

KARAKTERISASI LAPISAN TIPIS SPIRO-TPD SERTA STUDI DINAMIKA PEMBAWA MUATAN DALAM LAPISAN TIPIS CAMPURAN SPIRO-TPD:PCBM

EUIS SITI NURAZIZAH^{1,*}, ANNISA APRILIA¹, CUKUP MULYANA¹, TUTI SUSILAWATI¹, LUSI SAFRIANI¹

Departemen Fisika,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363,
Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

Abstrak. Material organik terkonjugasi spiro merupakan material organik yang dapat digunakan sebagai lapisan *transport hole* pada divais sel surya organik. Dalam penelitian ini dilakukan kajian untuk mengetahui gugus fungsi, daerah absorbansi dan lebar celah energi serta dinamika pembawa muatan pada *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-bis(phenyl)-9,9-spirobifluorene (spiro-TPD). Hasil pengukuran FTIR menunjukkan bahwa puncak-puncak intensitas gugus fungsi dari senyawa spiro-TPD terbentuk atas ikatan molekul C-H aromatik, C=C aromatik, C-C alifatik, C-N amida, 1,2,4-trisubstituted benzene, dan monosubstituted benzene. Hasil pengukuran spektroskopi UV-Vis menunjukkan bahwa spiro-TPD memiliki daerah absorbansi pada rentang panjang gelombang 350–415 nm. Sedangkan hasil pengukuran spektroskopi fluoresensi menghasilkan lebar celah energi spiro-TPD sebesar 2,93 eV. Dinamika pembawa muatan pada spiro-TPD dilakukan dengan pengukuran energi aktivasi melalui spektroskopi *Photoinduced Infrared Absorption (PIA)* dengan sampel berupa lapisan tipis campuran spiro-TPD:PCBM. Hasil pengukuran PIA pada suhu 78 K menghasilkan nilai energi aktivasi spiro-TPD sebesar 123 meV. Polaron yang terbentuk pada spiro-TPD berada pada bilangan gelombang 1263 cm⁻¹ dengan intensitas absorpsi polaron yang teramati sangat rendah.

Kata Kunci : material organik, Spiro-TPD, lapisan *transport hole*, sel surya organik, *Photoinduced Infrared Absorption (PIA)*

Abstract. Recently, spiro conjugated organic material can be used as a hole transport layer in organic solar cell devices. In this study, we investigate functional group, absorbance region, energy gap and dynamics of charge carriers in a thin film of *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-bis(phenyl)-9,9-spirobifluorene (spiro-TPD). We found that peaks arise from FTIR spectra for spiro-TPD related to molecular bonding C-H aromatic, C=C aromatic, C-C aliphatic, C-N amide, 1,2,4-trisubstituted benzene, and monosubstituted benzene. Absorption spectra showed that spiro-TPD has absorbance region at wavelength 350 – 415 nm. From emission spectra it was found that spiro-TPD has bandgap 2.93 eV. While from Photoinduced Infrared Absorption (PIA) spectroscopy measurement showed that the energy activation of spiro-TPD is 123 meV at temperature 78 K determines dynamics of charge carriers in spiro-TPD with a sample in a thin film of spiro-TPD:PCBM composite. Polaron is identified at 1263 cm⁻¹ with the intensity of the observed polaron absorption is very low.

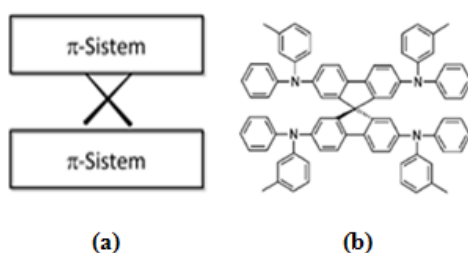
Keyword: organic material, spiro-TPD, hole transport layer, organic solar cell, Photoinduced Infrared Absorption (PIA)

1. Pendahuluan

Penelitian mengenai material organik menarik perhatian karena material organik digunakan sebagai lapisan aktif pada divais optoelektronik, seperti *Organic Light Emitting Diode (OLED)* [1-4], *organic field-effect transistor*, dan *organic solar cell* [1-3]. Beberapa keuntungan menggunakan material organik dalam divais optoelektronik, di antaranya biaya fabrikasi yang murah, proses sintesis yang mudah dan dapat menghasilkan divais yang fleksibel [1-3]. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, sel surya organik telah diuji memiliki efisiensi daya konversi (*power conversion efficiencies-PECs*) mencapai 8% [5]. Hal itu menunjukkan bahwa sel surya organik masih memiliki efisiensi yang sangat rendah. Oleh karena itu, dibutuhkan material organik yang memiliki stabilitas yang tinggi dan mobilitas elektron yang baik untuk meningkatkan efisiensi sel surya organik.

*email : e.sitinurazizah27@gmail.com

Material spiro merupakan salah satu material organik yang dapat digunakan sebagai lapisan aktif pembawa muatan hole pada sel surya organik. Material spiro adalah gabungan dua atau lebih molekul yang memiliki sistem- π dengan fungsi yang sama atau pun berbeda yang dihubungkan melalui hibridisasi atom sp^3 seperti diperlihatkan dalam Gambar 1a. Konsep ini dapat meningkatkan stabilitas dari material dengan massa molar rendah tetapi tetap memiliki sifat elektronik yang baik [1-3]. Salah satu material spiro adalah *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-bis(phenyl)-9,9-spirobifluorene (*spiro-TPD*) dengan struktur molekul seperti diperlihatkan dalam Gambar 1b.



Gambar 1 (a) Struktur umum molekul spiro¹, dan (b) Struktur molekul spiro-TPD¹

Dalam artikel ini dibahas mengenai karakterisasi lapisan tipis spiro-TPD yang meliputi gugus fungsi, daerah absorbansi dan lebar celah energi serta dinamika pembawa muatan pada molekul spiro-TPD.

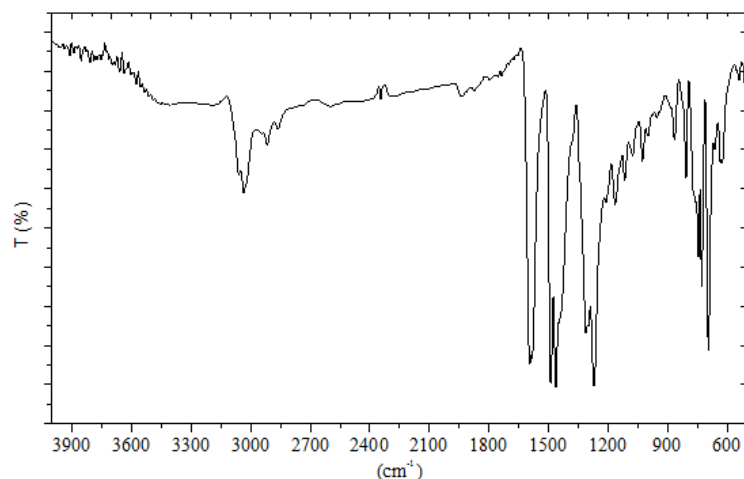
2. Metode Penelitian

Material spiro-TPD yang digunakan produksi dari LUMTEC dengan nomor seri LT-E 105 dalam bentuk serbuk berwarna kuning muda. Gugus fungsi pada molekul spiro-TPD dapat diketahui dengan melakukan pengukuran menggunakan spektrometer FTIR *Perkin Elmer* dengan sampel dalam bentuk serbuk atau padatan. Pengukuran absorbansi dilakukan menggunakan spektrometer *UV-Vis T70+ PG Instrument Ltd* dan pengukuran emisi menggunakan spektrometer *Flouresence Ocean Optic USB4000-FL*. Karakterisasi ini dilakukan untuk mengetahui daerah absorbansi dan lebar celah energi spiro-TPD dengan sampel dalam bentuk lapisan tipis (*thin film*) dalam pelarut *Chlorobenzene (Merck)* dan *Di-chloromethane (Merck)*. Lapisan tipis spiro-TPD dibuat di atas substrat kaca berukuran 2,5 cm x 1,25 cm menggunakan teknik *spin-coating* dengan tiga variasi konsentrasi, yaitu 0,6%, 1,1% dan 1,3%. Untuk mengetahui dinamika pembawa muatan pada spiro-TPD dilakukan pengukuran energi aktivasi menggunakan spektrometer *Photoinduced Infrared Absorption (PIA) FTS7000 Series*, dengan sampel dalam bentuk lapisan tipis campuran (*blend*) spiro-TPD:PCBM dengan konsentrasi 5% dalam pelarut *chlorobenzene*. Komposisi campuran spiro-TPD:PCBM adalah 1:1. Lapisan tipis tersebut dibuat dengan metode *spin-coating* di atas substrat BaF_2 berdiameter 1 cm.

3. Hasil dan Pembahasan

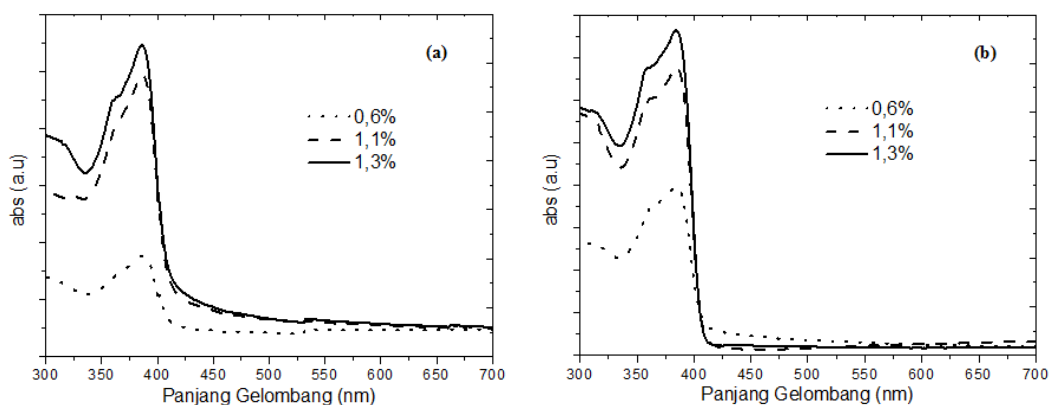
Gambar 2 menunjukkan spektrum pengukuran FTIR yang menunjukkan puncak intensitas gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa spiro-TPD. Ikatan molekul yang terjadi pada senyawa spiro-TPD terletak pada bilangan gelombang 3034,8 cm^{-1} untuk gugus C-H aromatik, 1594,9 cm^{-1} untuk

gugus C=C aromatik, $1489,7\text{ cm}^{-1}$ dan $1464,4\text{ cm}^{-1}$ untuk gugus C–C alifatik, $1271,9\text{ cm}^{-1}$ untuk gugus C–N amida, $808,6\text{ cm}^{-1}$ untuk gugus 1,2,4-*trisubstituted benzene* serta $746,4\text{ cm}^{-1}$, $729,2\text{ cm}^{-1}$, dan $695,3\text{ cm}^{-1}$ untuk gugus *monosubstituted benzene*.



Gambar 2. Spektrum FTIR spiro-TPD

Spektrum FTIR memberikan informasi bahwa material spiro-TPD yang digunakan dalam penelitian memiliki struktur molekul yang sama seperti yang diperlihatkan pada Gambar 1b. Spiro-TPD tersusun atas senyawa *benzene* dengan adanya ikatan molekul C–H aromatik dan C=C aromatik serta turunan *benzene* berupa gugus 1,2,4-*trisubstituted benzene* pada daerah hibridisasi, yaitu daerah dimana terdapat empat senyawa *benzene* sebagai pusat serta gugus *monosubstituted benzene*, dimana ada satu atom H pada gugus *benzene* yang digantikan oleh atom N membentuk ikatan C–N.

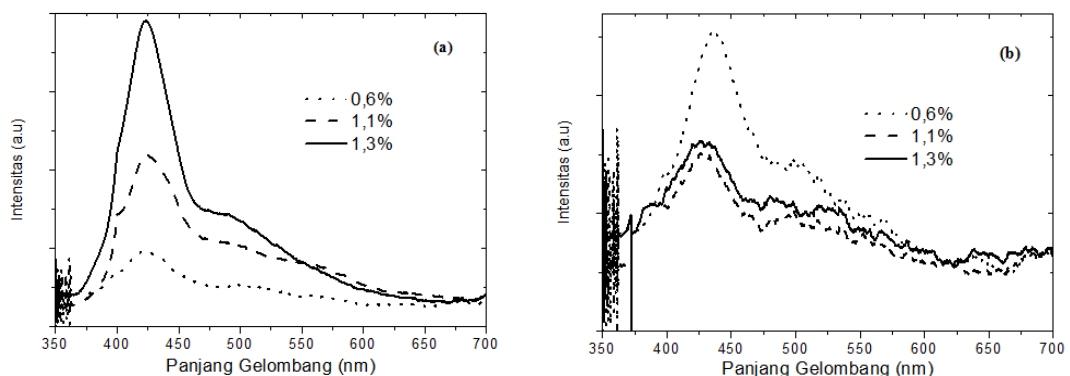


Gambar 3. Spektrum absorbansi lapisan tipis spiro-TPD dalam pelarut (a) *chlorobenzene*, dan (b) *di-chloromethane* dengan tiga variasi konsentrasi yang berbeda.

Gambar 3 menunjukkan hasil pengukuran absorbansi lapisan tipis spiro-TPD dengan tiga variasi konsentrasi. Dalam pelarut dan konsentrasi yang berbeda, daerah absorbansi lapisan tipis spiro-TPD berada pada rentang panjang gelombang 350–415 nm. Hasil pengukuran spektroskopi UV-Vis memberikan informasi bahwa spiro-TPD menyerap energi cahaya pada daerah ultraviolet

(UV). Berdasarkan referensi 1, spiro-TPD memiliki bentuk material spiro *arylamines* dan hampir semua material spiro *arylamines* memiliki daerah penyerapan (*absorption*) pada daerah ultraviolet.

Hasil pengukuran emisi lapisan tipis spiro-TPD seperti diperlihatkan pada Gambar 4 memberikan informasi mengenai lebar celah energi (E_g) spiro-TPD. Dalam pelarut dan konsentrasi yang berbeda, puncak emisi spiro-TPD berada pada $\lambda = 423$ nm untuk pelarut *chlorobenzene* dan $\lambda = 431$ nm untuk pelarut *di-chloromethane*. Puncak emisi berkorelasi dengan lebar celah energi atau *bandgap* spiro-TPD. Pelarut *chlorobenzene* menunjukkan lebar celah energi sebesar 2,93 eV, sedangkan pelarut *di-chloromethane* menunjukkan lebar celah energi sebesar 2,88 eV.



Gambar 4 Spektrum emisi lapisan tipis spiro-TPD dalam pelarut (a) *chlorobenzene*, dan (b) *di-chloromethane* dengan tiga variasi konsentrasi yang berbeda.

Spiro-TPD memiliki level energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) pada -4,97 eV dan level energi LUMO (*Lower Unoccupied molecular Orbital*) pada -2,01 eV [1]. Jika dihitung menggunakan persamaan $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, maka lebar celah energi spiro-TPD sebesar 2,96 eV. Berdasarkan hasil penelitian, lapisan tipis spiro-TPD dalam pelarut *chlorobenzene* menunjukkan hasil yang sama dengan level energi HOMO dan LUMO pada spiro-TPD.

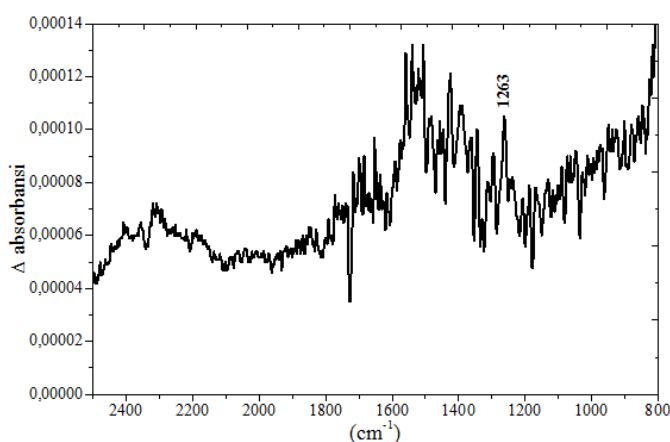
Photoinduced Infrared Absorption (PIA) pada lapisan tipis campuran dua material yang berbeda fungsi dilakukan pada spektrometer FTIR yang dilengkapi dengan detektor MCT menggunakan metode perbedaan spektrum FTIR pada rentang suhu dari 78 K–300 K [6]. Dalam penelitian ini, pengukuran PIA dilakukan pada lapisan tipis campuran spiro-TPD:PCBM, dimana spiro-TPD berfungsi sebagai *hole transport layer (p-type material)* [1,7] dan PCBM berfungsi sebagai *electron transport layer (n-type material)* [5,8,9]. Pengukuran ini dilakukan untuk mengidentifikasi polaron yang terbentuk pada kedua material. Polaron adalah muatan yang terpisah setelah terjadinya eksiton, yaitu pasangan hole-elektron ketika terjadi penyerapan energi foton oleh lapisan material aktif pada sel surya organik [10]. Eksiton berubah menjadi polaron positif dan polaron negatif. Dalam kasus ini, polaron positif dihasilkan oleh spiro-TPD dan polaron negatif dihasilkan oleh PCBM.

Photoinduced Infrared Absorption (PIA) digunakan untuk menghasilkan muatan positif (polaron positif) [6]. Pengukuran PIA pada spiro-TPD berhasil dilakukan hanya pada suhu 78 K dengan menghasilkan polaron pada bilangan gelombang 1263 cm^{-1} . Hasil pengukuran diperlihatkan pada Gambar 5. Perubahan nilai absorbansi yang teramati pada spiro-TPD terlalu rendah sehingga pengukuran tidak dilanjutkan pada suhu lainnya. Hubungan antara perubahan nilai absorbansi dan

suhu mempengaruhi nilai energi aktivasi, yaitu energi yang dibutuhkan untuk membentuk polaron sesuai dengan persamaan :

$$\ln \frac{1}{A^2} = - \frac{\Delta E}{K_B T} + C' \dots\dots\dots (1)$$

dimana A adalah pita absorpsi polaron positif, K_B adalah konstanta Boltzman, T adalah suhu, ΔE adalah energi aktivasi, dan C' adalah konstanta. Berdasarkan persamaan di atas, energi aktivasi dari proses rekombinasi muatan diperoleh dari gradien garis lurus dari $1/A^2$ yang diplotkan terhadap $1/T$ dengan nilai suhu yang dependen. Namun, pada kasus ini energi aktivasi spiro-TPD dihitung hanya pada suhu 78 K, yaitu sebesar 123 meV. Meskipun demikian, hal ini belum mampu untuk merepresentasikan dinamika pembawa muatan pada spiro-TPD.



Gambar 5. Spektrum PIA lapisan tipis campuran (*blend*) spiro-TPD:PCBM 5% pada suhu 78 K

4. Kesimpulan

Pengukuran FTIR menghasilkan data berupa nilai bilangan gelombang yang mempresentasikan gugus fungsi pada senyawa spiro-TPD, yaitu $3034,8 \text{ cm}^{-1}$ untuk gugus C–H aromatik, $1594,9 \text{ cm}^{-1}$ untuk gugus C=C aromatik, $1489,7 \text{ cm}^{-1}$ dan $1464,4 \text{ cm}^{-1}$ untuk gugus C–C alifatik, $1271,9 \text{ cm}^{-1}$ untuk gugus C–N amida, $808,6 \text{ cm}^{-1}$ untuk gugus 1,2,4-*trisubstituted benzene* serta $746,4 \text{ cm}^{-1}$, $729,2 \text{ cm}^{-1}$, dan $695,3 \text{ cm}^{-1}$ untuk gugus *monosubstituted benzene*. Daerah absorpsi spiro-TPD berada pada rentang panjang gelombang 350–415 nm dan lebar celah energinya sebesar 2,93 eV. Dinamika pembawa muatan pada spiro-TPD belum dapat diidentifikasi karena *Photoinduced Infrared Absorption (PIA)* dilakukan hanya pada suhu 78 K dengan energi aktivasi sebesar 123 meV. Karakterisasi yang telah dilakukan pada lapisan tipis spiro-TPD dapat digunakan untuk aplikasi divais sel surya organik.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Laboratorium Kimia Organik, Departemen Kimia, Universitas Padjadjaran yang telah membantu dalam pengukuran spektroskopi FTIR. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Bapak Y. Furukawa (Waseda University, Jepang) yang telah memberikan kesempatan kami untuk menggunakan fasilitas laboratorium dalam pengukuran spektroskopi *Photoinduced Infrared Absorption (PIA)*.

Daftar Pustaka

1. Tobat P. I. Saragi, Till Spehr, Achim Siebert, Thomas Fuhrmann-Lieker, and Josef Salbeck, “*Spiro Compounds for Organic Optoelectronics*”, Chem. Rev. 2007, 107, 1011-1065, University of Kassel, Heinrich-Plett-Strasse 40, D-34109 Kassel, Germany.
2. T. P. I. Saragi, R. Pudzich, T. Fuhrmann, and J. Salbeck, “*Organic phototransistor based on intramolecular charge transfer in a bifunctional spiro compound*,” Appl. Phys. Lett. 84 (2004) p. 2334–2336.
3. B. Mahns, F. Roth, M. Grobosch, S. Lindner, M. Knupfer, T. P. I. Saragi, T. Reichert, J. Salbeck, and T. Hahn, “*Electronic properties of spiro compounds for organic electronics.*,” J. Chem. Phys. 136 (2012) p. 124702.
4. Ritu Srivastava, Omwati Rana, Razi Ahmad, C.K.Suman, M.Zulfequar, M.Husain and M.N.Kamalasanan, “*Improved Performance of Organic LEDs with Modified Metal-Organic Interface*”, Materials Science and Engineering 73 (2015) 012046
5. Jianhui Hou and Xia Guo (2013), *Active Layer Materials for Organic Solar Cells*, Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China.
6. Y. Furukawa, K. Seto, K. Nakajima, Y. Itoha, J. Eguchi, T. Sugiyama, H. Fujimura, “*Infrared and Raman spectroscopy of organic thin films used for electronic devices*”, Vibrational Spectroscopy 60 (2012) 5–9
7. Osedach, Timothy. 2012. *Colloidal Quantum Dots and Jagggregating Cyanine Dyes for Infrared Photodetection*. Doctoral dissertation, Harvard University.
8. Vishal Shrotriya, Jianyong Ouyang, Ricky J. Tseng, Gang Li, Yang Yang, “*Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films*”, Chemical Physics Letters 411 (2005) 138–143
9. Yang (Michael) Yang, Wei Chen, Letian Dou, Wei-Hsuan Chang, Hsin-Sheng Duan, Brion Bob, Gang Li and Yang Yang, “*High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells*”, 10.1038/NPHOTON.2015.9
10. Carsten Deibel1, Vladimir Dyakonov,” *Polymer–Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*”, Rep. Prog. Phys. 73, 096401 (2010)