

## KARAKTERISASI FILM TIPIS Cu-C<sub>60</sub>/MgO AKIBAT PENUAAN (AGEING) DENGAN TEKNIK HAMBURAN RAMAN

Tri Hardi Priyanto<sup>1</sup>, Seiji Sakai<sup>2</sup> dan Hiroshi Naramoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

<sup>2</sup>Advanced Science Research Center - JAERI

Japan

### ABSTRAK

**KARAKTERISASI FILM TIPIS Cu-C<sub>60</sub>/MgO AKIBAT PENUAAN (AGEING) DENGAN TEKNIK HAMBURAN RAMAN.** Film tipis campuran antara Cu dan C<sub>60</sub> telah dianalisis dengan menggunakan spektroskopi Raman. Campuran secara atomik dideposit pada substrat Mg(001). Pengujian topografi dengan mikroskop optik menunjukkan bahwa warna film di sebagian besar sisi luar adalah coklat muda dan berubah menjadi coklat tua pada bagian tengah film. Terjadinya perubahan warna dapat diatributkan dengan beberapa jenis interaksi kimia antara Cu-Cu, Cu-C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> dan perubahan alotrop molekul C<sub>60</sub>. Dari analisis spektroskopik Raman dapat disimpulkan bahwa ciri spektrum secara kuat berkorelasi dengan variasi warna yang bergantung pada daerah pengamatan. Pada tepi film dengan warna coklat terang (ditunjukkan pada daerah 2 dan 3) atom-atom Cu berinteraksi secara kimia dengan *fullerene* (Cu-C<sub>60</sub>). Pada iteraksi ini terjadi pergeseran puncak kira-kira 6 cm<sup>-1</sup> dari puncak *pristine* C<sub>60</sub> yang diamati untuk puncak-puncak Ag(2) dan Hg(8). Pada pusat film dengan warna coklat gelap (ditunjukkan pada daerah 3, daerah 4 dan daerah 5) terlihat sebagai puncak baru yanang secara tipikal seperti puncak D dan G yang secara umum berkaitan dengan formasi *disordered graphite* melalui konversi kimia dari C<sub>60</sub> dibawah pengaruh oksidasi.

**Kata kunci :** Hamburan Raman, *fullerene* (C<sub>60</sub>), film tipis *copper-fullerene* (Cu-C<sub>60</sub>)

### ABSTRACT

**CHARACTERIZATION OF Cu-C<sub>60</sub>/MgO THIN FILM BECAUSE OF AGEING USING RAMAN SCATTERING TECHNIQUE.** Mixture thin films between Cu and C<sub>60</sub> have been analyzed by employing the Raman spectroscopy. Mixtures were atomically deposited on MgO(001) substrate. Topographic examination with optical microscope shows that the film color in the mostly close to the edge is light brown and with going to the innermost region the film color changes into dark brown. The color change observed can be attributed to the several kinds of chemical interactions between Cu-Cu, Cu-C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> and/or the allotropic change of C<sub>60</sub> molecules. From Raman spectroscopic analysis it can be concluded that the spectral features are strongly correlated to the color variations depending on the areas investigated. At the film edge with light brown color (designated as areas 2 and 3), Cu atoms interact chemically with fullerene (Cu-C<sub>60</sub>), and peak shifts of about 6 cm<sup>-1</sup> from the C<sub>60</sub> pristine peak are observed for the Ag(2) and Hg(8) peaks. At the film center with dark brown color (designated as 3, 4 and 5) there appear the new peaks typically such as D and G peaks those are commonly related to the disordered graphite formation through the chemical conversion of C<sub>60</sub> under the influence of oxidization.

**Key words :** Raman Scattering, fullerene (C<sub>60</sub>), copper-fullerene (Cu-C<sub>60</sub>) thin film

### PENDAHULUAN

Interaksi C<sub>60</sub> dengan logam transisi dan logam nobel telah menarik perhatian dalam riset nanosains dan nanoteknologi. Tidak seperti beberapa logam transisi, misalnya titanium dan *chromium*, logam nobel tidak membentuk karbida stabil yang cenderung untuk merusak sangkar C<sub>60</sub>. Akan tetapi walaupun tidak membentuk karbida stabil, interaksi yang kuat terjadi antara permukaan logam nobel dan *monolayer*

pertama C<sub>60</sub>. Struktur elektronik dan struktur geometri lapisan mampat C<sub>60</sub> pada logam transisi dan logam nobel menghasilkan interaksi yang kuat antara logam dan *fullerene*, Hal yang menarik adalah tidak terjadi kontak langsung pada interaksi antara molekul C<sub>60</sub> dengan logam sehingga interaksi yang terjadi adalah dengan cara transfer muatan dari level eΦ ke LUMO dari C<sub>60</sub>, atau hibridisasi

*molecular orbital* C<sub>60</sub> dengan *metal state* dekat level Fermi [1].

Dalam penelitian ini dipilih logam Cu sebagai elemen campuran pada *fullerene* C<sub>60</sub>. Secara tradisional Cu termasuk dalam *coinage metals* bersama dengan Ag dan Au. Elemen ini berada dalam Grup 11 (1B) dari tabel periodik dan dikenal juga sebagai *noble metal*. Elemen-elemen ini relatif *inert*, sulit terkorosi, tidak mudah teroksidasi pada tekanan vakum moderat ( $\leq 10^{-7}$  torr), juga adanya perpindahan muatan dari Cu ke C<sub>60</sub>.

Hasil penelitian dengan menggunakan *Scanning Tunneling Microscopy* (STM) menunjukkan bahwa ikatan antara C<sub>60</sub> dengan substrat Cu(111) lebih kuat dibandingkan dengan ikatan antar molekul C<sub>60</sub> dan membentuk struktur intra *molecular* [2,3]. Meskipun ikatan antara Cu dan C<sub>60</sub> lebih kuat dibandingkan antar molekul C<sub>60</sub>, penyimpanan yang cukup lama akan mengakibatkan film teroksidasi sehingga atom Cu cenderung akan berikatan dengan oksigen yang menyebabkan ikatan Cu dengan C<sub>60</sub>. Akibatnya terjadi dekomposisi C<sub>60</sub> menjadi *graphite*.

Tujuan penelitian ini untuk mengkarakterisasi film tipis Cu-C<sub>60</sub> akibat penuaan. Karakterisasi dilakukan dengan teknik hamburan Raman. Dari penelitian ini diharapkan, dengan menggunakan teknik hamburan Raman pada film tipis Cu-C<sub>60</sub>, jenis alotrop karbon dapat ditentukan setelah film mengalami penuaan.

## TEORI

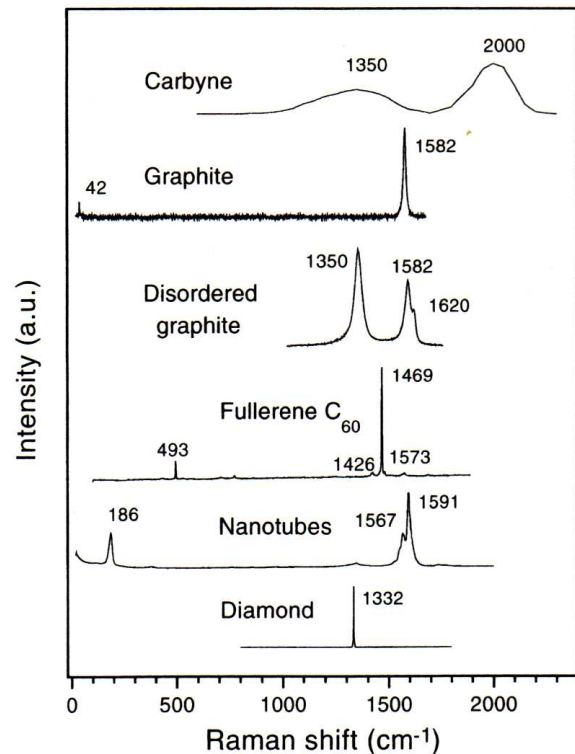
### Hamburan Raman dalam Karbon

Hamburan Raman adalah teknik spektroskopik yang sangat berguna untuk mempelajari dan mengidentifikasi berbagai alotrop karbon [4]. Ikatan karbon-karbon (C-C) dapat membentuk struktur *molecular* dan kristalin merupakan hal yang menakjubkan, terutama dibandingkan dengan elemen lain didalam susunan berkala. Ikatan antar atom karbon akan membentuk ikatan *sp*, *sp*<sup>2</sup> atau *sp*<sup>3</sup>. Dalam hal kristal tunggal *diamond*, atom-atom karbon diikat dengan tetangganya dengan ikatan kovalen *sp*<sup>3</sup> yang kuat, membentuk struktur kubus dengan grup ruang *O<sub>h</sub><sup>7</sup> (Fd3m)*. Kristal *diamond* hanya memiliki satu moda optik degenerasi - lipat - tiga pada pusat daerah Brillouin (simetri T<sub>2g</sub>).

Dalam spektrum Raman tampak sebagai garis tajam pada frekuensi 1332 cm<sup>-1</sup>. Kenaikan energi eksitasi laser di atas 3,0 eV mereduksi latarbelakang kerlipan (*luminescent*), yang mengijinkan pengamatan yang jelas garis Raman *diamond* orde-kedua. Tidak ada peningkatan resonan dari garis *diamond* maupun pergeseran frekuensi yang telah diamati untuk eksitasi energi laser dari 2,4 sampai dengan 4,8 eV, hal ini konsisten dengan *bandgap* energi *diamond* sebesar 5,5eV.

Dibawah kondisi biasa, struktur *graphite* dengan ikatan *sp*<sup>2</sup> *in-plane* yang kuat adalah fasa yang paling stabil, dan struktur kristalnya memiliki grup ruang heksagonal *D<sub>6h</sub><sup>4</sup> (P6<sub>3</sub>/mmc)*. *Graphite* adalah semimetal dengan sebuah valensi *overlap* dan pita konduksi kira-kira 40meV pada 300K. Kristal *graphite* menunjukkan dua moda Raman-aktif. Yang paling menonjol dalam spektrum Raman adalah moda E<sub>2g2</sub> pada 1582 cm<sup>-1</sup>, dan pada kondisi tertentu, moda E<sub>2g1</sub> pada 42 cm<sup>-1</sup>.

Selain itu juga karbon dapat berikatan dalam rantai *linier carbene*, salah satunya, membentuk deret *polyyne* dari ikatan tunggal atau ikatan rangkap tiga, atau rantai *cumulene* dengan ikatan rangkap. Ciri karakteristik Raman yang diasosiasikan dengan struktur *polyyne* berada pada frekuensi sekitar 2150 cm<sup>-1</sup> dalam spektrum Raman orde pertama. Garis *polyyne* pada 2150 cm<sup>-1</sup> memiliki dispersi yang tinggi, menunjukkan pergeseran atas (*up shift*) dengan eksitasi energi laser 60 cm<sup>-1</sup>. Tidak seperti ciri Raman yang tajam untuk karbon dengan ikatan *sp*<sup>2</sup> dan *sp*<sup>3</sup>, garis Raman *polyyne* cukup lebar dan *linewidth* yang lebar ini diatributkan dengan distribusi yang besar dari rantai yang panjang (8-14 ikatan *sp*). Karena ikatan untuk tiap karbon berbeda, hal ini berkaitan dengan tetapan gaya dan frekuensi vibrasi. Ikatan terkuat adalah ikatan *sp*, yang terkait dengan frekuensi vibrasi tertinggi. Gambar 1 menunjukkan



Gambar 1. Karakteristik spektra Raman untuk berbagai bahan berbasis - karbon: *carbyne* (ikatan karbon *sp*), *graphite* (ikatan karbon *sp*<sup>2</sup>), *disordered sp*<sup>2</sup> bonded *graphite*, *fullerene* C<sub>60</sub>, *carbon nanotube* dan *diamond* (ikatan karbon *sp*<sup>3</sup>) [4]

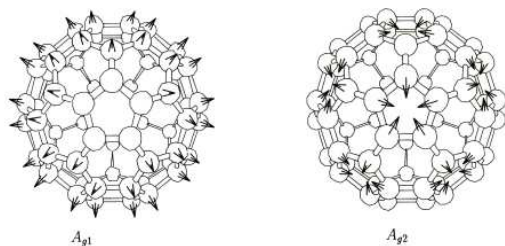
karakteristik spektrum Raman untuk berbagai bahan berbasis – karbon, antara lain *carbyne* (karbon dengan ikatan  $sp$ ), *graphite* (karbon dengan ikatan  $sp^2$ ), *disordered  $sp^2$  bonded graphite*, *fullerene  $C_{60}$* , *carbon nanotube* dan *diamond* ( karbon dengan ikatan  $sp^3$  ).

### Molekul Fullerene ( $C_{60}$ ) dan Moda Intra Molekular $C_{60}$

*Fullerene  $C_{60}$*  merupakan salah satu alotrop karbon. Ia merupakan molekul yang cukup besar dengan 60 atom karbon yang tersusun seperti bola sepak. Jumlah orbital atomik dan moda vibrasi dalam molekul  $C_{60}$  cukup besar. Selain jumlah derajat kebebasan yang besar ( $60 \times 3 = 180$ ) untuk molekul  $C_{60}$  terisolasi, simetri *icosahedral* yang tinggi (*Ih*) menghasilkan spektrum Raman yang sederhana. Setelah mengurangi enam derajat kebebasan, tiga translasi dan tiga rotasi, diperoleh 174 derajat kebebasan untuk molekul  $C_{60}$ . Untuk sebuah molekul  $C_{60}$  terisolasi, metode teoritis grup standar menghasilkan 46 moda frekuensi intra-molekular yang berbeda dengan simetri berikut :

$$T_{mol} = 2A_g + F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u$$

dimana subskrip *g* (*gerade*) dan *u* (*ungerade*) mengacu pada simetri dari *eigenvector* dibawah operasi invers, dan label simetri (misalnya  $A_1$ ,  $F_1$ ) *irreducible representation* dari grup simetri *icosahedral* (*Ih*). Degenerasi untuk setiap simetri moda (diberikan dalam tanda kurung) juga mengikuti teori grup ;  $A_g(1)$ ,  $A_u(1)$ ,  $F_{1g}(3)$ ,  $F_{2g}(3)$ ,  $G_g(4)$ ,  $G_u(4)$ ,  $H_g(5)$ ,  $H_u(5)$ . Selanjutnya teori grup menyatakan bahwa 10 dari 46 moda frekwensi adalah raman aktif ( $2A_g + 8H_g$ ) dalam orde pertama. Empat moda merupakan infrared (IR) aktif dan 32 moda sisanya adalah tak tampak secara optik (*optically silent*). Perpindahan atom karbon untuk dua non degerasi  $A_g$  ditunjukkan pada Gambar 2.  $A_g(1)$  *breathing mode* ( $492 \text{ cm}^{-1}$ ) meliputi perpindahan radial untuk 60 atom karbon, sedang untuk moda frekuensi yang lebih tinggi;  $A_g(2)$ , atau moda pentagonal *pinch* ( $1493 \text{ cm}^{-1}$ ) meliputi perpindahan *tangensial*, dengan satu kontraksi cincin pentagonal yang berkaitan dengan ekspansi cincin heksagonal yang beroperasi menjadi satu set perpindahan. *Eigenvector* perpindahan untuk 8 moda frekuensi degenerasi lipat-lima ( $H_g$ ) memiliki perpindahan



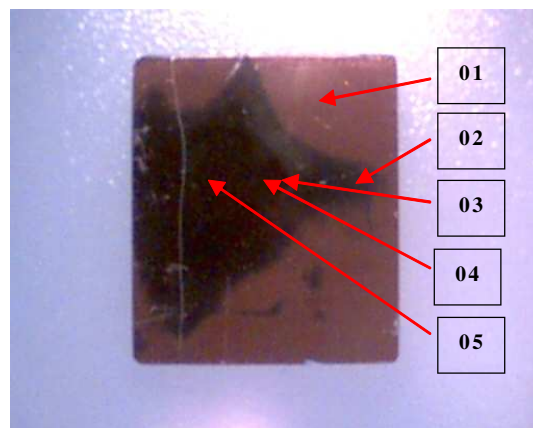
Gambar 2. Diagram skematik perpindahan moda normal untuk *breathing mode*  $A_g(1)$  (kiri) dan *pentagonal pinch mode*  $A_g(2)$ .

yang lebih rumit dan berada pada frekuensi antara  $273 \text{ cm}^{-1}$  ( $H_g(1)$ ) sampai dengan  $178 \text{ cm}^{-1}$  ( $H_g(8)$ ).

### METODE PERCOBAAN

Film  $Cu-C_{60}$  dengan tebal 750 nm pada komposisi 12 at. % Cu di ko-deposisi pada substrat  $MgO$ . Film tersebut disimpan dalam desikator selama enam bulan sebelum dilakukan karakterisasi. Ukuran film  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ .

Pengamatan visual dilakukan dengan menggunakan *toy-microscope Interplay* untuk memperoleh *image* permukaan film secara sederhana, seperti diperlihatkan pada Gambar 3. Pengamatan lebih detil dilakukan dengan menggunakan mikroskop optik *Keyence VK-8510*. *Image* yang berbeda yang ditunjukkan oleh perbedaan warna pada permukaan film mengindikasikan perbedaan sifat kimia antar ikatan atom Cu dan  $C_{60}$ . Karakterisasi film disetiap daerah uji dilakukan dengan menggunakan spektroskopi Raman *Micro Raman Renishaw 2000*. Data pengamatan diambil. di lima posisi mulai dari posisi paling luar sampai paling dalam berdasarkan perubahan warna film  $Cu-C_{60}$ .

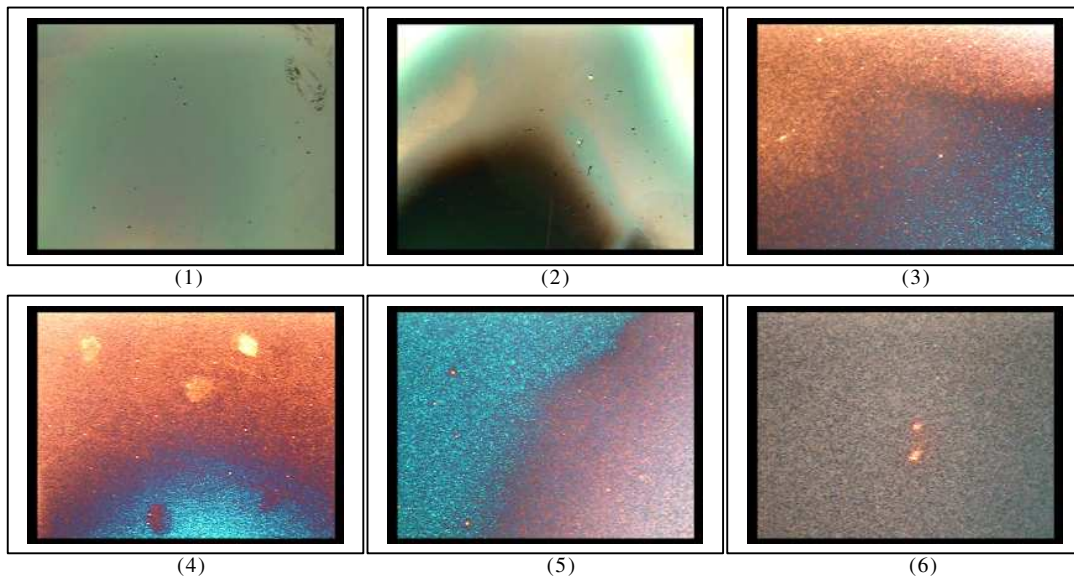


Gambar 3. Pola campuran  $Cu-C_{60}$  enam bulan setelah ko-deposisi *image* diambil dengan *Toy-microscope Interplay*.

Pengambilan data dilakukan di Laboratorium Hamburan Raman dan Laboratorium Optik, *Research Group for Development of New Materials Using Energy Beams, Advanced Science Research Center, JAERI*.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Distribusi campuran  $Cu-C_{60}$  setelah ko-deposisi diamati dengan *toy-microscope interplay*. Secara kualitatif pola campuran  $Cu-C_{60}$  ditampilkan pada Gambar 3. Enam bulan setelah proses ko-deposisi campuran  $Cu-C_{60}$  tidak lagi terdistribusi secara merata pada permukaan substrat  $MgO$ . Semakin ke tengah, warna campuran semakin gelap. Terjadinya perubahan warna dari coklat terang pada bagian tepi menjadi coklat gelap kehitaman pada bagian tengah film



**Gambar 4.** Hasil pengamatan film Cu-C<sub>60</sub> dengan menggunakan mikroskop optik *KeyENCE VK-8510* pada 6 daerah yang berbeda.

mengindikasikan bahwa telah terjadi perubahan interaksi antara atom Cu dan C<sub>60</sub>. Untuk mendapatkan *image* yang lebih baik pengamatan dilakukan menggunakan mikroskop optik. *Image* film Cu-C<sub>60</sub> diamati menggunakan mikroskop optik *KeyENCE VK-8510* pada panjang gelombang cahaya tampak. Pengamatan dilakukan dengan menggunakan perbesaran 10 kali. Hasil pengamatan untuk setiap daerah ditunjukkan pada Gambar 4. Dibandingkan dengan Gambar 3, posisi 01 pada Gambar 3 sesuai dengan *image 1* pada Gambar 4, posisi 02 sesuai dengan *image 2*, posisi 03 sesuai dengan *image 3 dan image 4*. Posisi 04 sesuai dengan *image 5*, dan posisi 05 sesuai dengan *image 6*. Pada daerah yang paling luar (*Image 1*, Gambar 4), campuran antara Cu dan C<sub>60</sub> terdistribusi secara homogen. Tidak ada agglomerasi atau presipitasi di daerah ini. Pada daerah antara yang paling luar dengan bagian dalam pertama (*Image 2*) terdapat dua macam *image* dengan warna yang berbeda. Bagian yang lebih dalam memiliki warna yang lebih gelap (*Image 3* sampai dengan *Image 5*). Pada daerah ini campuran Cu dan C<sub>60</sub> telah mengalami perubahan warna, sehingga diindikasikan telah terjadi perubahan alotrop karbon dari struktur *fullerene* (C<sub>60</sub>) menjadi struktur *graphite*.

Terjadinya perubahan warna mengindikasikan adanya perubahan interaksi antara atom karbon. Karakterisasi film dengan spektroskopi Raman menunjukkan bahwa puncak pergeseran Raman (*Raman shift*) antara C<sub>60</sub> dan *graphite* menunjukkan frekuensi yang berbeda. Dengan menggunakan *Micro Raman Renishaw 2000*, spektrum Raman diperoleh dalam daerah frekwensi antara 300 cm<sup>-1</sup> dan 1800 cm<sup>-1</sup> pada panjang gelombang laser Ar<sup>+</sup> 488 nm. Data diambil dengan menggunakan daya laser datang 0,5mW. **Tabel 1** menunjukkan pergeseran Raman yang diperoleh Ping Zou *et al*, Meijer *et al* dan Niger *et al* [5].

**Tabel 1.** Pergeseran Raman dari C<sub>60</sub> yang diperoleh Ping Zhou *et.al*, Meijer *et.al* dan *et. al*.

Mode	Pergeseran Raman untuk pristine C <sub>60</sub> (Cm <sup>-1</sup> )		
	Ping Zhou <i>et al</i>	Meijer <i>et.al</i>	Negri <i>et al</i>
Hg(1)	270	273	258
Hg(2)	430.5	437	440
Ag(1)	493	496	513
Hg(3)	708.5	710	691
Hg(4)	772.5	774	801
Hg(5)	1099	1099	1154
Hg(6)	1248	1250	1265
Hg(7)	1426	1428	1442
Ag(2)	1568.5	1470	1465
Hg(2)	1573	1575	1644

Tabel 2 sampai dengan Tabel 4 menunjukkan nomor puncak pergeseran Raman (*Raman shift*), intensitas integrasi, posisi puncak pergeseran Raman, lebar puncak, dan besarnya pergeseran dari C<sub>60</sub> standar pada daerah 1 sampai dengan daerah 3. Sedangkan Tabel 5 menunjukkan hal yang sama dengan tabel sebelumnya akan tetapi spektrum Raman sudah mendekati *disordered graphite*. Gambar 5 menunjukkan pola pergeseran Raman untuk setiap daerah yang terkait dengan Tabel 2 sampai dengan Tabel 5.

Dari pola pergeseran Raman pada Cu-C<sub>60</sub> terlihat bahwa atom-atom tidak terdistribusi secara homogen pada permukaan setelah enam bulan di ko-deposisi. Hal ini ditunjukkan pada puncak pergeseran Raman untuk daerah 1 dan daerah 2. Pada daerah tersebut beberapa puncak Raman pada film mirip dengan puncak *fullerene* (C<sub>60</sub>). Puncak-puncak *fullerene* pada film Cu-C<sub>60</sub> dibandingkan dengan *pristine fullerene* (C<sub>60</sub>) yang diamati oleh Ping Zou *et al*, Meijer *et al* dan Niger

**Tabel 2.** Nomor puncak, intensitas integrasi, posisi puncak, lebar puncak, dan besarnya pergeseran dari C<sub>60</sub> standar pada daerah 1.

Daerah observasi	No. puncak	Mode Raman aktif	Intensitas integrasi (cacah)	Posisi puncak (cm <sup>-1</sup> )	Lebar puncak (cm <sup>-1</sup> )	Besarnya pergeseran dari C <sub>60</sub> standar (cm <sup>-1</sup> ) (lihat Tabel 1)		
						PZ	MJ	NE
01	2	Hg(2)	622	431	15	0.5	-6	-9
	3	Ag(1)	934	493	8	0	3	-20
	5	Hg(3)	2834	707	22	-1.5	-3	16
	8	Hg(4)	1165	773	13	0.5	-1	-8
	11	Hg(6)	11863	1224	240	-24	-26	-46
	13	Hg(7)	12009	1428	36	2	0	-14
	14	Ag(2)	11341	1464	15	-104.5	-6	-1
15	Hg(2)	15091	1567	48	6	-8	-77	

**Tabel 3.** Nomor puncak, intensitas integrasi, posisi puncak, lebar puncak, dan besarnya pergeseran dari C<sub>60</sub> standar pada daerah 2.

Daerah observasi	Nomor puncak	Mode Raman aktif	Intensitas integrasi	Posisi puncak (cm <sup>-1</sup> )	Lebar puncak (cm <sup>-1</sup> )	Besarnya pergeseran dari C <sub>60</sub> standar (cm <sup>-1</sup> ) (lihat Tabel 1)		
						PZ	MJ	NE
02	3	Ag(1)	645	492	11	-1	-4	-21
	5	Hg(3)	3466	705	36	-3.5	-5	14
	8	Hg(4)	934	773	14	1.5	-1	-28
	13	Hg(7)	9238	1428	41	2	0	-14
	14	Ag(2)	7065	1463	18	-4.5	-7	-2
	15	Hg(2)	7311	1567	37	-6	-8	-77

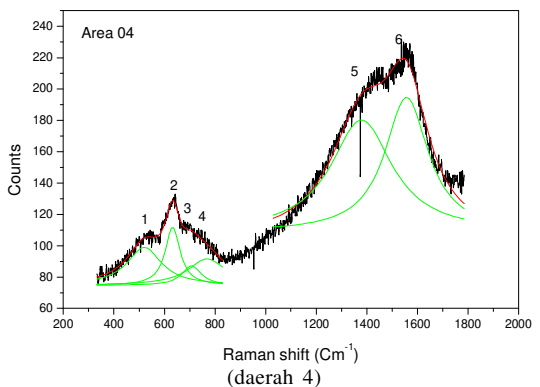
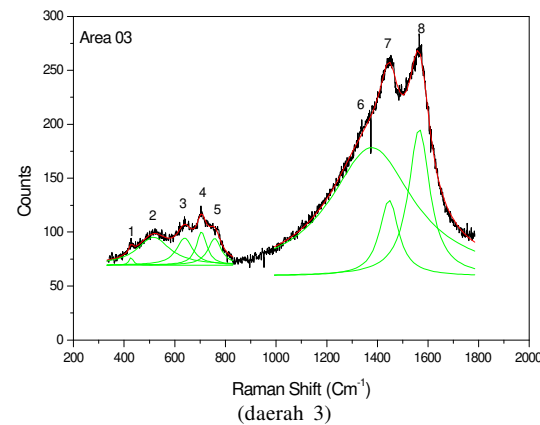
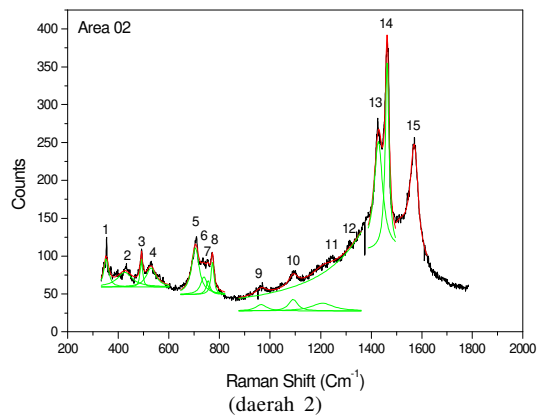
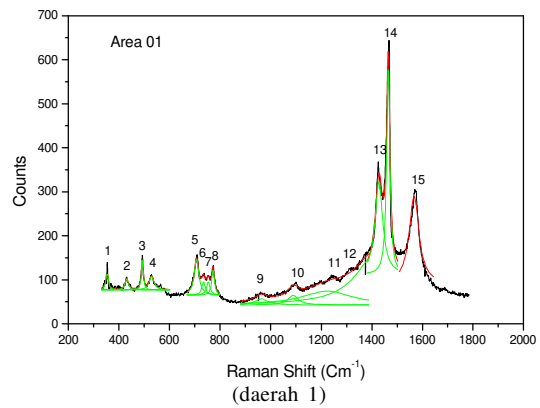
**Tabel 4.** Nomor puncak, intensitas integrasi, posisi puncak, lebar puncak, dan besarnya pergeseran dari C<sub>60</sub> standar pada daerah 3.

Daerah observasi	Nomor puncak	Mode Raman aktif	Intensitas integrasi	Posisi puncak (cm <sup>-1</sup> )	Lebar puncak (cm <sup>-1</sup> )	Besarnya pergeseran dari C <sub>60</sub> standar (cm <sup>-1</sup> ) (lihat Tabel 1)		
						PZ	MJ	NE
03	4	Hg(3)	2407	706	49	-1.5	-4	15
	7	Ag(2)	10014	1446	90	-122.5	-24	-4
	8	Hg(2)	21861	1565	102	-8	-10	-79

**Tabel 5.** Nomor puncak, intensitas integrasi, posisi puncak, lebar puncak, dan besarnya pergeseran dari C<sub>60</sub> standar pada daerah 4.

Daerah observasi	Nomor puncak	Mode Raman aktif	Intensitas integrasi	Posisi puncak (cm <sup>-1</sup> )	Lebar puncak (cm <sup>-1</sup> )	Besarnya pergeseran dari C <sub>60</sub> standar dan disordered graphite (cm <sup>-1</sup> )		
						PZ	MJ	NE
04	3	Hg(3)	1801	707	92	-1.5	-3	16
	5	Disordered graphite	33090	1379	294		29	[5]
	6	Disordered graphite	28184	1557	209		-25	[5]

et al (Tabel 1). Frekuensi vibrasi dari Hg(2), Ag(1), Hg(3), Hg(4), Hg(7), Hg(8) dari C<sub>60</sub> murni (*pristine fullerene*) sesuai dengan beberapa frekuensi pada daerah 1 dan daerah 2. Hal yang menarik untuk dianalisis adalah puncak dari 1464 cm<sup>-1</sup> dan 1463 cm<sup>-1</sup> pada daerah 2. Puncak tersebut bergeser kekiri sebesar 6 cm<sup>-1</sup> terhadap puncak *pristine* C<sub>60</sub>. Lebar puncak 1464 cm<sup>-1</sup> dan 1463 cm<sup>-1</sup> masing-masing adalah 15 cm<sup>-1</sup> dan 18 cm<sup>-1</sup>. Puncak



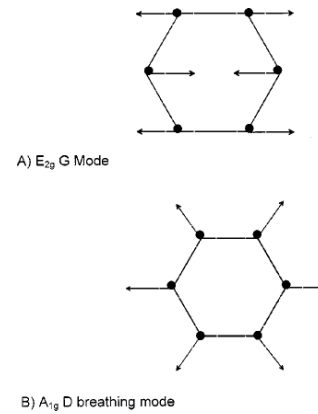
**Gambar 5.** Pergeseran Raman untuk campuran Cu-C<sub>60</sub> masing-masing untuk daerah 1 sampai dengan daerah 4. Spektrum Raman diambil dengan menggunakan panjang gelombang laser 488 nm.

tersebut sesuai dengan frekwensi yang diamati pada spektrum Raman yang dilakukan oleh J.G.Hou *et.al.*[6]. Pergeseran dan pelebaran puncak-puncak Ag(2) mengindikasikan adanya interaksi Cu-C<sub>60</sub>. Pada daerah 3 dan daerah 4 hanya puncak pada 707 cm<sup>-1</sup> yang berhubungan dengan mode Hg(6) dari *pristine* C<sub>60</sub>.

Intensitas mode Hg(7) menurun dari daerah yang paling luar (daerah 1) ke daerah 2. Pada daerah 3 mode Hg(7) tidak dapat diamati. Spektrum Raman pada daerah 4 yaitu 1379 cm<sup>-1</sup> dan 1557 cm<sup>-1</sup> sesuai dengan frekuensi yang dimiliki oleh *disordered graphite* dengan sedikit mengalami pergeseran frekuensi bila dibandingkan dengan frekuensi Raman *disordered graphite* yaitu sebesar 1350 cm<sup>-1</sup> dan 1582 cm<sup>-1</sup>. Puncak tersebut masing-masing dikenal sebagai *D band* dan *G band*. Mode G dari *graphite* pada 1581 cm<sup>-1</sup> mempunyai simetri E<sub>2g</sub>. *Eigen* vektornya ditunjukkan pada Gambar 6. Gerakan atom-atom C *sp*<sup>2</sup> meliputi gerakan *in-plane bond-stretching*. Mode ini tidak memerlukan adanya *sixfold rings*, sehingga terjadi pada semua kedudukan *sp*<sup>2</sup>, tidak hanya terjadi pada ring itu saja. Mode G selalu terletak dalam jangkauan 1500 cm<sup>-1</sup> sampai dengan 1630 cm<sup>-1</sup>. Puncak D terletak sekitar 1355cm<sup>-1</sup>. Puncak ini disebut juga *breathing mode* dari simetri A<sub>1g</sub>, meliputi fonon dekat batas zone K ( *K-zone boundary*). Mode ini terlarang dalam *graphite* sempurna dan menjadi aktif dalam keadaan *disordered* [7] Spektrum Raman pada frekwensi 1582cm<sup>-1</sup> (mode E<sub>2g2</sub>) pada *graphite* dikenal juga sebagai *symmetry-allowed G-band*. Dalam spektrum Raman, frekuensi 1357 cm<sup>-1</sup>, 1469 cm<sup>-1</sup> dan 1580 cm<sup>-1</sup> juga dimiliki oleh *prolific graphite (PG) basal plane* dan frekuensi 1359 cm<sup>-1</sup>, 1470 cm<sup>-1</sup> dan 1581 Cm<sup>-1</sup> merupakan frekuensi *prolific graphite edge plane*[8].

Hal ini mengindikasikan di beberapa daerah atom karbon pada campuran Cu-C<sub>60</sub> telah berubah dari struktur *fullerene* menjadi struktur *graphite* yang ditunjukkan oleh puncak pergeseran Raman (*Raman shift*) untuk daerah 1, daerah 2 dan daerah 3. Pada daerah 4 struktur mengalami perubahan dari *fullerene* menjadi *disordered graphite* yang ditandai oleh pita D dan pita G pada spektrum Raman.

Pola spektrum Raman pada jangkauan 300cm<sup>-1</sup> sampai dengan 600 cm<sup>-1</sup> analog dengan spektrum Raman



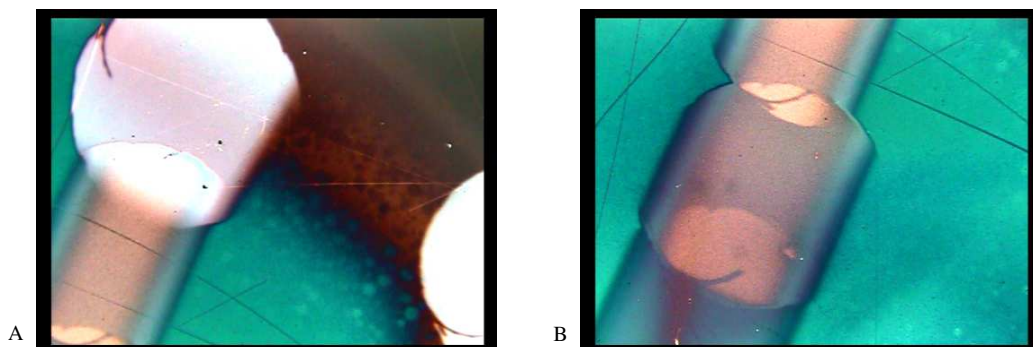
**Gambar 6.** Gerakan atom karbon dalam A) G mode dan B) D mode. Catatan: Mode G hanya disebabkan oleh gerak relatif atom karbon *sp*<sup>2</sup> dan dapat ditentukan juga dalam rantai.

dari film C<sub>60</sub> *multilayer* yang diserap pada permukaan Cu. Besarnya pergeseran moda Ag(2) dan Hg(8) dan juga aktivas pada moda inaktif kelihatannya konsisten dengan spectra kompon polimerik Co-C<sub>60</sub> yang terekpos udara [9] dimana atom-atom Co terikat secara kovalen menjembatani antar dua molekul C<sub>60</sub> [10]. Sebaliknya kemiripan pada daerah frekuensi rendah, pergeseran puncak moda Ag(2) dan Hg(8) lebih kecil dibandingkannya [11]. Hal ini dapat dihubungkan dengan transfer elektron dari Cu ke C<sub>60</sub> oleh oksidasi kompon dalam udara.

Agglomerasi atom karbon mempunyai dua bentuk yaitu bentuk bola (*sferis*) dan bentuk heksagonal. Bentuk *spheris* dapat dikorelasikan dengan bentuk *fullerene* C<sub>60</sub> (*icosahedra symmetry*) sedangkan bentuk heksagonal dapat dikorelasikan dengan *graphite* yang mempunyai struktur heksagonal. Gambar 7 menunjukkan *image* kedua alotrop karbon.

## KESIMPULAN

Proses ko-deposisi dilakukan antara atom Cu dengan *fullerene* C<sub>60</sub> dengan kemurnian sangat tinggi (99,99%) sehingga dapat dipastikan bahwa interaksi yang terjadi adalah *fullerene* dengan atom Cu. Tidak ada alotrop karbon lain yang mengkontaminasi. Pada



**Gambar 7.** *Allotrope* karbon dalam campuran Cu-C<sub>60</sub>. Bentuk lingkaran pada Gambar A dikorelasikan dengan bentuk *sferis* dari struktur *fullerene* C<sub>60</sub>. Bentuk batang pada Gambar B dikorelasikan dengan bentuk *graphite*.

saat film dibuat seluruh permukaan tampak seperti pada daerah 1 pada Gambar 3 atau daerah 1 pada Gambar 4. Demikian juga spektrum Raman mirip dengan spektrum Raman pada Gambar 5 daerah 1. Homogenitas distribusi atom Cu dalam campuran Cu-C<sub>60</sub> dengan 12 at% Cu pada saat film itu dibuat telah mengalami perubahan warna maupun sifat interaksi antar atom karbon dan atom karbon dengan Cu setelah enam bulan disimpan dalam desikator. *Image thin* film yang diperlihatkan oleh mikroskop optik menunjukkan perubahan warna yang mengindikasikan telah terjadi ketidak homogenan distribusi campuran Cu-C<sub>60</sub>, juga memperlihatkan bahwa pada beberapa daerah atom karbon ter-aglomerasi. Aglomerasi atom karbon mempunyai dua bentuk yaitu bentuk bola (*spheris*) dan bentuk heksagonal.

Spektra Raman menunjukkan bahwa pergeseran Raman dari film Cu-C<sub>60</sub> tergantung pada daerah yang diamati. Pada daerah yang paling luar, sebagian besar pergeseran puncak Raman berkorelasi dengan *pristine* C<sub>60</sub>. Akan tetapi terdapat satu puncak pada 1464 Cm<sup>-1</sup> yang bergeser kira-kira 6 Cm<sup>-1</sup> dari mode Ag(2) puncak *pristine*. Perubahan struktur karbon dari *fullerene* ke struktur *graphite* ditunjukkan dengan terjadinya puncak pergeseran Raman dari puncak-puncak yang terkait dengan *pristine* C<sub>60</sub> pada daerah luar menjadi puncak-puncak *graphite* pada daerah dalam. Pada daerah yang paling luar (daerah 1, daerah 2 dan daerah 3). Pada daerah 4 struktur sudah berubah dari *fullerene* menjadi *disordered graphite*.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai oleh program "Scientist Exchange Program (MEXT) 2002-2003 dan dilaksanakan di Grup Pengembangan Material Baru, JAERI-Japan.

## DAFTARACUAN

- [1]. A.J. MAXWELL, P.ABRUHWILER, A.NILSON, N. MARENSEN, P.RUDOLF, *Phys. B.* **49**, (1994) 10717
- [2]. KUMI MOTAI, TOMIHIRO HASHIZUME, HISANORI SHINOHARA, YAHASHI SAITO, HOWARD W. PICKERING, YUICHIRO NISHINA and TOSHIO SAKURAI. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993)450-453
- [3]. TOMIHIRO HASHIZUME, KUMI MOTAI, X.D. WANG, H. SHINOHARA, Y. SAITO, Y. MARUYAMA, K. OHNO, Y. KAWAZOE, Y. NISHINA, H.W. PICKERING, Y. KUK, and T. SAKURAI. *Phys. Rev. Lett.* **71**(18) (1993)
- [4]. WILLES H.WEBER, ROBERTO MERLIN (Eds). *Raman Scattering in Materials Science*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000)
- [5]. PING ZHOU, KAI-AN WANG, YING WANG, P.C.EKUND, M.S. DRESSELHAUS, G.DRESSELHAUSS and R.A. JISHI. *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 2595
- [6]. J.G. HOU, XIANG LI, HAIQIAN WANG, BING WANG, *J.of.Phys. and Chem. Of Solids*, **61** (2000) 995-998
- [7]. AC FERRARI AND J. ROBERTSON, *Phys. Rev B*, **61** (2000) 14095
- [8]. JOSEPH SHINAR, ZEEV VALY VARDENY, ZAKYA H. KAFABI, *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials*, Marcel Dekker, Inc. (2000)
- [9]. S. SAKAI, *J. Phys. Condensed Matter*, submitted
- [10]. S. SAKAI, *Materials Transactions* 46-4 (2005), in press
- [11]. S.J. CHASE, *Phys. Rev.B*, **46** (12) (1992) 7873