

STUDI EFEK PERMUKAAN SUBSTRAT ITO PADA PROSES DEPOSISI FILM DR-19 DENGAN METODE E-PVD

Haryati Lalo, Satyano Mongan, Patricia Silangen

Prodi Fisika FMIPA Universitas Negeri Manado

email: haryatilalo1998@gmail.com

ABSTRAK. Molekul dan polimer dengan struktur rantai terkonjugasi seperti molekul organik Disperse Red-19 (DR-19) memiliki elektron- π yang terdelokalisasi sepanjang rantai konjugasi molekul dan mudah digerakkan oleh medan listrik dari luar, sehingga bahan tersebut memiliki polarisabilitas listrik yang besar dan menunjukkan respons optik yang cukup tinggi dan sangat cepat. Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengkaji efek permukaan substrat Indium Tin Oxide (ITO) dalam mengatur orientasi molekul film DR-19 dan pengaruh medan listrik luar ($E=1,9$ MV/m) dalam mengatur orientasi molekul film DR-19. Metode fabrikasi yang digunakan adalah metode E-PVD yaitu metode PVD (Physical Vapor Deposition) berbantuan medan listrik luar E . Film dibuat di atas permukaan substrat ITO dengan deposisi molekul-molekul DR-19 pada variasi medan listrik luar yaitu tanpa medan listrik (zero field) dan medan listrik $E=1,9$ MV/m. Film dianalisis dan dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi Difraksi sinar-X (XRD). Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa dengan bantuan medan listrik luar sebesar $1,9$ MV/m, film yang dihasilkan menunjukkan keteraturan struktur yang meningkat dengan ditandai terbentuknya struktur kristalin dalam film DR-19. Metode E-PVD (metode PVD berbantuan medan listrik luar E) sangat efektif dalam menyusun molekul-molekul DR-19 sehingga molekul-molekul tersebut bisa tersusun teratur parallel tegak lurus permukaan substrat ITO.

Kata Kunci : Disperse Red-19, E-PVD, ITO.

ABSTRACT. Molecules and polymers with a conjugated chain structure such as the organic molecule Disperse Red-19 (DR-19) have delocalized π -electrons along the conjugation chain of the molecule and are easily moved by external electric fields, so that these materials have a large electrical polarizability and exhibit an optical response, which is quite high and very fast. This research was conducted with the aim of studying the surface effect of the Indium Tin Oxide (ITO) substrate in regulating the molecular orientation of the DR-19 film and the effect of the external electric field ($E = 1.9$ MV/m) in regulating the molecular orientation of the DR-19 film. The fabrication method used is the E-PVD method, namely the PVD (Physical Vapor Deposition) method assisted by an external electric field.) and the electric field $E = 1.9$ MV/m. The films were analyzed and characterized using X-ray diffraction spectroscopy (XRD). The XRD characterization results showed that with the help of an external electric field of 1.9 MV / m, the resulting film showed an increased structural order, marked by the formation of a crystalline structure in the DR-19 film. The E-PVD method (PVD method assisted by an external electric field E) is very effective in arranging DR-19 molecules so that the molecules can be arranged in an orderly parallel perpendicular to the surface of the ITO substrate.

Keywords: Disperse Red-19, E-PVD, ITO.

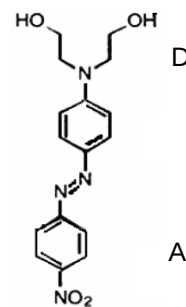
PENDAHULUAN

Molekul dan polimer dengan struktur rantai terkonjugasi seperti molekul organik Disperse Red-19 (DR-19) memiliki elektron- π yang terdelokalisasi sepanjang rantai konjugasi molekul dan mudah digerakkan oleh medan listrik dari luar, sehingga bahan tersebut memiliki polarisabilitas listrik yang besar dan menunjukkan respons optik yang cukup tinggi dan sangat cepat.

Untuk memenuhi tuntutan aplikasi dalam teknologi fotonik, maka pada bahan fotoresponsif organik seperti bahan DR-19 perlu dilakukan optimalisasi sifat optik dan sifat-sifat pendukung lainnya (sifat mekanik, termal dan optik) melalui modifikasi/rekayasa struktur dan susunan molekul. Selain itu, kemajuan dalam aplikasi devais fotonik sangat berkaitan dengan perkembangan teknik fabrikasi film tipis yang berkualitas karena untuk aplikasi tersebut, bahan fotoresponsif bersangkutan perlu diproses dalam bentuk film tipis. Namun sifat bahan tidak hanya ditentukan oleh sifat mikroskopik masing-masing molekul, tetapi juga sangat dipengaruhi oleh susunan molekul dalam film yang terbentuk.

Struktur molekul Disperse Red-19 ditunjukkan seperti pada Gambar 1 di bawah ini. Molekul ini terdiri atas gugus [N-ethyl-N-2-ethylhydroxy]amino sebagai donor elektron, NO₂ sebagai akseptor elektron, dan gugus azobenzene yang memiliki ikatan konjugasi sebagai jembatan elektron- π antara kedua grup. Dari struktur molekul ini tampak bahwa molekul tersebut memiliki sifat optik nonlinear orde kedua dan memiliki momen dipol yang permanen dalam arah sepanjang rantainya karena berkaitan dengan strukturnya yang bersifat nonsentrosimetrik (tidak memiliki pusat simetri). Namun walaupun molekulnya nonsentrosimetrik, sifat-sifat optik nonlinear orde kedua tidak otomatis muncul karena masih harus dilihat bagaimana susunan dari dipol-dipol molekulnya dalam susunan kristalnya. Jika dipol-dipol molekul tersusun secara teratur paralel maka jumlah momen dipol menjadi besar dan filmnya akan memiliki sifat optik nonlinear orde kedua, namun jika susunannya adalah antiparalel maka sifat optik nonlinear orde kedua (SHG) akan hilang dan muncul Third Harmonic Generation (THG) (Wenas, 2009).

Molekul DR-19 memiliki susunan yang terdiri dari tiga gugus utama seperti ditunjukkan dalam Gambar 1. berikut ini.



Gambar 1. Struktur molekul DR-19

Momen dipol dalam film bahan organik optik nonlinear tidak hanya dapat diimbis dengan cara konvensional seperti proses pengutuban listrik (electric field poling) dan metode pembentukan film konvensional seperti dip-coating dan spin-coating, tetapi juga diperoleh dengan metode lebih canggih seperti: LB (Langmuir-Blodgett), SAM (Self-Assembled Monolayer), CVD (Chemical Vapor Deposition) dan metode PVD (Physical Vapor Deposition). Dibandingkan dengan metode lainnya, metode PVD memiliki beberapa keunggulan yaitu: tidak memerlukan persiapan bahan dengan mencari pelarut yang tepat, prosesnya kering dan hasilnya langsung bersih (prosesnya berlangsung dalam vakum), permukaannya rata/halus dengan ketebalan homogen, dapat menghasilkan film yang molekul-molekulnya terorientasi di atas permukaan substrat, dan relatif mudah dikendalikan. Metode fabrikasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode E-PVD yaitu metode PVD yang diperlengkapi dengan medan listrik luar (E). Medan listrik berfungsi untuk mengorientasikan molekul pada saat terdeposisi. Dibandingkan dengan metode PVD biasa, keunggulan metode E-PVD adalah dapat mendeposisi molekul polar dengan susunan teratur paralel tegak lurus pada permukaan substrat, sehingga dapat dihasilkan film tipis yang memiliki SHG yang besar.

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengkaji efek permukaan substrat Indium Tin Oxide (ITO) dalam mengatur orientasi molekul film DR-19 dan pengaruh medan listrik luar ($E=1,9$ MV/m) dalam mengatur orientasi molekul film DR-19.

Sifat Fisis dan Kimia dari Bahan DR-19

Salah satu bahan organik terkonjugasi yang banyak digunakan adalah Disperse Red-19 (DR-19). Molekul ini terdiri atas gugus [N-ethyl-N-2-ethylhydroxy]amino sebagai donor elektron, NO₂ sebagai akseptor elektron, dan gugus azobenzene yang memiliki ikatan konjugasi sebagai jembatan elektron- π antara kedua grup. Dari struktur molekul ini tampak bahwa molekul tersebut memiliki sifat

optik nonlinear orde kedua dan memiliki momen dipol yang permanen dalam arah sepanjang rantainya karena berkaitan dengan strukturnya yang bersifat nonsentrosimetrik (tidak memiliki pusat simetri). Namun walaupun molekulnya nonsentrosimetrik, sifat-sifat optik nonlinear orde kedua tidak otomatis muncul karena masih harus dilihat bagaimana susunan dari dipol-dipol molekulnya dalam susunan kristalnya. Jika dipol-dipol molekul tersusun secara teratur paralel maka jumlah momen dipol menjadi besar dan filmnya akan memiliki sifat optik nonlinear orde kedua, namun jika susunannya adalah antiparalel maka sifat optik nonlinear orde kedua (SHG) akan hilang dan muncul Third Harmonic Generation (THG).

Kemajuan dalam aplikasi devais fotonik dengan bahan optik nonlinear dan fotorefraktif sangat berkaitan dengan perkembangan teknik fabrikasi film tipis yang berkualitas karena untuk aplikasi tersebut, bahan fotoresponsif bersangkutan perlu diproses dalam bentuk film tipis. Proses deposisi film, tidak boleh menimbulkan kerusakan atau perubahan struktur molekulnya. Film yang dihasilkan harus memiliki permukaan yang rata, halus, ketebalan yang homogen dan tingkat kemurnian yang tinggi. Selain itu, film yang terbentuk harus memiliki transparansi optik, stabilitas termal dan kekuatan mekanik yang baik.

Film polimer yang kuat dan berkualitas baik umumnya dibuat dengan proses spin coating dan metode pelarut lainnya (Prasad et al., 2001). Film yang dihasilkan dengan metode ini biasanya diberikan perlakuan tambahan seperti aniling untuk membersihkan sisa pelarut yang ada dalam film dan poling listrik untuk membuat keteraturan susunan molekul dalam film. Namun metode spin coating dan metode berbasis pelarut lainnya tidak sesuai untuk molekul organik yang kecil seperti DR-19 karena dapat menimbulkan masalah yang berkaitan dengan kerataan permukaan, ketebalan yang homogen, dan susunan orientasi molekul.

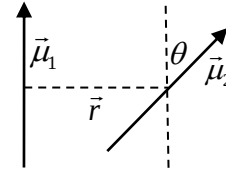
Model Interaksi Dipol-Dipol Dan Pengaruh Medan Listrik

Molekul polar yang memiliki momen dipol listrik dapat berinteraksi dengan molekul polar lainnya, interaksi ini dikenal dengan interaksi dipol-dipol. Besarnya energi potensial dari interaksi 2 dipol listrik yang berjarak r (dalam koordinat bola) adalah:

$$U_{DD} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r})] \quad (1)$$

Energi potensial dari interaksi dipol-dipol ini bergantung pada sudut orientasi dan jarak kedua dipol.

Tinjau interaksi dipol-dipol dalam konfigurasi seperti terlihat pada Gambar 2 berikut:



Gambar 2. Interaksi dipol-dipol

Untuk kasus tersebut di atas, persamaan (1) menjadi:

$$U_{DD} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 \mu_2 \cos\theta}{r^3} \quad (2)$$

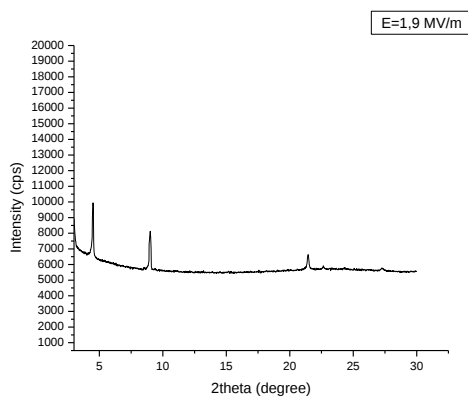
Berdasarkan persamaan (2), energi potensial dipol $\vec{\mu}_2$ maksimum pada sudut orientasi $\theta = 0$ dan akan minimum ketika sudut orientasi $\theta = \pi$. Karena dipol-dipol cenderung mengambil keadaan paling stabil yang ditandai dengan energi potensial yang minimum, maka kedua momen dipol itu akan memilih orientasi antiparalel. Dengan demikian molekul lain yang berdekatan tidak semuanya akan terdeposisi dengan ujung yang dapat menghasilkan ikatan hidrogen yang memberikan *anchoring* (penjangkaran). Oleh sebab itu struktur filmnya tidak stabil.

Untuk mengatasi kelemahan tersebut di atas, diperlukan medan listrik yang dapat mendorong dan mengarahkan molekul-molekul dipol dengan ujung **D** yang menuju ke substrat. Medan listrik yang digunakan untuk maksud tersebut dapat diatur berdasarkan rumusan berikut ini

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 \mu_2 \cos\theta}{r^3} - \mu_2 E \cos\theta \quad (3)$$

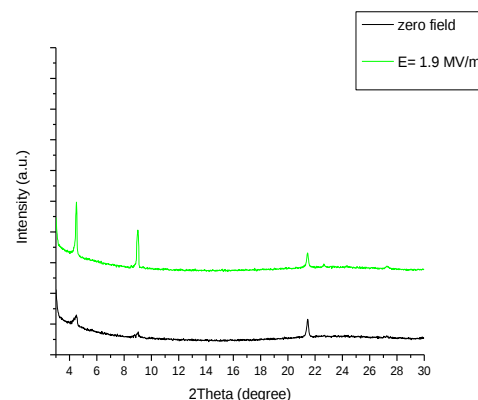
dengan asumsi bahwa salah satu dipol, misalnya $\vec{\mu}_1$ telah terdeposisi sebelumnya, dan medan listrik $\vec{E}$ sejajar dipol $\vec{\mu}_1$. Berdasarkan persamaan (3) telah diperoleh hasil simulasi yang diperlihatkan dalam Gambar 3 di bawah ini (Wenas, 2009).

Tampak dalam Gambar 3, bahwa dalam keadaan tanpa medan atau medan listrik kecil, orientasi molekul belum dapat mencapai konfigurasi paralel sempurna.



Gambar 6. Karakterisasi XRD dari film DR-19 terdeposisi di atas substrat ITO pada medan listrik 1,9 MV/m.

Karakterisasi XRD dari film DR-19 terdeposisi di atas substrat ITO untuk zero field dan $E = 1,9$ MV/m diperlihatkan pada Gambar 7. Dari Gambar 7, tampak untuk zero field film DR-19 masih amorf (molekul-molekul DR-19 belum tersusun teratur parallel tegak lurus substrat ITO), dan untuk medan listrik luar $E = 1,9$ MV/m tampak bahwa film DR-19 sudah kristal artinya bahwa molekul-molekul DR-19 sudah tersusun teratur parallel tegak lurus permukaan substrat ITO. Dari Gambar tersebut terdapat dua puncak yang tajam pada $2\theta = 4.5014$ derajat dan 9.0064 derajat. Dengan menggunakan persamaan untuk $m=1$ dengan $2\theta = 4.5014$ derajat diperoleh $d = 19,62$ angstrom, sedangkan dengan $2\theta = 9.0064$ derajat diperoleh $d = 9,81$ angstrom. Itu artinya molekul DR-19 terorientasi parallel tegak lurus permukaan substrat ITO. Hasil ini menyatakan bahwa molekul DR-19 terorientasi tegak lurus pada permukaan substrat ITO dengan konfigurasi head-tail (stacking). Puncak difraksi pada $2\theta = 21.5$ derajat berasal dari gelas ITO yang kurang lebih konstan terhadap kenaikan medan listrik. Tampak juga dari Gambar 7 bahwa terjadi peningkatan intensitas difraksi dan lebih tajam pada medan listrik $E = 1,9$ MV/m. Ini menyatakan bahwa terjadi peningkatan kristalinitas (organisasi molekul kristalin) dalam film dengan peningkatan medan listrik. Artinya molekul-molekul DR-19 yang terdeposisi teratur paralel tegak lurus substrat ITO lebih banyak dengan peningkatan medan listrik.



Gambar 7. Karakterisasi XRD film DR-19 terdeposisi di atas substrat ITO untuk zero field dan $E = 1,9$ MV/m.

KESIMPULAN

Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa dengan bantuan medan listrik luar sebesar 1,9 MV/m, film yang dihasilkan menunjukkan keteraturan struktur yang meningkat dengan ditandai terbentuknya struktur kristalin dalam film DR-19. Metode E-PVD (metode PVD berbantuan medan listrik luar E) sangat efektif dalam menyusun molekul-molekul DR-19 sehingga molekul-molekul tersebut bisa tersusun teratur parallel tegak lurus substrat ITO.

DAFTAR PUSTAKA

- Cui, Y., M. Wang, L. Chen and G. Qian. 2004. Synthesis and Spectroscopic Characterization of an Alkoxysilane Dye Containing C. I. Disperse Red 1. *Dyes and Pigments* 62: 45-49.
- Prasad, P.N, S.J. Chung, K.S. Kim, T.C. Lin, Y. Shen, P. Markowics, and G.H. He, 2001. Nano-Photonics: Nanoscale Optical Science and Technology, International Conference on Photo-responsive organics and Polymers.
- Sigma-Aldrich, 2006.
- Wenas, D.R. 2009. Sifat Optik Film Tipis Molekul DR-1. Bandung: UNPAD Press. ISBN: 978-979-3985-19-0.
- Wenas, D.R., Herman, R.E. Siregar, M.O. Tjia. 2010. X-Ray Diffraction Pattern and Optical Properties of Disperse Red-1 Thin Films Deposited by Electric Field Assisted PVD Method. *American Institute of Physics* 978-0-7354-0797-8:349-352.

- Wenas, D.R., Marianus, C.A.N. Bujung. 2019. Influence of ITO Substrate Surface and External Electric Field to Improve DR-1 Film Refractive Index Using PVD Method. IJRTE. 8 Issue-1s, May 2019.
- Wenas, D.R. and C.A.N. Bujung. 2019. Effect of substrate surface on DR-19 films deposition process with using EFA-PVD method. Journal of Physics. 1317 (2019) 012059.