

## PENGARUH *DOPANT* TERHADAP KONDUKTIVITAS DAN STRUKTUR ELEKTRONIK POLI (HEKSIL TIOFEN)

Fitrilawati, Tuti Susilawati, Vicka P. Lestari, Yusi S. Syamsiar, Lukman Nulhakim, Anita Anggraeni dan Wildan Abdussalam

Jurusan Fisika, FMIPA - UNPAD

Kampus Jatinangor, Sumedang 45363, Jawa Barat

### ABSTRAK

**PENGARUH *DOPANT* TERHADAP KONDUKTIVITAS DAN STRUKTUR ELEKTRONIK POLI (HEKSIL TIOFEN).** Poli(3-heksil tiofen) merupakan polimer terkonjugasi yang memiliki sifat optik dan listrik yang menarik dan memiliki potensi aplikasi sebagai bahan solar sel, fotodiode dan transistor organik. Untuk kepentingan aplikasi tersebut, diperlukan bahan polimer dengan tingkat konduksi listrik tertentu, yang besarnya dapat dikontrol melalui proses *doping*. Dalam penelitian ini dilakukan studi *doping* poli(3-heksil tiofen) dengan menggunakan *dopant* perklorat ( $\text{HClO}_4$ ) dan dianalisis pengaruhnya terhadap konduktivitas dan struktur elektronik bahan yang bersangkutan. Konduktivitas bahan yang diukur dengan teknik *four line probe* menunjukkan adanya peningkatan karena pengaruh *dopant*. Selain itu, hasil pengukuran dengan spektroskopi *UV-Vis* menunjukkan konsentrasi *dopant* mempengaruhi spektrum bahan poli(3-heksil tiofen). Konsentrasi *dopant* yang tinggi (lebih besar dari 0,25 M) menimbulkan puncak absorpsi baru pada panjang gelombang 750 nm, yang diinterpretasikan sebagai munculnya pita energi baru diantara *band gap*.

**Kata kunci :** Polimer terkonjugasi, Poli(3-heksil tiofen), *Dopant*, Struktur elektronik

### ABSTRACT

**THE EFFECT OF DOPANT ON CONDUCTIVITY AND ELECTRONICS STRUCTURE OF POLY(HEXYL THIOPHENE).** Poly(3-hexyl thiophene) is a conjugated polymer exhibits interesting optical and electrical properties and shows potential applications as active material for solar cell, photodiode and organic transistor. For applications, it is required material with a certain conduction level that can be controlled via doping process. In this study, we explore doping process of poly(hexylthiophene) using perchlorate ( $\text{HClO}_4$ ) dopants and examine its effects on an electrical conductivity and an electronics structure. The conductivity of poly(3-hexyl thiophene) measured by using four line probe technique was increased by addition of dopant concentration. Besides, measurement result by employing UV-Vis spectroscopy show that level of dopant concentration determine spectra shape. High dopant concentration (more than 0.25 M) cause a new absorption peak around 750 nm, that interpreted as a new absorption band located in the band gap.

**Key words :** Conjugated polymer, Poly(3-hexyl thiophene), Dopant, Electronics structure

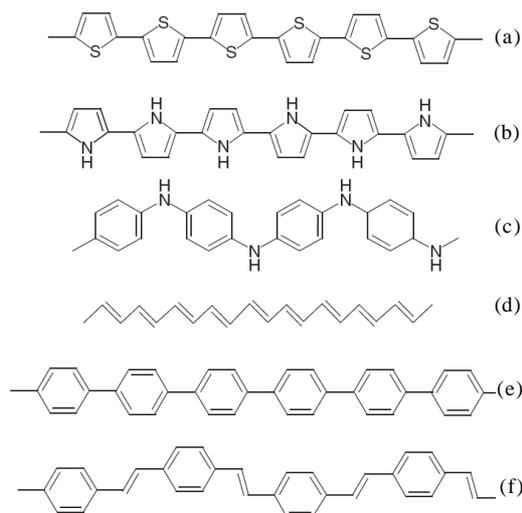
### PENDAHULUAN

Polimer terkonjugasi merupakan polimer yang rantai utamanya tersusun dari atom-atom karbon C yang berikatan tunggal (C-C) dan rangkap (C=C) secara berselang-seling. Polimer ini dapat dioksidasi dan direduksi dengan mudah dalam siklus yang reversibel, sehingga bahan ini dapat bersifat isolator, semikonduktor atau konduktor [1,2]. Keunikan tersebut membuat polimer terkonjugasi menjadi objek penelitian yang intensif dan terus berkembang.

Polimer terkonjugasi merupakan material baru yang membawa perkembangan generasi baru dari divais optik dan elektronik dari bahan organik. Beberapa aplikasi polimer konduktif yang telah dilaporkan antara

lain divais optik non linier, polimer *LED*, divais elektrokromik, tahanan cahaya (*photoresist*), sensor, baterai, bahan pelapis elektromagnetik (*electromagnetic shielding*), sel surya, fotodiode, bahan penyerap gelombang mikro, divais memori tipe baru, *nanoswitch*, modulator optik, divais nanoelektronik, nanooptik, dan transistor [1, 2].

Beberapa jenis polimer terkonjugasi antara lain politiofen (PT), polipirol (PPY) dan polianilin (PANI), poliasetilen (PA), polifenilen (PPP) dan poli (p-fenilen vinilen) (PPV). Struktur dari masing-masing polimer tersebut diperlihatkan pada Gambar 1.

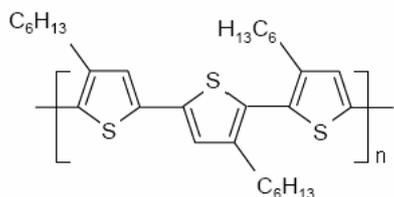


**Gambar 1.** Struktur beberapa polimer terkonjugasi (a) politiofen, (b) polipirol, (c) polianilin, (d) poliasetilen, (e). polifenilen, dan (f) poli(p-fenilen vinilen) [1,3,4]

Untuk kepentingan aplikasi, diperlukan polimer dengan besar konduktivitas listrik tertentu. Pengontrolan konduktivitas tersebut dapat dilakukan dalam proses *doping*. Proses *doping* pada polimer terkonjugasi tidak mengubah rantai polimer, namun hanya mengubah keadaan oksidasinya [5]. Oleh sebab itu pada polimer terkonjugasi, proses *doping* dan *dedoping* dapat berlangsung secara reversibel.

Beberapa jenis *dopant* yang banyak dipakai pada polimer terkonjugasi adalah *dopant* anionik yaitu klorida ( $\text{Cl}^-$ ), perklorat ( $\text{ClO}_4^-$ ), tetrafluoroborat ( $\text{BF}_4^-$ ), p-toluen sulfonat ( $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ ), heksafluoroposfat ( $\text{PF}_6^-$ ), dan yang bersifat kationik yaitu natrium ( $\text{Na}^+$ ) [1].

Poli(3-heksiltiofen) merupakan salah satu jenis polimer terkonjugasi yang memiliki sifat optik dan listrik yang menarik karena memiliki struktur regioregular dan regiorandom. Berkaitan dengan keunggulan tersebut, polimer ini banyak diteliti pemakaiannya untuk pembuatan divais organik [6- 8]. Polimer ini memiliki gugus heksil pada *side chain* rantai polimernya seperti yang terlihat pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Struktur molekul poli(heksil tiofen), n menyatakan jumlah unit ulang [9]

Untuk mendapatkan kinerja divais organik yang baik, diperlukan kemampuan untuk mengontrol besar konduktivitas listrik bahan tersebut. Selain itu, diperlukan pemahaman tentang pembentukan pembawa muatan (*charge carriers*) dan mekanisme transpor pembawa muatan tersebut didalam matriks polimer konduktif. Oleh sebab itu, pemahaman

tentang proses pembentukan pembawa muatan dan mekanisme trasportnya merupakan topik yang perlu dikaji.

Dalam makalah ini akan diuraikan tentang studi *doping* poli(heksil tiofen) dengan *dopant* perklorat dan mempelajari pengaruhnya terhadap konduktivitas dan struktur elektroniknya.

## METODE PERCOBAAN

Sampel untuk percobaan *doping* berbentuk film tipis poli(3-heksil tiofen) yang dibuat dari larutan poli(3-heksil tiofen) dengan teknik *spincoating* pada substrat *quartz* dan silikon yang berukuran  $(2 \times 2) \text{ cm}^2$ . Larutan tersebut dibuat dengan mencampurkan 0,043 g poli(3-heksiltiofen) hasil sintesis dengan 10 mL toluen yang diaduk dengan *magnetic stirrer* untuk menghasilkan 0,5 % b/b larutan. Untuk menghilangkan sisa-sisa pelarut yang terperangkap, pada film polimer dilakukan proses *annealing* pada  $50^\circ\text{C}$  selama  $\pm 2$  jam.

Proses *doping* polimer poli(3-heksil tiofen) dilakukan dengan metode larutan dengan berbagai konsentrasi dopan  $\text{HClO}_4$  70%. Penyiapan larutan *dopant* diawali dengan pembuatan *dopant*  $\text{HClO}_4$  dengan konsentrasi 1 M. Selanjutnya larutan *dopant* diencerkan untuk menghasilkan berbagai konsentrasi. Proses *doping* dilakukan dengan mencelupkan film tipis poli(3-heksiltiofen) ke dalam botol *reagent* yang berisi larutan *dopant* dengan konsentrasi tertentu selama  $\pm 5$  jam. Setelah itu sampel dicuci dengan *aquadest* dan dikeringkan untuk dikarakterisasi lebih lanjut.

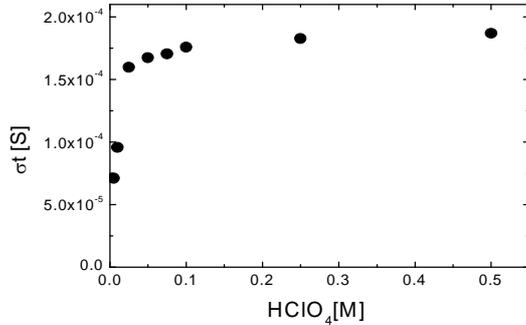
Pengukuran konduktivitas dilakukan dengan teknik *four line probe*. Sampel yang akan diukur dipasang pada *probe* yang dua kutubnya dihubungkan dengan sumber arus dan dua kutub yang lain dihubungkan dengan multimeter. Konduktivitas ditentukan dari besar arus, besar tegangan, dan dimensi sampel yang dipakai. Sumber arus digunakan adalah *ADVANTEST R-6142 Programmable Current Generator*, dan pengukur tegangan digunakan *HEWLETT\_PACKARD 34401A*.

Sampel pristin (yang tidak *didoping*) dan sampel dengan berbagai tingkat *dopant*  $\text{HClO}_4$  diukur dengan menggunakan spektrometer *UV 3101 PC* yang memiliki jangkauan panjang gelombang 200 nm hingga 1000 nm. Dalam pengukuran tersebut dipergunakan substrat *quartz* sebagai *background*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Film poli(heksil tiofen) yang belum *didoping* tidak dapat melewati arus ketika dihubungkan dengan sumber arus dengan batas arus terkecil (0,1 mA). Kondisi ini menunjukkan konduktivitas poli(heksil tiofen) pristin sangat kecil, sehingga mengindikasikan poli(heksil tiofen) pristin bersifat isolator.

Bila sebelum *didoping* polimer poli(heksil tiofen) bersifat isolator, maka setelah *didoping* dengan  $\text{HClO}_4$  pada berbagai konsentrasi tampak adanya kenaikan konduktivitas seperti terlihat pada Gambar 3. Bila ketebalan sampel dalam orde mikron, maka konduktivitas film poli(heksil tiofen) berkisar antara 10 S/m hingga 100 S/m. Hal ini mengindikasikan bahwa polimer poli(heksil tiofen) bersifat sebagai konduktor.

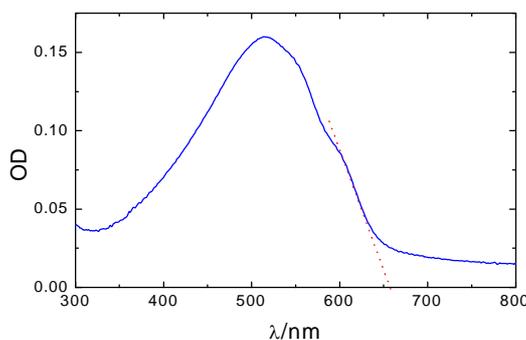


Gambar 3. Konduktivitas poli(heksil tiofen) yang *didoping* dengan pada  $\text{HClO}_4$  berbagai konsentrasi.

Tampak bahwa ada semacam konsentrasi jenuh dimana peningkatan konsentrasi *dopant* tidak banyak mengubah konduktivitas. Sebagai contoh, peningkatan konsentrasi *dopant* dari 0,1 M menjadi 1 M tidak banyak menaikkan konduktivitas listrik secara signifikan. Hal tersebut berkaitan dengan metode pengukuran

Pada percobaan ini, konduktivitas diukur dengan teknik *line probe* yang mana jarak antar *probe* cukup besar (2,5 mm). Jarak antar *probe* tersebut terlalu besar dibandingkan panjang rantai polimer, sehingga apa yang diukur bukanlah konduksi di dalam satu rantai, melainkan konduksi antar rantai, bahkan antar bidang. Dengan demikian hasil pengukuran konduktivitas tidak dapat menggambarkan aktivitas *dopant* yang berikatan secara *coulomb* pada rantai polimer.

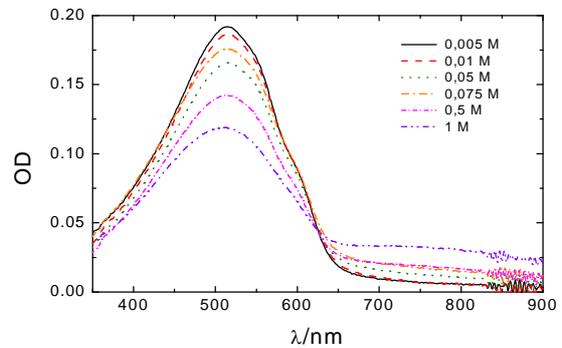
Hasil pengukuran spektrum *UV-Vis* dari poli(heksil tiofen) diperlihatkan pada Gambar 4. Spektrum sampel pristin tersebut memiliki panjang gelombang maksimum ( $\lambda_{maks}$ ) pada 518 nm dan *shoulder* pada  $\lambda$  600 nm. Selanjutnya dari spektrum tersebut dapat diestimasi  $\lambda_{edge}$  (seperti yang terlihat pada gambar) dari film pristin adalah 658 nm yang bersesuaian dengan



Gambar 4. Spektrum *UV-Vis* poli(heksil tiofen) pristin yang dideposisi pada substrat *quartz*.

harga energi sebesar 1,88 eV. Hal ini mengindikasikan lebar *band gap* dari film poli(heksil tiofen) pristin sebesar 1,88 eV. Harga *band gap* tersebut setara dengan *band gap* bahan semikonduktor. Dengan demikian, sebelum *didoping* polimer poli (heksil tiofen) merupakan bahan semikonduktor, yang dikenal dengan semikonduktor organik.

Ketika film poli(heksil tiofen) *didoping* dengan  $\text{HClO}_4$ , tampak secara visual warna film tersebut tampak lebih terang. Pada Gambar 5 diperlihatkan spektrum *UV-Vis* film poli(heksil tiofen) yang *didoping* dengan berbagai tingkat konsentrasi *dopant*. Tampak adanya perubahan spektrum akibat kehadiran *dopant*  $\text{HClO}_4$  dengan berbagai konsentrasi. Sama seperti sampel yang *didoping* dengan  $\text{FeCl}_3$ , perubahan yang terjadi antara lain perubahan posisi dan intensitas pada panjang gelombang maksimum. Selain itu, tampak pula bahwa muncul pita absorpsi baru dengan puncak absorpsi pada 750 nm.

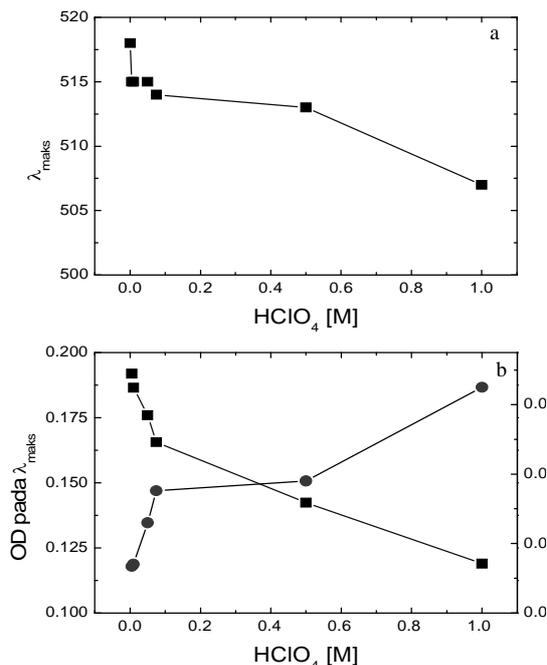


Gambar 5. Spektrum *UV-Vis* poli(heksil tiofen) yang *didoping* dengan berbagai konsentrasi *dopant*  $\text{HClO}_4$

Perubahan spektrum *UV-Vis* poli(3-heksiltiofen) akibat kehadiran *dopant*  $\text{HClO}_4$  berupa perubahan posisi  $\lambda_{maks}$ , perubahan intensitas pada  $\lambda_{maks}$ , dan munculnya pita absorpsi baru dengan puncak absorpsi pada  $\lambda = 710$  nm (1.75 eV). Pada Gambar 6 diperlihatkan perubahan tersebut untuk poli(3-heksiltiofen) *didoping* dengan  $\text{HClO}_4$ . Kehadiran *dopant* telah menggeser posisi  $\lambda_{maks}$  (505 nm) ke arah panjang gelombang pendek (498 nm) dan absorbansinya menjadi lebih kecil. Selain itu puncak absorpsi baru pada  $\lambda = 710$  nm tampak semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi *dopant*.

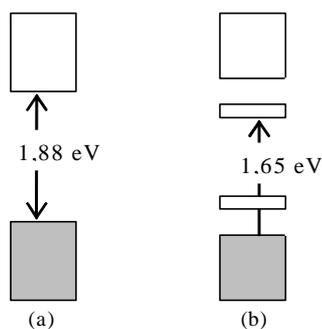
Hasil yang serupa diperoleh ketika poli(3-heksiltiofen) *didoping* dengan  $\text{HClO}_4$ . Pada Gambar 6 diperlihatkan perubahan tersebut untuk poli(3-heksiltiofen) *didoping* dengan  $\text{HClO}_4$ . Kehadiran *dopant* telah mengakibatkan *blue shift* yang mana posisi  $\lambda_{maks}$  bergeser dari 515 nm ke arah panjang gelombang pendek 507 nm dan absorbansinya menjadi lebih kecil. Selain itu muncul puncak absorpsi baru pada  $\lambda = 750$  nm (1.65 eV) yang mana absorbansinya tampak semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi  $\text{HClO}_4$ .

Hasil-hasil tersebut menunjukkan sebelum *didoping* struktur elektronik poli(3-heksiltiofen)



**Gambar 6.** Perubahan karakteristik spektrum UV-Vis poli(3-heksiltiofen) akibat didoping dengan HClO<sub>4</sub> (a) perubahan posisi (b) perubahan OD pada λ<sub>max</sub> (kotak) dan λ = 750 nm (bulat).

menyerupai struktur elektronik bahan semikonduktor yaitu berupa pita valensi penuh dan pita konduksi kosong dengan *gap* energi sebesar 1,88 eV. Setelah didoping terjadi *blue shift* yang mengindikasikan adanya pelebaran *band gap* dan muncul pita energi baru yang lebar didalam *band gap*. Hasil tersebut dapat dimodelkan seperti pada Gambar 7.



**Gambar 7.** Perkiraan struktur elektronik poli(heksiltiofen), (a) tanpa *doping* dan (b) setelah *didoping*

Kehadiran *dopant* di dekat rantai polimer terkonjugasi (Gambar 2) akan mengoksidasi polimer tersebut sehingga mengubah konjugasi beberapa mer di sekitarnya. Akibat pengaruh *dopant* perklorat (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), ada bagian mer tiofen pada rantai polimer tersebut berubah menjadi radikal dan terbentuk kation. Pasangan radikal-kation dikenal sebagai polaron. Pada tingkat konsentrasi *dopant* rendah, kehadiran *dopant* perklorat pada rantai polimer menyebabkan timbulnya polaron. Selanjutnya, penambahan konsentrasi *dopant* akan menambah jumlah pasangan radikal-kation pada rantai

polimer, sebagai akibatnya radikal-radikal akan berpasangan membentuk ikatan dan kation akan berpasangan membentuk dikation. Pasangan kation (dikation) dikenal sebagai bipolaron. Kehadiran cacat-cacat tersebut (polaron dan bipolaron) memungkinkan aliran pembawa muatan pada polimer, sehingga polimer tersebut dapat menghantar listrik. Munculnya puncak absorpsi baru pada λ = 750 akibat *dopant* (Gambar 6) berkaitan dengan perubahan struktur rantai tersebut.

Hasil tersebut dapat diinterpretasikan bahwa keadaan *gap* dalam poli(3-heksiltiofen) yang didoping 0,5 M HClO<sub>4</sub> hingga 1M HClO<sub>4</sub> merupakan dikation (bipolaron). Dengan demikian, melalui proses *doping* polimer ini dapat menghantarkan listrik dengan bipolaron sebagai pembawa muatan.

## KESIMPULAN

Dari hasil pengukuran konduktivitas, tampak bahwa penambahan *dopant* pada rantai polimer telah mengubah sifat konduksi listrik. Apabila konsentrasi *dopant* ditingkatkan maka konduktivitasnya bertambah. Disamping itu, kehadiran *dopant* pada poli(3-heksiltiofen) telah mengubah struktur elektroniknya. Tanpa *dopant* bahan tersebut memiliki *gap* energi sebesar 1,88 eV, setelah didoping timbul puncak absorpsi baru pada panjang gelombang 760 nm (1,63 eV) yang disertai dengan penurunan intensitas absorpsi pada panjang gelombang maksimum (515 nm). Kenaikan konduktivitas bahan akibat kehadiran *dopant* tersebut bersesuaian dengan perubahan struktur elektronik yang terjadi.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian yang dibiayai oleh *Research Grant* Proyek TPSDP Tahun Anggaran 2006 berdasarkan surat perjanjian No. 055/SPMU-UNPAD/RG/2006. Terima kasih kepada Prof. R.E. Siregar, Prof. M.O. Tjia, Dr. Rahmat Hidayat, dan Dr Herman atas diskusi yang dilakukan.

## DAFTARACUAN

- [1]. T.A.SKOTHEIM, R.L. ELSNBAUMER and J.R. REYNOLDS, *Handbook of conducting polymers*, Marcel Dekker, New York, (1998)
- [2]. W.R. SALANECK, D.T. CLARK and E.J. Samuelsen (Eds), *Science and Application of Conducting Polymers*, Adam Hilger, New York, (1990).
- [3]. C.K. CHIANG, C.R. FINCHER JR, Y.W. PARK, A.J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, S.C. GAU and A.G. MACDIARMID, *Physical Review Letters*, **39** (1977) 1098
- [4]. H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. MACDIARMID, C.K. CHIANG and A.J. HEEGER,

*Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, **16** (1977) 578

- [5]. M.S FREUND and B.A DEORE, *Self Doped Conducting Polymers*, John Wiley and Sons, Ltd, (2007)
- [6]. A. TSUMURA, A.FUCHIGAMI and H. KOEZUKA, *Synth. Met.*, **41**(1991) 1181
- [7]. Z. BAO, A.DODABALAPUR and A. LOVINGER, *J. Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 4108
- [8]. A. FACCHETTI, *Material Today*, **10** (2007) 28
- [9]. R.D. MCCULLOUGH, *Adv. Matter*, **10** (1998) 2