

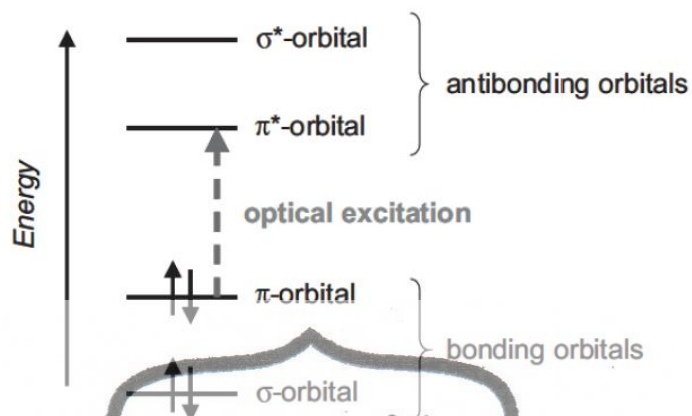
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Material Semikonduktor Organik

Material semikonduktor organik adalah material organik yang memiliki karakteristik semikonduktor dan memiliki struktur utama yaitu atom karbon. Pada semikonduktor organik, masing-masing atom karbon bergabung membentuk suatu rantai utama. Ikatan yang terjadi antara atom-atom karbon pada semikonduktor organik menentukan sifat elektronik semikonduktor organik tersebut. Semikonduktor organik dapat digolongkan menjadi dua yaitu semikonduktor organik jenuh yang mana keempat elektron valensi pada tiap atom karbon digunakan untuk membentuk ikatan kovalen dengan atom lain, sedangkan semikonduktor organik tidak jenuh masih mempunyai elektron bebas pada atom-atom karbonnya sehingga menimbulkan sifat konduktif bahan. Keberadaan orbital molekular yang tumpang tindih antara setiap elektron valensi yang terikat pada rantai atom karbon merupakan penyebab utama munculnya sifat semikonduktor pada bahan organik.

Molekul-molekul dalam bahan organik berinteraksi melalui interaksi Van der Waals yang lemah, sehingga mengakibatkan pita valensi dan pita konduksi terbentuk pada setiap molekul (Ishii dkk., 1999). Bagian teratas dari keadaan yang ditempati oleh elektron pada pita valensi disebut *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO), sedangkan bagian terbawah dari keadaan yang tidak ditempati elektron pada pita disebut dengan *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO), atau dapat juga dikatakan bahwa HOMO merupakan analog bagi pita valensi dalam kajian semikonduktor berbasis bahan organik, sedangkan LUMO merupakan analog bagi pita konduksi (Triyana dkk, 2004). Karakteristik semikonduksi bahan organik hadir jika molekul-molekulnya terdelokalisasi di HOMO dan LUMO sebagai orbital π dan π^* seperti yang digambarkan pada Gambar 2.1 (Kohler & Bassler, 2009).



Gambar 2.1. Level eksitasi terendah antara ikatan orbit π dan anti ikatan π^* (Kohler & Bassler, 2009)

Sifat ikatan dalam semikonduktor organik berbeda dengan sifat ikatan pada semikonduktor anorganik seperti halnya dalam sifat mekanik dan termodinamik. Pada semikonduktor organik, kristal molekularnya merupakan padatan dengan ikatan van der Waals yang menyiratkan bahwa ikatan intermolekular lebih lemah dibanding ikatan kovalen pada semikonduktor konvensional seperti Si atau GaAs. Akibatnya terlihat dari sifat mekanik dan termodinamik semikonduktor organik dimana tingkat kekerasan berkurang atau titik leleh yang rendah, yang juga mempunyai dampak bagi sifat optik dan transport pembawa muatan (Brutting, 2005).

Transport pembawa muatan pada bahan organik berlangsung melalui proses lompatan molekul dari satu molekul ke molekul lainnya. Molekul yang terlokalisasi ini memiliki potensi untuk saling bertumbukan, berhamburan dan delay yang berkontribusi terhadap nilai mobilitas material organik yang rendah, secara khas nilainya berkisar antara $10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ hingga $10 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ (Wallace, 2009). Mobilitas pembawa muatan merupakan parameter yang penting dalam menentukan performa devais elektronik baik itu pada semikonduktor organik maupun semikonduktor inorganik. Mobilitas pada bahasan ini yaitu suatu indikasi tentang kemampuan suatu material atau medium untuk mengalirkan muatan pembawa baik berupa hole atau elektron. Namun faktanya nilai mobilitas elektron

maupun *hole* untuk lapisan tipis semikonduktor organik yang sudah diketahui saat ini memang sedikit lebih rendah dibanding semikonduktor inorganik (Kwok, 2003).

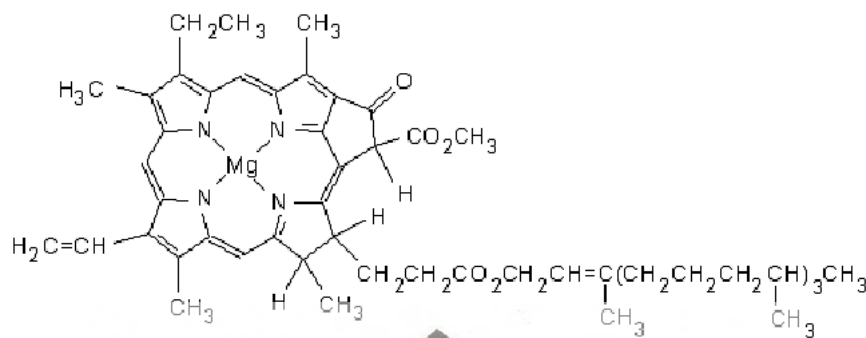
2.2. Mikroalga *Spirulina* sp.

Mikroalga *Spirulina* sp. ialah makhluk hidup autotrof berwarna kehijauan dan kebiruan dengan sel berkolom membentuk filamen terpilin menyerupai spiral sehingga biasa disebut juga alga biru hijau berfilamen (Hariyati, 2008).

Spirulina termasuk dalam golongan bakteri fotosintetik aksigenik yang meliputi kelompok *Cynobacteria* dan *Prochlorales*. Diameter *Spirulina* berkisar antara 3-12 μm dan dapat dikumpulkan dengan filtrasi maupun dengan pemisahan lain (Ali & Saleh, 2012). *Spirulina* dapat menghasilkan banyak senyawa bioaktif yang bernilai tinggi. Spesies mikroalga ini kaya akan kandungan protein, asam lemak esensial seperti γ -Linoleic Acid, vitamin, mineral serta pigmen baik β -karoten dan klorofil a maupun fikosianin (Spolaore *et al.*, 2006).

Spirulina merupakan alga biru-hijau dengan efisiensi fotosintetik yang bagus, sehingga dapat digunakan sebagai sel surya organik. Berdasarkan penelitian Supriyanto (2011), telah dilakukan metode isolasi pada klorofil alam dari berbagai bahan seperti daun mengkudu, daun singkong, daun bayam, mikroalga *Klorella*, dan mikroalga *Spirulina* dengan menggunakan teknik ekstraksi dan kromatografi. Hasilnya didapatkan bahwa mikroalga *Spirulina* mempunyai kandungan klorofil yang lebih baik dan relatif mudah untuk diisolasi.

Klorofil merupakan molekul organik yang memiliki inti berupa makrosiklik *tetrapyrrole* (Gong, 2002). Klorofil merupakan salah satu senyawa bioaktif penting yang dapat diekstraksi dari biomassa mikroalgae seperti halnya pada *Spirulina*. Klorofil memiliki empat cincin *pyrrole* yang saling terhubung satu sama lain dengan pola siklik yang melewati *meso-carbon bridges* (El-Nahass, 2014). Salah satu sifat yang menjadikan klorofil menarik adalah kemudahannya dalam penggabungan logam dengan cincin klorofil sehingga membentuk metaloklorofil, beberapa logam yang digunakan antara lain adalah Zn dan Mg (Huang, 2000).



Gambar 2.2. Struktur inti klorofil dan gugus fungsionalnya (Shakhashiri, 2010)

Klorofil a dan b merupakan dua tipe utama klorofil. Dalam klorofil b, kelompok *methyl* pada cincin II klorofil a diganti kelompok *formyl*. Perbedaan inilah yang membuat pigmen biru/hijau memiliki absorbansi maksimum yang berkisar antara 660 hingga 665 nm (Hosikian *et al.*, 2010).

2.3. Perhitungan Ketebalan Menggunakan Persamaan *Swanepoel*

Terdapat berbagai cara untuk mengukur nilai ketebalan pada lapisan tipis, salah satunya yaitu dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Dengan perkembangan zaman yang semakin cepat, kini telah ditemukan cara untuk mengetahui ketebalan lapisan tipis menggunakan metode-metode tertentu. Seperti halnya metode *Abeles*, *Swanepoel*, *Kramers-Kronig*, *Ellipsometer*, dan metode lainnya yang mana kelebihan dan keakuratan masing-masing metode ini telah dievaluasi (Salwan, 2008).

Pada penelitian ini, metode *envelope* dengan menggunakan Persamaan *Swanepoel* digunakan untuk memperkirakan ketebalan lapis tipis klorofil karena memiliki tingkat akurasi yang baik dan lebih sederhana dalam pengerjaannya. Metode ini menggunakan data transmitansi untuk mengetahui nilai transmitansi maksimum (T_{max}), transmitansi minimum (T_{min}), panjang gelombang puncak 1 (λ_1) dan panjang gelombang puncak 2 (λ_2) dari suatu lapis tipis guna menghitung nilai variabel N dan nilai indeks bias lapis tipis (n_f) yang dimiliki lapisan tersebut. Setelah nilai n_f diketahui, maka prakiraan nilai ketebalan lapis tipis pun bisa dilakukan.

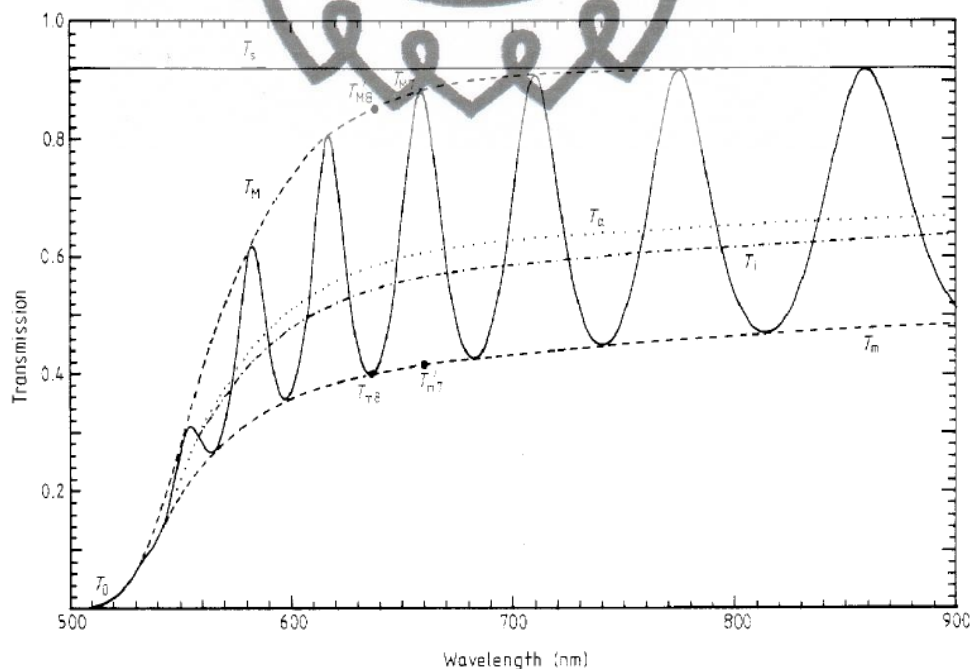
Berdasarkan spektrum transmisi optik di daerah panjang gelombang *Infra Red* (IR), T_{max} dan T_{min} pada berbagai panjang gelombang dapat diketahui dari garis *envelope* yang menghubungkan masing-masing puncak gelombang. Adapun untuk menentukan nilai n_f , sebelumnya dibutuhkan nilai variabel N yang dapat diketahui menggunakan Persamaan 2.2.

$$n_f = (N + (N^2 - n_s^2)^{1/2})^{1/2} \quad (2.1)$$

$$N = \frac{2.n_s(T_{max} - T_{min})}{T_{max} \cdot T_{min}} + \frac{(n_s^2 + 1)}{2} \quad (2.2)$$

Untuk menentukan ketebalan lapis tipis dengan menggunakan Persamaan *Swanepoel*, dibutuhkan nilai indeks bias lapis tipis untuk dua puncak gelombang yang bersebelahan (maksimum atau minimum). Jika n_1 dan n_2 adalah indeks bias lapis tipis di dua puncak gelombang yaitu pada λ_1 dan λ_2 . Maka mengikuti hal tersebut, ketebalan lapisan dapat diketahui menggunakan Persamaan 2.3.

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1)} \quad (2.3)$$



Gambar 2.3. Pemodelan *envelope* dalam perhitungan ketebalan lapisan menggunakan Persamaan *Swanepoel* (Swanepoel, 1983)

commit to user

2.4. Transport Pembawa Muatan

Karakterisasi transport muatan pada semikonduktor organik merupakan hal yang sangat penting (Jingyao, 2010). Hal ini dikarenakan transport muatan dari organik semikonduktor merupakan salah satu kunci yang berdampak pada performa piranti elektronik dan optoelektronik.

Umumnya semikonduktor organik mempunyai struktur molekular yang lebih menunjukkan ikatan ganda dan tunggal bolak-balik yang meningkat terhadap orbital π yang tumpang tindih. Sifat optoelektronik dari material ini tidak hanya diatur oleh struktur molekular saja, terdapat juga interaksi intermolekular yang turut berpartisipasi dalam sifat optoelektronik. Kenaikan transport muatan listrik pada material ini merupakan konsekuensi langsung dari delokalisasi elektron π (Kokil *et al.*, 2012).

Untuk material semikonduktor, konduktivitas listrik tinggi dapat dicapai dengan adanya tingkat ketidakmurnian yang tinggi, yang tentunya juga berhubungan dengan densitas pembawa muatan yang tinggi (Kokil *et al.*, 2012).

Jika rapat muatan ρ bergerak pada kecepatan hanyut (*drift velocity*) rata-rata v_d yang diakibatkan oleh medan listrik eksternal, maka rapat arus hanyut didapatkan sebesar:

$$J_{arf} = \rho v_d \quad (2.4)$$

Dengan rapat arus (J) dalam satuan A/m^2 .

Persamaan gerak *hole* bermuatan positif dengan adanya medan listrik adalah:

$$\vec{F} = m_p^* a = e\vec{E} \quad (2.5)$$

Dengan e merupakan besarnya muatan elektron, a adalah percepatan, E adalah medan listrik dan m_p^* menunjukkan besar massa efektif *hole*. Jika medan listrik konstan, maka kecepatan meningkat secara linear terhadap waktu. Bagaimanapun partikel bermuatan dalam semikonduktor dilibatkan dalam dua tumbukan, yaitu dengan atom tak murni yang terionisasi dan dengan atom kisi ter vibrasi secara termal, yang mana tumbukan atau peristiwa hamburan inilah yang mengubah karakteristik kecepatan partikel.

Saat pembawa muatan menumbuk atom kristal, maka pembawa muatan akan kehilangan energi. Pembawa muatan akan mulai lagi untuk mempercepat dan memperoleh energi sampai terlibatkan dalam proses hamburan barikutnya dan hal ini berlangsung berulang. Sepanjang proses tersebut, pembawa muatan akan memperoleh kecepatan hanyut rata-rata sebesar:

$$v = \mu \vec{E} \quad (2.6)$$

Dengan μ dinamakan mobilitas (Neamen, 2003).

$$J_{p|drf} = (ep)v_{dp} = e\mu_p p \vec{E} \quad (2.7)$$

Dengan p merupakan populasi *hole* dan $J_{p|drf}$ menunjukkan rapat arus hanyut pada *hole* yang searah dengan medan listrik yang diberikan.

Sementara untuk elektron adalah:

$$J_{n|drf} = \rho v_{dn} = (-en)v_{dn} = -e\mu_n n \vec{E} \quad (2.8)$$

Dengan $J_{n|drf}$ merupakan rapat arus hanyut untuk elektron; v_{dn} menunjukkan kecepatan hanyut rata-rata elektron dan n merupakan populasi elektron.

Lapisan tipis klorofil hasil isolasi *Spirulina* dideposisi menggunakan metode *spin coating* dikarakterisasi mobilitas pembawa muatannya dengan metode *I-V* meter. Lapisan tipis klorofil yang akan dikarakterisasi, diletakkan pada probe yang telah tersedia. Kemudian probe tersebut disambungkan pada *I-V* meter. Pada sampel yang dikarakterisasi tersebut diberikan sumber tegangan, sehingga akan muncul arus. Selain diberikan tegangan, pada sampel yang dikarakterisasi juga diberikan pengaruh medan magnet.

Hasil pengukuran *I-V* meter tersebut dapat digunakan untuk menentukan mobilitas pembawa muatan pada lapisan tipis klorofil hasil isolasi *Spirulina* yaitu:

$$J = e \cdot \mu \cdot n \cdot \vec{E} \quad (2.9)$$

Dimana,

$$J = \frac{I}{A} \text{ atau } E = \frac{V}{r}$$

Sehingga, Persamaan 2.9 menjadi :

commit to user

$$\frac{I}{A} = e.n.\mu.\frac{V}{r} \quad (2.10)$$

$$I = e.n.\mu.\frac{A}{r}.V \quad (2.11)$$

Berdasarkan Persamaan 2.11, dapat diperoleh mobilitas pembawa muatan melalui metode persamaan regresi linear yaitu $y = mx$. Sehingga akan diperoleh gradien dari masing-masing lapisan tipis klorofil hasil isolasi *Spirulina*. Pada persamaan 2.11, variabel y menunjukkan nilai dari besarnya arus, sedangkan x adalah besarnya tegangan yang diberikan, dan m adalah gradient grafik. Dimana besarnya gradient grafik adalah

$$m = e.n.\mu.\frac{A}{r} \quad (2.12)$$

$$m = e.n.\mu.\frac{(r.d)}{r} \quad (2.13)$$

$$\mu.n = \frac{m.r}{e.(r.d)} \quad (2.14)$$

$$\mu.n = \frac{(m)}{e.d} \quad (2.15)$$

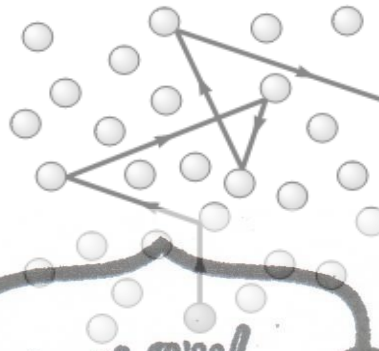
Dari Persamaan 2.15, maka dapat diketahui besarnya mobilitas pembawa muatan grup dari lapisan tipis klorofil hasil isolasi *Spirulina*.

2.5. Faktor yang Mempengaruhi Mobilitas Muatan

Transport muatan yang efisien mensyaratkan bahwa muatan harus mampu untuk bergerak dari satu molekul ke molekul lain atau tidak terperangkap (*trap*). Menurut Coropceanu *et al.* (2007) mobilitas pembawa muatan dipengaruhi oleh banyak faktor, diantaranya yaitu *molecular packing, disorder*, adanya impuritas, suhu, medan listrik, densitas pembawa muatan, ukuran atau berat molekul dan tekanan.

Seberapa cepat pembawa muatan bergerak juga salah satunya diakibatkan pembawa muatan yang saling bertumbukan satu sama lain. Antara tumbukan tersebut pembawa muatan bergerak dengan kecepatan konstan sepanjang garis lurus. Rata-rata jarak antar tumbukan dinamakan dengan *mean free path* (Serway &

Jawett, 2004). Lintasan pembawa muatan yang random ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Pembawa muatan yang berpindah-pindah dan mengalami tumbukan dengan pembawa muatan lain pada keadaan random dengan mengacu pada proses *random-walk* (Serway & Jawett, 2004)

2.6. Magnetokonduktansi

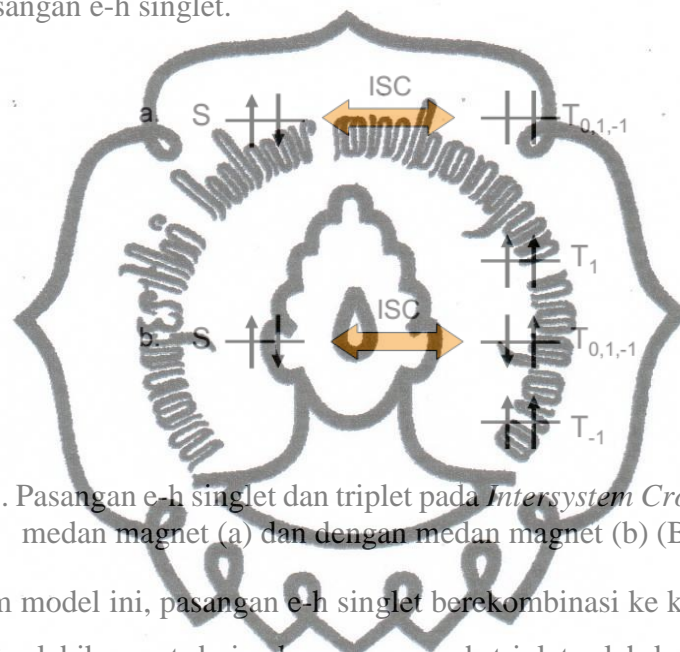
Magnetokonduktansi merupakan suatu efek perubahan arus saat medan magnetik eksternal diberikan pada piranti organik yang tidak mengandung material magnetik (Bloom *et al.*, 2010). Magnetokonduktansi dengan arus yang sensitif terhadap medan magnet umumnya berhubungan dengan pasangan dari partikel yang membawa spin. Sebagai contoh, model yang serupa dapat menggabungkan mekanisme *spin-blocking* antara polaron dengan muatan yang sama atau rekombinasi yang bergantung dari *spin* yang berasal dari *hole* dan elektron (Cox *et al.*, 2014).

Efek magnetokonduktansi ini dapat terjadi pada suhu ruang dan medan karakteristik yang diperlukan untuk mengamati efek ini adalah pada kisaran mT (Bloom *et al.*, 2010). Berdasarkan penelitian Bloom *et al* (2010), besar nilai magnetokonduktansi dapat dinyatakan dengan:

$$MC(H) = \frac{I_H - I_0}{I_0} \quad (2.16)$$

Dimana $MC(H)$ merupakan magnetokonduktansi dalam satuan persen (%), sedangkan $I_{(0)}$ dan I_H merupakan arus yang diperoleh sebelum dan sesudah diberi medan magnet dimana masing-masing dalam satuan ampere (A). Nilai +MC diperoleh dengan kenaikan arus, sementara -MC diperoleh dari arus yang kecil.

Terdapat beberapa mekanisme yang dapat menjelaskan fenomena magnetokonduktansi, diantaranya yaitu mekanisme eksiton, mekanisme bipolaron dan mekanisme pasangan elektron-hole (e-h). Khusus pada mekanisme pasangan e-h, elektron dan *hole* berada dalam keadaan yang cukup jauh sehingga interaksi dapat diabaikan. Namun efek sampingnya, pasangan e-h triplet dan singlet dihasilkan, begitu juga semua keadaan tingkat triplet (T_{-1}, T_0, T_{+1}) dapat diubah satu sama lain menjadi pasangan e-h singlet.



Gambar 2.5. Pasangan e-h singlet dan triplet pada *Intersystem Crossing* (ISC) tanpa medan magnet (a) dan dengan medan magnet (b) (Bloom, 2010)

Dalam model ini, pasangan e-h singlet berekombinasi ke keadaan dasar atau *ground state* lebih cepat daripada pasangan e-h triplet, oleh karena itu sejumlah eksiton triplet menjadi berlebih dan *intersystem crossing* yang muncul pada pasangan e-h triplet akan diubah ke pasangan e-h singlet. Dengan demikian *intersystem crossing* secara efektif dapat menaikkan rekombinasi karena pasangan e-h singlet berekombinasi lebih cepat. Dengan pemberian medan magnetik eksternal, keadaan pasangan e-h T_{-1} dan T_{+1} menjadi pecah atau *split* sebagaimana mereka tidak menghasilkan pasangan e-h singlet. Oleh karena itu hanya pasangan e-h T_0 saja yang dapat berekombinasi lebih cepat dengan mengubah pasangan e-h singlet melalui medan *hyperfine*. Rekombinasi yang sedikit akan menyebabkan pemisahan atau disosiasi yang lebih sehingga arus yang dihasilkan juga lebih banyak.