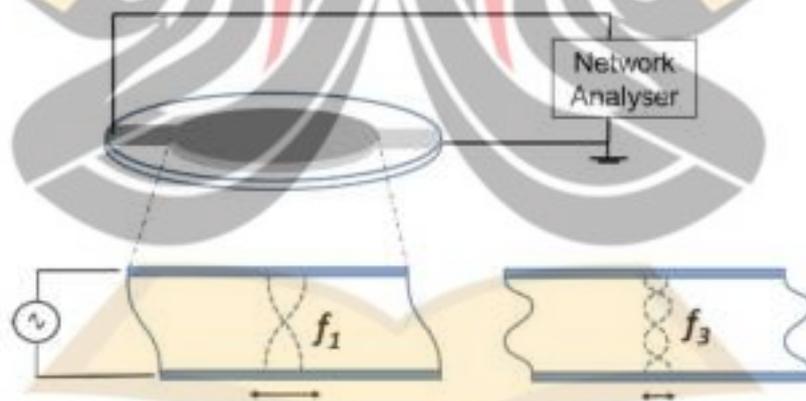


## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 *Quartz Crystal Microbalance (QCM)*

*Quartz Crystal Microbalance* atau yang disingkat QCM merupakan sensor massa dengan sensitivitas tinggi. QCM umumnya terbuat dari piringan bahan bersifat piezoelektrik seperti kristal kuarsa dengan potongan AT yang diapit oleh dua elektroda logam, biasanya terbuat dari aluminium atau emas (Kannisto dkk, 2011). Permukaan elektroda pada permukaan QCM berpotensi mengalami korosi sehingga menyebabkan sensitivitas QCM menurun (Didik dkk, 2020). Penambahan lapisan merupakan salah satu cara untuk melindungi elektroda dari korosi serta mengikat molekul-molekul yang dideteksi serta meningkatkan performa dari sensor QCM (Sutantri dkk, 2014). Proses pelapisan selain dapat menguntungkan namun juga dapat mempengaruhi sensitivitas dan kestabilan sensor karena ketebalan dan keseragaman pelapisan (Hudha dkk, 2013).



Gambar 2. 1 Skema resonansi sensor QCM (Saftics dkk, 2018)

Sensor QCM memanfaatkan efek piezoelastik kristal kuarsa sehingga ketika energi listrik diaplikasikan pada elektroda di antara kristal kuarsa akan dihasilkan gaya mekanik berupa deformasi geser karena efek piezoelektrik (Kannisto dkk, 2011);(Qiao dkk, 2016). Ketika deformasi geser terjadi, permukaan elektroda atas bergerak berlawanan arah dengan elektroda bawah seperti pada Gambar 2. 1. Gerakan tersebut menyebabkan perpindahan atom

kristal yang sejajar dengan permukaan kristal sehingga terjadi getaran pada kristal. Gelombang akustik kemudian terbentuk dan merambat melalui kristal yang menyebabkan kristal kuarsa beresonansi pada frekuensi alami sehingga terjadi frekuensi resonansi kristal. Saat beban ditambahkan pada permukaan sensor, gelombang akustik merambat ke lapisan yang diberikan dan frekuensi resonansi akan berubah. Penambahan lapisan menghasilkan gerakan osilasi berkurang sehingga frekuensi resonansi menurun (Saftics dkk, 2018);(Damos dkk, 2004). Frekuensi resonansi osilasi bergantung pada cara pemotongan kristal. Kristal kuarsa yang digunakan biasanya memiliki potongan AT karena memiliki stabilitas tinggi, frekuensi fundamental maksimum yang tidak terlalu tinggi dan koefisien suhu yang cukup baik (membentuk kurva kubik) (Hamid, 2017);(Fitriani dkk, 2014).

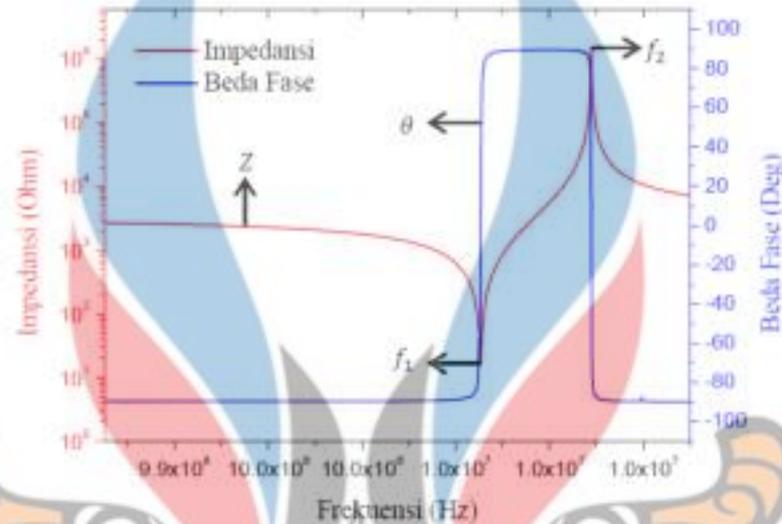
Hubungan massa dan frekuensi tersebut dijelaskan pada persamaan Sauerbrey sebagai berikut (Didik dkk, 2014):

$$\Delta f = -2 \frac{f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (2.1)$$

Dengan  $\Delta m$  merupakan perubahan massa pada sensor,  $f_0$  merupakan frekuensi alamiah kuarsa atau frekuensi sensor sebelum dilakukan pelapisan,  $A$  merupakan luas permukaan elektroda,  $\rho_q$  merupakan densitas kristal yaitu  $2,648 \text{ g/cm}^3$  dan  $\mu_q$  merupakan modulus *shear* kristal yaitu  $2,947 \times 10^{10} \text{ g/cm}^2\text{s}^2$ . Berdasarkan persamaan Sauerbrey yang memperlihatkan hubungan linear antara frekuensi resonansi dan penambahan massa dapat diasumsikan bahwa massa yang dideposisi atau lapisan yang diberikan pada permukaan kristal akan mengikuti getaran kristal (Didik dkk, 2014). Frekuensi resonansi akan menurun secara linear akibat adanya penambahan massa sehingga frekuensi resonansi pada sensor akan sebanding dengan jumlah massa yang tersimpan di permukaan sensor (Khusnah dkk, 2018).

Frekuensi resonator yang berubah menyebabkan perubahan pada kepadatan cairan dan viskositas sehingga pada kondisi tertentu frekuensi resonator akan hilang (Nuha dkk, 2019). Hal ini karena lapisan yang terdeposisi di atas QCM dapat meredam osilasi dari QCM karena pembebanan yang diakibatkan oleh sifat viskoelastis dari lapisan (Fitriani dkk, 2014). Ketika lapisan yang terdeposisi memberikan efek viskoelastik maka getaran yang terjadi pada QCM

akan teredam karena sifat material viskoelastik akan berusaha kembali ke bentuk semula ketika diberi tekanan atau gaya yang merubah deformasi fisinya (Rahayu dkk, 2014). Sifat viskoelastik lapisan dipengaruhi oleh beban statis, modulus geser, frekuensi kerja sensor dan ketebalan bahan (Nurramdaniyah dkk, 2014).



Gambar 2. 2 Grafik hubungan impedansi dan beda fase terhadap frekuensi (Fitriani dkk, 2014).

Sifat viskoelastik lapisan dianalisis dari perubahan nilai impedansi terhadap variasi dalam kecepatan rotasi, jenis pelarut dan konsentrasi sedangkan morfologi lapisan dianalisis menggunakan karakterisasi SEM dan mikroskop optik. Impedansi sensor saat kontak dengan cairan juga dipengaruhi oleh kekasaran lapisan. Jika permukaan sensor QCM tidak rata atau cenderung kasar, maka akan lebih banyak biomolekul yang melekat pada permukaan sensor. Permukaan kasar akan mengakibatkan perubahan massa yang lebih besar dibandingkan dengan permukaan rata, maka sebagian cairan akan terperangkap dan bertindak sebagai massa kaku (Nuha dkk, 2019). Pengukuran respon QCM dapat dilakukan menggunakan pengukuran frekuensi, sinyal disipasi dan juga pengukuran impedansi. Penurunan frekuensi resonansi dapat diketahui melalui kurva yang dihasilkan. Kurva yang bergeser ke kiri dan naik menunjukkan penurunan frekuensi resonansi dan peningkatan impedansi minimum sensor (Sakti dan Arinda, 2019). Impedansi listrik digunakan karena pengukuran impedansi dapat digunakan untuk menyelidiki sifat material seperti modulus geser, viskositas

dan efek penambahan massa yang disebabkan oleh lapisan pada permukaan QCM (Putri dkk, 2019). Hasil pengukuran impedansi akan disajikan dalam bentuk grafik hubungan antara frekuensi dengan impedansi seperti yang ditampilkan pada Gambar 2. 2. Gambar menunjukkan terdapat dua jenis frekuensi resonansi yaitu frekuensi resonansi seri dan frekuensi resonansi paralel. Frekuensi resonansi seri terjadi ketika impedansi minimum sedangkan frekuensi resonansi paralel terjadi ketika impedansi maksimum (Fitriani dkk, 2014).

## 2.2 Polistiren (Ps)

Polistiren merupakan salah satu polimer yang digunakan untuk memodifikasi permukaan sensor QCM. Pelapisan polistiren pada permukaan QCM dapat menghindari terjadinya korosi pada elektroda QCM dan meningkatkan kekasaran pada permukaannya. Morfologi yang lebih kasar akan memberikan kemampuan immobilisasi yang lebih baik dibandingkan yang halus. Selain itu lapisan polistiren dapat membentuk matrik sehingga mengikat biomolekul secara fisik tanpa mempengaruhi frekuensi osilasi kristal QCM. Pada ikatan fisik molekul akan menempel dan terperangkap pada celah permukaan QCM (Wulansari dkk, 2014);(Rahayu dkk, 2014).

Di beberapa kondisi, permukaan polistiren dimodifikasi sesuai dengan kondisi yang dibutuhkan (Khusnah dkk, 2018). Polistiren dideposisi pada permukaan QCM dilarutkan menggunakan pelarut. Penambahan pelarut memberikan morfologi permukaan yang berbeda (Rahayu dkk, 2014). Sifat fisika dan kimia dari masing-masing pelarut digunakan dalam pemilihan pelarut yang kemudian disesuaikan dengan kebutuhan pemanfaatan lapisan yang diharapkan. Terdapat beberapa jenis pelarut organik yang digunakan untuk melarutkan polimer (Rahmawati, 2014). Jenis pelarut yang dapat digunakan sebagai pelarut polistiren yaitu kloroform, toluena, xilena, dan THF. Dari keempat pelarut tersebut penggunaan pelarut kloroform dapat meningkatkan pengikatan biomolekul dibandingkan dengan pelarut lain. Kloroform memiliki kemampuan menguap tertinggi sehingga menghasilkan permukaan paling tebal dan paling kasar. Hal ini mengakibatkan lapisan memiliki permukaan yang lebih luas

yang memungkinkan lebih banyak biomolekul terikat dengan lapisan polistiren. (Djoko dkk, 2014). [www.itk.ac.id](http://www.itk.ac.id)

### 2.3 Zinc Phthalocyanine (ZnPc)

Phthalocyanine merupakan senyawa organik yang memiliki sifat unik yaitu tidak beracun, bersifat semikonduktor, dan memiliki sifat optik yang menarik (Hamid, 2017). Bahan ini banyak digunakan sebagai bahan *photovoltaic*, *photodetector*, transistor organik, bahan *electroluminescence organic* dan sensor. ZnPc seperti pada Gambar 2. 3. memiliki rumus kimia  $C_{32}H_{16}N_8Zn$  yang terdiri dari atom-atom membentuk struktur benzena C-N-H (Santjojo dkk, 2015);(Wulansari dkk, 2014). ZnPc digunakan sebagai bahan deposisi yang dibuat menjadi larutan karena bahan berbentuk cairan lebih mudah untuk terevaporasi (Sutantri dkk, 2014).



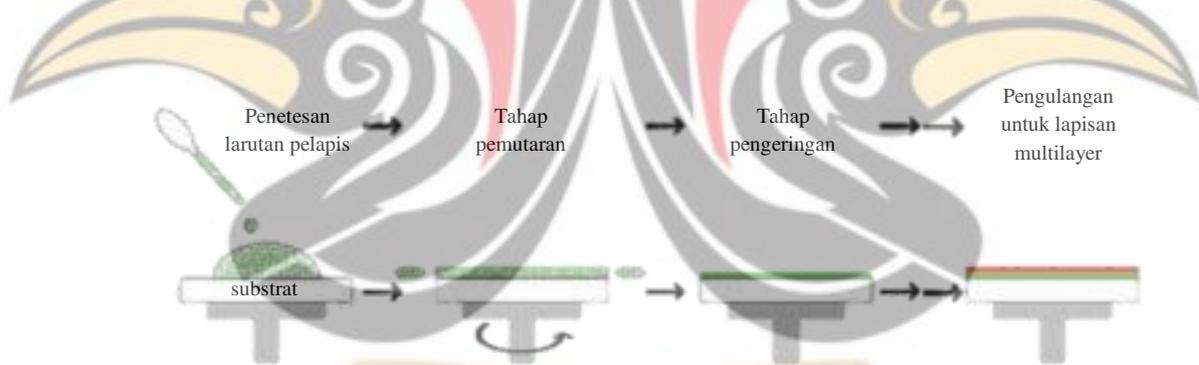
Gambar 2. 3 Struktur Kimia ZnPc (Rivai, 2009).

Struktur ini mempunyai karakteristik mampu berikatan kuat dengan biomolekul yaitu plasma protein darah (Robiandi dkk, 2014). Molekul tidak hanya menempel pada permukaan namun juga berikatan dengan unsur penyusun lapisan (Wulansari dkk, 2014). Kemampuan ZnPc berinteraksi kuat dengan biomolekul membuat ZnPc berpotensi digunakan sebagai lapisan fungsional untuk meningkatkan kemampuan immobilisasi terhadap biomolekul pada QCM yang telah dilapisi oleh bahan polimer (Robiandi dkk, 2014). Kekasaran permukaan [www.itk.ac.id](http://www.itk.ac.id)

pada proses pelapisan ZnPc dapat dikontrol untuk mencegah terjadinya efek peredaman pada sensor QCM (Masruroh dkk, 2015).

## 2.4 Spin Coating

Teknik pelapisan dengan metode *spin coating* merupakan teknik yang baik digunakan untuk menghasilkan lapisan tipis dengan ketebalan seragam yang berkisar antara 0,3-5,0 mikrom pada permukaan substrat yang relatif datar (Rahmawati, 2014). Metode *spin coating* merupakan metode yang paling mudah dan cepat dalam penumbuhan lapisan tipis serta menghasilkan lapisan dengan kualitas tinggi dan biaya pembuatan yang relatif murah. Metode *spin coating* adalah pelapisan yang dilakukan di atas substrat yang berputar dengan kecepatan tertentu sehingga timbul gaya sentrifugal, bahan yang menempel pada permukaan substrat akan mengalir ke arah pinggir substrat dan pelarut menguap (Sahanaya dkk, 2018). Skema melakukan metode *spin coating* ditunjukkan pada Gambar 2. 4 (Kandjani dkk, 2015).



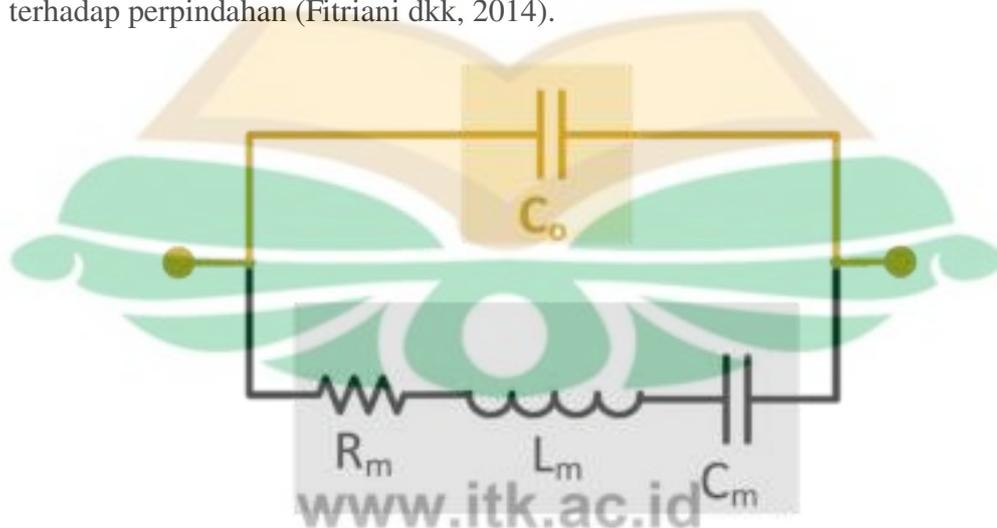
Gambar 2. 4 Skema metode *spin coating* (Kandjani dkk, 2015)

Prinsip kerja metode *spin coating* terbagi menjadi tiga tahap yaitu tahap penetasan larutan, tahap pemutaran *spin coater*, dan tahap pengeringan. Tahap pertama substrat diletakkan pada wadah yang dapat berputar di dalam ruang vakum. Sejumlah larutan atau gel diteteskan di atas permukaan substrat yang berputar menggunakan mikropipet dengan jarak yang sangat dekat ke permukaan substrat. Larutan yang diteteskan pada permukaan substrat akan menyebar ke seluruh permukaan substrat karena adanya pengaruh gaya sentrifugal. Semakin cepat putaran *coater* maka lapisan yang diperoleh akan semakin homogen

(Ummah, 2018). Gaya sentrifugal yang dihasilkan akan digunakan untuk mendistribusikan larutan pelapis ke seluruh permukaan substrat (Hamid, 2017). Material pelapis yang digunakan merupakan polimer dengan bentuk larutan dan pelarut yang mudah menguap (Rahmawati, 2014). Pelarut dari lapisan kemudian akan menguap dari lapisan (Hamid, 2017). Ketebalan lapisan yang dihasilkan akan beragam mengikuti kombinasi campuran polimer dan pelarut yang mempengaruhi sifat mekanik dari suatu biosensor (Rahmawati, 2014).

## 2.5 Impedansi

Impedansi digunakan untuk mengukur perubahan frekuensi dan perubahan resistansi QCM dengan stabil dan akurat sehingga menghasilkan informasi mengenai perubahan massa dan disipasi. Impedansi diukur dekat dengan frekuensi resonansi yang memungkinkan untuk membedakan antara perubahan frekuensi yang dipengaruhi oleh massa (Farka dkk, 2015). Impedansi ( $Z$ ) didefinisikan sebagai rasio dari tegangan disekitar resonansi kristal dan arus yang mengalir pada kristal. Pengukuran impedansi dapat dilakukan pada berbagai jenis resonansi kristal. Analisis impedansi pada QCM dilakukan dengan mengukur tegangan yang datang berbanding tegangan sinusoidal yang dipantulkan kristal kuarsa di sekitar frekuensi resonansi, kemudian dapat dilakukan perhitungan besar impedansi dan fase (Hamid, 2017). Besar nilai dari impedansi ( $|Z|$ ) merupakan pengukuran redaman sinyal sedangkan sudut fase ( $\theta_z$ ) merupakan pengukuran jeda tegangan terhadap perpindahan (Fitriani dkk, 2014).



Gambar 2. 5 Skema *Butterworth-Van Dyke* (BVD) (Alassi dkk, 2017).

Impedansi QCM memiliki parameter-parameter yang dapat di modelkan menggunakan sirkuit *Butterworth-Van Dyke* (BVD) yang ditunjukkan pada Gambar 2. 5. Model rangkaian BVD terdiri dari rangkaian RLC dengan dua cabang yang tersusun secara paralel. Cabang pertama terdapat komponen tunggal yaitu kapasitansi paralel  $C_0$  yang menunjukkan kapasitansi elektroda dan kristal kuarsa yang bertindak sebagai bahan dielektrik dengan nilai kapasitansi bergantung pada geometri kristal. Cabang kedua memiliki 3 komponen yaitu resistor  $R_m$ , induktor  $L_m$ , dan kapasitor seri  $C_m$ . Resistor R mewakili energi osilasi yang hilang, induktor L mewakili komponen inersia terkait massa getar karena perubahan massa selama osilasi. Kapasitor seri  $C_m$  mewakili energi osilasi yang tersimpan dan disipasi energi osilasi dari suatu struktur kristal kuarsa dan kontak kristal dengan medium (Alasi dkk,2017);(Naba dan Sakti, 2017).

## 2.6 *Vacuum Evaporation*

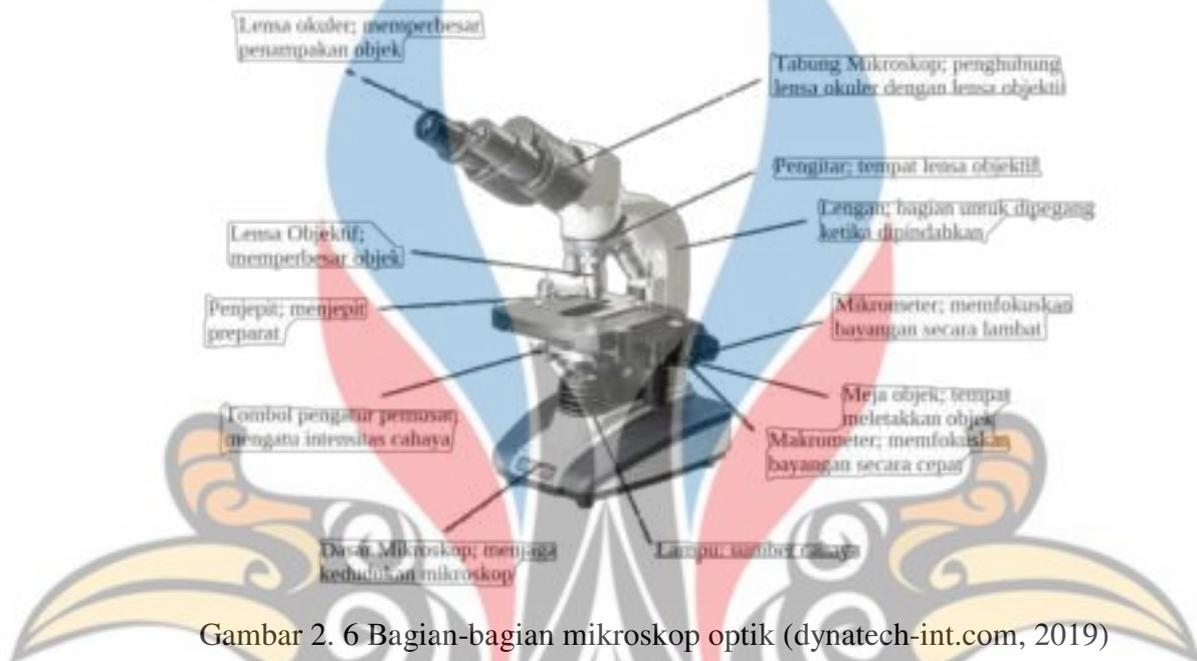
Sistem pada *vacuum evaporation* terdiri dari evaporator dan pengontrol panas. Evaporator biasanya berupa keramik yang dipanaskan dengan pemanas filamen tungsten (Santjojo dkk, 2016). Keuntungan dari metode evaporasi vakum adalah kemurnian dari material yang dideposisikan lebih tinggi dibandingkan dengan metode lain serta lapisan yang diperoleh lebih halus, kebersihan lingkungan pada proses pembuatan karena terjadi dalam ruang vakum dan pertumbuhan lapisan terjaga baik, prosesnya cepat dan mudah (Novitasari dkk, 2015).

## 2.7 Karakterisasi Morfologi

### 2.7.1 Mikroskop Optik

Mikroskop adalah sebuah alat untuk melihat objek dengan ukuran yang sangat kecil (Mariyana, 2012). Mikroskop terdiri dari tiga sistem lensa yaitu lensa objektif, lensa okuler, dan lensa kondensor yang ditampilkan pada Gambar 2. 6. Lensa objektif dan okuler terletak pada kedua ujung tabung pada mikroskop. Pada bagian ujung bawah mikroskop terdapat dudukan lensa objektif berkapasitas tiga lensa atau lebih dengan perbesaran yang bervariasi. Di bagian bawah tabung mikroskop terdapat tempat preparat untuk mengamati sampel. Lensa kondensor

akan membiaskan cahaya masuk sehingga mengenai spesimen dan diteruskan ke lensa objektif. Lensa objektif digunakan untuk melakukan perbesaran pada mikroskop. Cahaya selanjutnya diteruskan oleh lensa objektif menuju lensa okuler dan diteruskan ke mata atau kamera. Mikroskop optik mempunyai perbesaran mulai dari 400× sampai dengan 1400× (Respati dkk, 2008).

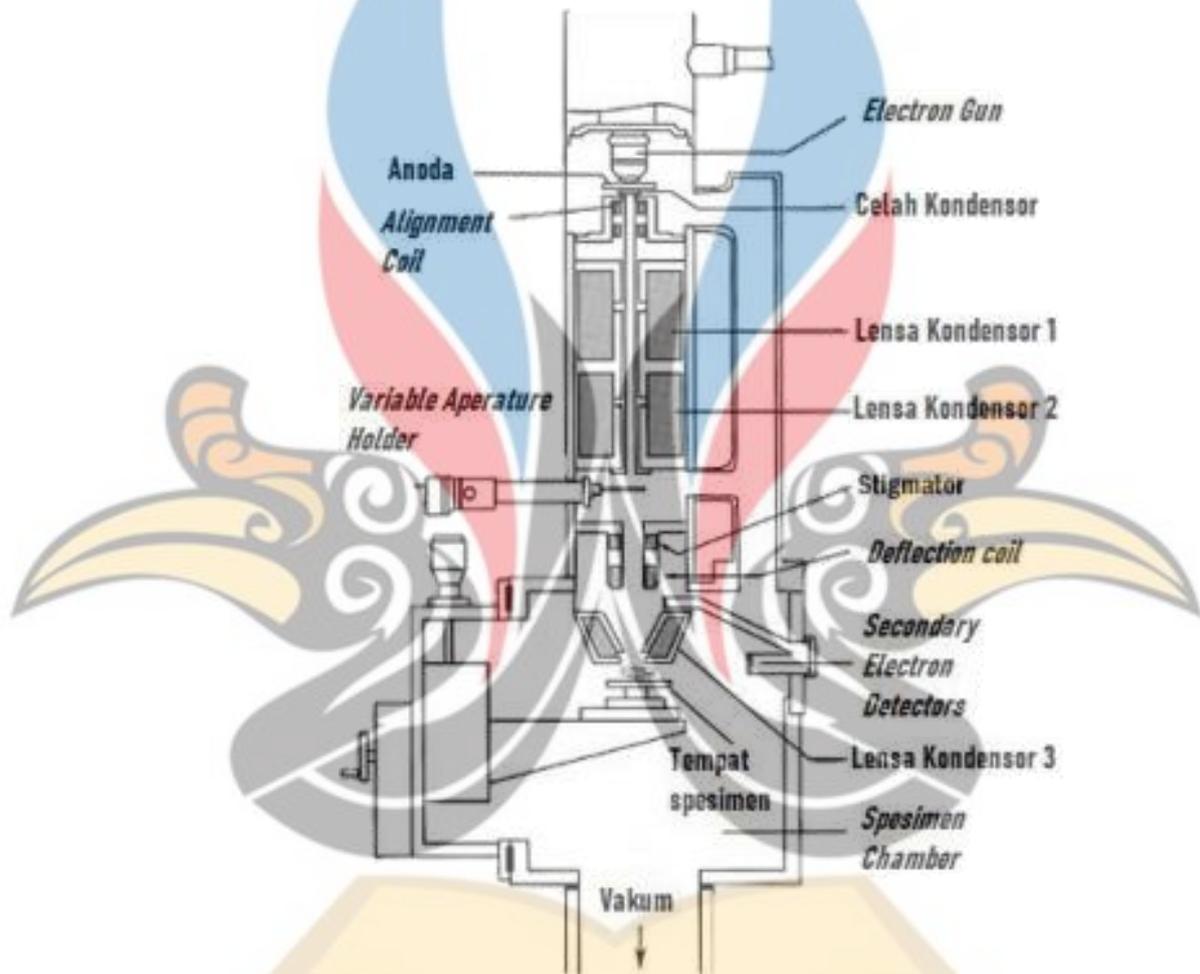


Gambar 2. 6 Bagian-bagian mikroskop optik (dynatech-int.com, 2019)

### 2.7.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan salah satu jenis mikroskop yang menggunakan elektron untuk melihat benda dengan resolusi tinggi seperti yang ditampilkan pada Gambar 2. 7. SEM digunakan untuk mengetahui struktur mikro seperti porositas, bentuk permukaan dan retakan pada benda padat. SEM memiliki tiga pasang lensa elektromagnetik yang berfungsi memfokuskan berkas elektron menjadi sebuah titik kecil. Semakin kecil berkas difokuskan maka semakin besar resolusi lateral yang dihasilkan. Sumber elektron pada SEM berupa filamen dari bahan kawat tungsten yang dapat menyediakan berkas elektron dengan energi tunggal (monokromatik) (Sujatno dkk, 2015). Prinsip kerja SEM dimulai dengan *electron gun* yang menghasilkan berkas sinar elektron yaitu filamen yang dipanaskan. *Electron gun* akan memancarkan gelombang elektron dan terkondensasi pada lensa kondensor yang kemudian terfokus sebagai titik yang jelas pada lensa objektif. *Scanning coil* yang diberi

energi akan menghasilkan medan magnetik untuk sinar elektron. Berkas sinar elektron yang mengenai layar akan menghasilkan elektron sekunder dan kemudian dikumpulkan oleh detektor sekunder atau detektor *backscatterer*. Gambar terdiri dari ribuan titik berbagai intensitas pada permukaan *cathode ray tube* (CRT) sebagai topografi gambar (Gunawan dan Azhari, 2010).



Gambar 2. 7 Bagian-bagian SEM (jeremyjordan.me, 2016)

## 2.8 Penelitian Terdahulu

Berikut adalah rangkuman hasil penelitian terdahulu yang memiliki keterkaitan dengan penelitian yang telah dilakukan.

Tabel 2. 1 Penelitian terdahulu

No	Nama dan Tahun Publikasi	Hasil
1	Sutantri, 2014	Material : ZnPc Metode : Pengaruh laju pemanasan terhadap morfologi pada lapisan ZnPc di atas QCM dengan metode evaporasi Hasil : laju pemanasan berpengaruh terhadap tingkat kerataan lapisan yang terdeposisi. Semakin laju pemanasan lapisan semakin merata begitu pula sebaliknya.
2	Prisma, 2014	Material : Polistiren dan ZnPc Metode : Pengaruh konsentrasi dan viskositas polistiren terhadap morfologi permukaan dan ketebalan lapisan ZnPc Hasil : perubahan konsentrasi berbanding lurus dengan ketebalan lapisan polistiren dan semakin tinggi viskositas larutan maka lapisan polistiren makin berongga serta lapisan ZnPc yang terbentuk semakin tebal.
3	Wulansari, 2014	Material : ZnPc, polistiren dan kaca Metode : pengaruh substrat kaca dan polistiren terhadap morfologi lapisan ZnPc dengan metode evaporasi Hasil : lapisan ZnPc yang terdeposisi pada substrat kaca lebih menyebar dan terkonsentrasi di bagian pinggir sedangkan pada substrat polistiren lapisan cenderung terkonsentrasi di bagian tertentu.
4	Fitriani, 2014	Material : polistiren dan ZnPc Metode : ketebalan lapisan ZNPc pada permukaan QCM/Ps terhadap sifat viskoelastik berdasarkan nilai impedansi. Hasil : nilai impedansi sebanding dengan ketebalan lapisan ZnPc yang bersesuaian dengan sifat viskoelastik. Semakin tebal lapisan ZnPc yang terdeposisi maka efek redaman pada sensor akan semakin besar.
5	Rahayu, 2014	Material : polistiren, toluene, dan kloroform Metode : pengaruh pelarut toluena dan kloroform terhadap morfologi lapisan polistiren dan sifat viskoelastik QCM. Hasil : morfologi lapisan polistiren dengan pelarut kloroform lebih kasar dan massa yang terdeposisi lebih banyak dibandingkan lapisan polistiren dengan pelarut toluena. Sifat viskoelastik lapisan dengan kedua jenis pelarut sama-sama menghasilkan sifat rigid.
6	Didik, 2014	Material :QCM/Ps dan ZnPc Metode : pengukuran ketebalan lapisan polistiren dan ZnPc dengan modifikasi persamaan sauerbrey dan SEM Hasil : ketebalan lapisan menggunakan persamaan

No	Nama dan Tahun Publikasi	Hasil
		saurbrey sebesar 0,45 $\mu\text{m}$ untuk lapisan polistiren dan 0,676 $\mu\text{m}$ untuk lapisan ZnPc sedangkan ketebalan lapisan menggunakan SEM sebesar 5,33 untuk lapisan polistiren dan 10,4 untuk lapisan ZnPc.
7	Robiandi, 2014	Material : ZnPc dan polistiren Metode : pengaruh laju deposisi terhadap morfologi lapisan ZnPc pada permukaan QCM/Ps dengan metode evaporasi vakum Hasil : peningkatan laju deposisi menghasilkan peningkatan ukuran serat dan pori pada struktur ZnPc dan semakin tinggi panas pada proses evaporasi kan meningkatkan kekasaran permukaan.
9	Masruroh, 2015	Material : Polistiren Metode : distribusi lapisan polistiren pada permukaan QCM menggunakan metode <i>spray coating</i> . Hasil : lapisan polistiren dipengaruhi oleh jarak nozzle ke target. Variasi ketebalan lapisan akan mempengaruhi impedansi minimum sensor.
10	Djoko, 2016	Material : Polistiren, ZnPc, Kloroform, Toluene, THF, dan Xilene Metode : morfologi lapisan polistiren pada lapisan ZnPc terhadap jenis pelarut (kloroform, toluene, THF dan xylene) dan perubahan frekuensi resonansi pada sensor QCM Hasil :morfologi lapisan ZNPc dengan pelarut kloroform menghasilkan permukaan yang lebih rata dan peningkatan jumlah molekul yang melekat pada permukaan ZnPc yang akan meningkatkan perubahan frekuensi.
11	Sakti, 2020	Material : Polistiren Metode : pengaruh pelapisan terhadap impedansi pada sensor QCM dengan metode spin coating. Hasil : nilai impedansi sensor QCM dengan lapisan polistiren dipengaruhi oleh distribusi lapisan. Distribusi lapisan yang tidak merata menghasilkan efek massa negatif pada sensor.