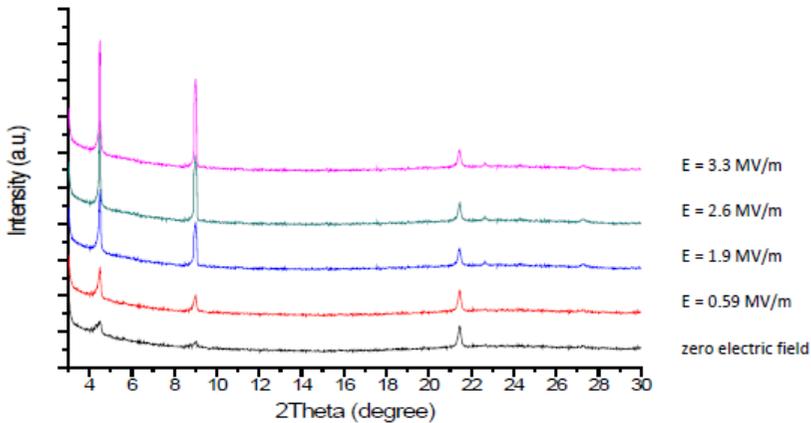
pergeseran merah (*red shift*), mengindikasikan agregasi paralel. Fenomena ini sebagai indikasi bahwa makin tinggi medan listrik yang diberikan, makin banyak molekul yang tersusun menjadi paralel tegak lurus substrat.

### *Karakterisasi XRD*

Kristalinitas atau struktur kristal ditentukan dari pengukuran XRD dengan tipe *PANalytical Diffractometer* yang beroperasi pada  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,540598$  angstrom) dengan sumber sinar-X pada 40 KV dan 30 mA. Pengukuran XRD diperoleh dalam rentang dari  $3$  sampai  $30^\circ$  dengan step size  $0,0167$  derajat dan time/step  $15,240$  s.



Gambar (8.27). Peralatan XRD tipe PANalytical Diffractometer.



Gambar (8.28). Pola XRD dari film DR1 terdeposisi di atas substrat ITO untuk variasi medan listrik .

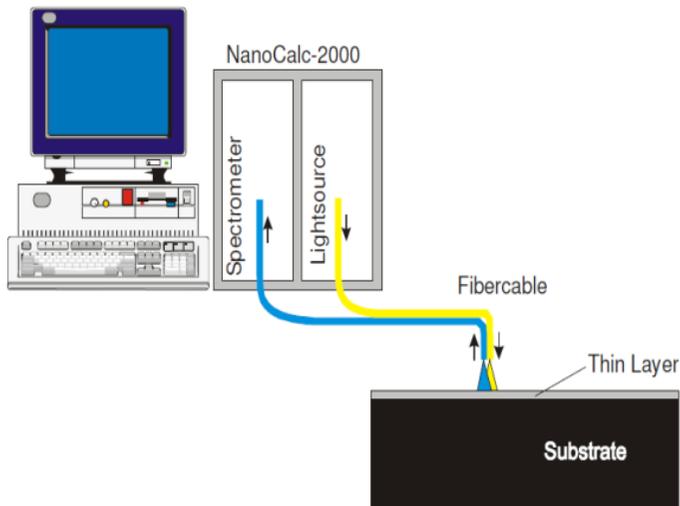
Gambar (8.28) memperlihatkan hasil pengukuran XRD dari film DR1 yang terdeposisi di atas substrat ITO untuk variasi medan listrik luar. Tampak bahwa molekul-molekul DR1 tersusun teratur (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat, yang menunjukkan suatu indikasi efek permukaan (*surfactant effect*) substrat dari ikatan hidrogen (*hydrogen bonding*) molekul DR1 dengan substrat ITO.

Dari Gambar tampak dua puncak yang tajam pada  $2\theta = 4.5014^\circ$  dan  $9,0064^\circ$ . Hasil ini menyatakan bahwa molekul DR1 terorientasi tegak lurus pada permukaan substrat dengan konfigurasi *head-tail* (*stacking*) dengan periodisitas  $19.62 \Delta$  untuk puncak orde pertama dan  $9.81 \Delta$  untuk orde kedua. Puncak difraksi pada  $2\theta = 21.5^\circ$  berasal dari gelas ITO yang kurang lebih konstan terhadap variasi medan listrik. Tampak juga dari Gambar bahwa terjadi peningkatan puncak difraksi dan lebih tajam dengan kenaikan poling medan listrik. Ini menyatakan bahwa terjadi peningkatan kristalinitas (organisasi molekul kristalin) dalam film dengan peningkatan medan

listrik, hal ini konsisten dengan analisis spektroskopi yang dijelaskan sebelumnya.

### *Karakterisasi Sifat Optik (Optical Properties)*

Sifat optik film ditentukan dari pengukuran reflektometer (NanoCalc-2000 VIS) (Gambar 8.29).



Gambar (8.29). Skema susunan peralatan reflektometer .

Tabel (8.4). Data pengukuran reflektometer

E (MV/m)	Indeks Bias (n)	Ketebalan Film (nm)
0	1,512	126,2
0,59	1,526	126,4
1,9	1,532	126,3
2,6	1,538	126,4
3,3	1,542	126,6

Pengukuran sifat optik seperti yang diperlihatkan pada Tabel (8.4), tampak bahwa dengan peningkatan medan listrik luar (E), terjadi peningkatan konsentrasi molekul-molekul DRI yang terdeposisi teratur (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat yang ditandai dengan peningkatan indeks bias film.

## DAFTAR PUSTAKA

- Atkins, P. & Friedman, R. 2005. *Molecular Quantum Mechanics (Fourth Edition)*. New York: Oxford University Press.
- Billings, A. 1993. *Optics, Optoelectronics and Photonics, Engineering Principles and Applications*. New York: Prentice Hall.
- Boyd, R.W. 1992. *Nonlinear Optics*. USA: Elsevier Science.
- Brown, D., A. Natanshon and P. Rochon. 1995. "Azopolymer for Reversible Optical Storage.7. The Effect of the Size of the Photochromic Groups". *Macromolecules* 28: 6124-6127.
- Colthup, N.B., L.H. Daly, S.E. Wiberly. 1975. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. London: Academic Press.
- Cui, Y., M. Wang, L. Chen and G. Qian. 2004. "Synthesis and Spectroscopic Characterization of an Alkoxysilane Dye Containing C. I. Disperse Red 1". *Dyes and Pigments* 62: 45-49.
- Dumont, M. & Levy, Y. 1989. *Measurement of Electrooptic Properties of Organic Thin Film by Attenuated Total Reflection*. New York: Springer Proceeding in Physics.

- Gedde, U.W. 1995. *Polymer Physics*. London: Chapman & Hall.
- Griffiths, D.J. 1999. *Introduction to Electrodynamics*. New Jersey: Prentice Hall.
- Liu, Y., A. Jiang, L. Xiang, J. Gao and D. Huang. 2000. "Nonlinear Optical Chromophores with Good Transparency and High Thermal Stability". *Dyes and Pigments* 45: 189-193.
- Lowe, J.P. & Peterson, K.A. 2006. *Quantum Chemistry (Third Edition)*. New York: Elsevier Academic Press.
- Marino, I-G., R. Raschella, P.P. Lottici, D. Bersani. 2008. "Chromophore Aggregation and Photoinduced Dichroism in Sol-Gel Films". *Journal of Non-Crystalline Solids* 354: 688-692.
- Mattox, D.M. 1998. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. New Jersey: Noyes Publications.
- Meng, X., A. Natanshon, C. Barret and P. Rochon. 1996. "Azo Polymers for Reversible Optical Storage.10. Cooperative Motion of Polar Side Groups in Amorphous Polymers". *Macromolecules* 29: 946-952.
- Natanshon, A., P. Rochon, M.S. Ho and C. Barret. 1995. "Azo Polymers for Reversible Optical Storage.6. Poly[4-[2-(methacryloyloxy)ethyl]azobenzene]". *Macromolecules* 28: 4179-4183.
- Prasad, P.N. & Williams, D.J. 1991. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Priimagi, A., S. Cattaneo, R.A. Ras, S. Valkama, O. Ikkala, and M. Kauranen. 2005. "Polymer-Dye Complexes: A Facile Method for High Doping Level and Aggregation Control of Dye Molecules". *Chem. Mater* 17: 5798-5802.
- Priimagi, A. and M. Kaivola. 2007. "Enhanced Photoinduced Birefringence in Polymer-Dye Complexes: Hydrogen

- Bonding Makes a Difference”. *Applied Physics Letters* 90: 121103.
- Scriven, L.E. 1988. “Physics and Application of Dip Coating and Spin Coating”. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 121: 717-728.
- Taunamang, H., Herman and M.O. Tjia. 2001. “Molecular Orientation in Disperse Red 1 Thin Film Produced by PVD Method”. *Optical Materials* 18: 343-350.
- Taunamang, H., Herman, M.O. Tjia and M. Samoc. 2003. “Electric Field Induced Second Harmonic Generation in Vacuum Evaporated Disperse Red 1 Films”. *Optical Materials* 22: 289-294.
- Taunamang, H., M. Solyga, M.O. Tjia and A. Miniewicz. 2004. “On the Efficient Mixed Amplitude and Phase Grating Recording in Vacuum Deposited Disperse Red 1”. *Thin Solid Films* 461: 316-324.
- Toussaere, E., P. Labbe. 1999. “Linear and Non-linear Gratings in DR1 Side Chain Polymers”. *Optical Materials* 12: 357-362.
- Wenas, D.R., R. Hidayat, H. Taunamang, Herman, R.E. Siregar, M.O. Tjia. 2008. “Structural and spectroscopic study of aggregation effect in DR1 thin films deposited by E-PVD method”. *Proc. ICMNS.* 978: 679-683.
- Xie, H.-O., Z.-H. Liu, X.-D. Huang and J.S. Guo. 2001. “Synthesis and Non-linear Optical Properties of Four Polyurethanes Containing Different Chromophore Groups”. *European Polymer Journal* 37: 497-505.
- Yamakawa, S., T. Kobayashi, T. Kinoshita, K. Sasaki, N. Tanaka and H. Okamoto. 1995. “Frequency Doubling Waveguide on Novel Organic Nonlinear Optical Crystal Substrat”. *Nonlinear Optics* 14: 273-281.



## INDEKS

### A

Absorbansi 82, 90, 91  
ADP 2  
Akseptor elektron 3, 16  
ATR 103, 104, 105, 108, 109, 112

### B

$B_{hkl}$  85  
Boyd 5, 14, 167

### D

Disperse Red 1 2, 167, 169  
Donor elektron 3, 16  
DSC 51, 151

### C

CPS 85

### E

E-PVD 29, 30, 31, 33, 39, 46, 51, 131, 144, 162, 169

### F

FTIR 51, 82, 83, 86, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 157

### G

Gedde 82, 85, 168

**H**

Homogen 4, 20, 21, 22, 23, 26, 29, 33, 34, 39, 46, 47, 48, 49, 131, 144, 146

**I**

Infrared 83, 148, 155, 167

Intensitas 5, 60, 61, 67, 75, 79, 82, 83, 85, 90, 93, 94, 96, 97, 105, 108, 118, 122, 123, 130, 150, 151, 153, 157

IRRAS 83, 84, 86, 155, 156, 157, 158

ITO 48, 131, 132, 135, 140, 144, 145, 159, 162, 164

**J**

Jiang 168

Journal 168, 169

**K**

KDP 2

**L**

Langmuir-Blodgett 22, 23

LUMO 100, 102

**M**

Momen Dipol 2, 3, 4, 6, 9, 11, 12, 14, 16, 17, 33, 46, 52, 53, 54, 56, 57, 82, 83, 125, 160

**N**

NLO 1, 4, 103

**O**

O-H 52, 53, 54, 64, 66, 67, 151

**P**

PVD 23, 24, 28, 29, 30, 31, 159, 160, 162, 168, 169

**Q**

Quantum 117, 167, 168

**R**

Reflektansi 105, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 119, 120, 122, 123, 128, 130

Reflektometer 117, 118, 129, 130, 146, 165

**S**

SHG 1, 2, 16, 17

**T**

TGA 51, 150, 151

THF 21

Transverse Electric 108, 114

Transverse Magnetic 108, 114

**U**

UV-VIS 86, 87, 88, 89, 93, 102, 158, 159, 160, 161, 162

**V**

Visible 86, 92, 159

**W**

Wavenumber 53

**X**

XRD 85, 86, 163, 164

**Y**

Yamakawa 169





## TENTANG PENULIS

**Donny Royke Wenas**, lahir 10 Juni 1963 di Manado, Sulawesi Utara. Menyelesaikan studi S1 di Jurusan Fisika IKIP Manado, tahun 1986. Diangkat menjadi dosen Fisika tahun 1987 di IKIP Manado, kemudian lulus S2 di Jurusan Fisika Universitas Gadjah Mada tahun 1995. Saat ini penulis sedang menyelesaikan Program Doktor di Fakultas Pascasarjana Universitas Padjadjaran, Bandung.

Hingga saat ini penulis bertugas sebagai staf pengajar di Jurusan Fisika FMIPA Universitas Negeri Manado, dan membina mata kuliah Fisika Dasar, Fisika Modern, Fisika Matematika, Fisika Statistik dan Mekanika Kuantum Molekul. Penulis pernah menjabat sebagai Sekretaris Program Studi Fisika tahun 2002 sampai 2004, dan Sekretaris Jurusan Fisika 2005 sampai 2006. Dalam bidang penelitian, penulis aktif melakukan kegiatan penelitian, memperoleh Hibah Pengajaran DUE-Like tahun 2003 dan 2004. Memperoleh Hibah Penelitian DUE-Like tahun 2002 dan 2003, selanjutnya memperoleh Hibah Penelitian Fundamental tahun 2006 dan Hibah Bersaing tahun 2008 dari DP2M DIKTI. Sampai sekarang, penulis aktif melakukan penelitian dalam bidang Fabrikasi Film Tipis untuk aplikasi Divais Fotonik.

Menikah dengan Cyrke Bujung tahun 1989 dan memiliki dua orang putri, Iva dan Ivy. Ia tinggal bersama istri dan keluarga di Manado, Sulawesi Utara.

