

PENGARUH MEDAN LISTRIK TERHADAP ORIENTASI MOLEKUL DISPERSE RED-19 TERDEPOSISI DI ATAS SUBSTRAT SILANE DENGAN METODE PHYSICAL VAPOR DEPOSITION

Deitje Sumolang, Donny R. Wenas dan Alfrits Komansilan
Prodi Fisika FMIPA Universitas Negeri Manado
deytjesumolang@gmail.com

ABSTRAK. Molekul Disperse Red 19 (DR-19) dikenal sebagai bahan yang sangat potensial bagi aplikasi divais fotonik seperti saklar optik (optical switching) dan penyimpanan data optik (optical data storage). Untuk aplikasi divais fotonik tersebut diperlukan film yang berkualitas baik yaitu memiliki permukaan rata, ketebalan homogen, stabilitas optik, dan sifat optik yang baik. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji efek permukaan substrat silane dan medan listrik luar 3,3 MV/m dalam mengatur orientasi molekul film DR-19 di atas permukaan substrat silane. Metode fabrikasi yang digunakan adalah metode PVD (Physical Vapor Deposition) berbantuan medan listrik luar. Film dibuat di atas permukaan substrat silane dengan deposisi molekul-molekul DR-19 pada variasi medan listrik luar yaitu tanpa medan listrik (zero field) dan medan listrik $E=3,3$ MV/m. Film dianalisis dan dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi Difraksi sinar-X (XRD).

Hasil analisis pengukuran Difraksi sinar-X memperlihatkan bahwa molekul-molekul DR-19 tersusun teratur (stacking) tegak lurus permukaan substrat silane, yang menunjukkan suatu indikasi efek permukaan (surfactant effect) substrat yang kuat dari ikatan hidrogen (hydrogen bonding) molekul DR-19 dengan substrat silane. Hasil pengukuran spektroskopik memperlihatkan bahwa dengan kenaikan medan listrik luar, terjadi peningkatan efek agregasi molekul yang tersusun secara teratur paralel tegak lurus permukaan substrat silane.

Kata Kunci : Disperse Red-19, PVD, Medan listrik, Silane.

ABSTRACT. Molecular Disperse Red 19 (DR-19) is known as a potential material for photonic device applications such as optical switching and optical data storage. For the application of this photonic device, a good quality film is needed, which has a flat surface, homogeneous thickness, optical stability, and good optical properties. This study aims to examine the effect of the silane substrate surface and the external electric field of 3.3 MV / m in regulating the molecular orientation of the DR-19 film on the silane substrate surface. The fabrication method used is the PVD (Physical Vapor Deposition) method assisted by an external electric field. The film was made on the surface of the silane substrate with the deposition of DR-19 molecules in a variety of external electric fields, namely no electric field (zero field) and the electric field $E = 3.3$ MV / m. The films were analyzed and characterized using X-ray diffraction spectroscopy (XRD). The results of the X-ray diffraction measurement analysis show that the DR-19 molecules are stacking perpendicular to the surface of the silane substrate, which shows an indication of the strong surfactant effect of the substrate from the hydrogen bonding of the DR-19 molecule with silane substrate. The results of spectroscopic measurements show that with the increase in the external electric field, there is an increase in the effect of aggregation of molecules arranged in an orderly manner perpendicular to the surface of the silane substrate.

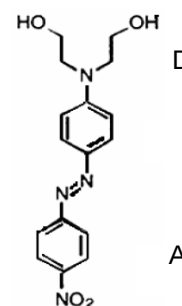
Keywords: Disperse Red-19, PVD, Electric field, Silane.

PENDAHULUAN

Molekul dan polimer dengan struktur rantai terkonjugasi 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. Dibandingkan dengan bahan anorganik yang memiliki sifat fotoresponsif, seperti ammonium dihydrogen phosphate (ADP), KDP (potasium dihydrogen phosphate) dan LiNbO₃ (lithium niobate), bahan organik masih belum bersaing dalam ukuran fotoresponsif dan umur pakainya. Namun bahan organik memiliki keunggulan yang menjanjikan keuntungan aplikasinya yaitu responsnya relatif lebih cepat, variasi sifat mudah diatur melalui perubahan susunan dan struktur molekul bersangkutan, dan modifikasi sifat bahan serta fabrikasi divisinya juga relatif lebih sederhana.

Struktur molekul DR-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 1.1 di bawah ini.



Gambar 1. Struktur molekul DR-19

Untuk memenuhi tuntutan aplikasi dalam teknologi fotonik, maka pada bahan fotoresponsif organik 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.

Momen dipol dalam film bahan organik optik nonlinear tidak hanya dapat diimbaskan 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 EFA-PVD yaitu metode PVD yang diperlengkapi dengan

medan listrik luar. Medan listrik berfungsi untuk mengorientasikan molekul pada saat terdeposisi. Dibandingkan dengan metode PVD biasa, keunggulan metode EFA-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 silane dalam mengatur orientasi molekul film DR-19 dan pengaruh medan listrik luar ($E=3,3$ 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).

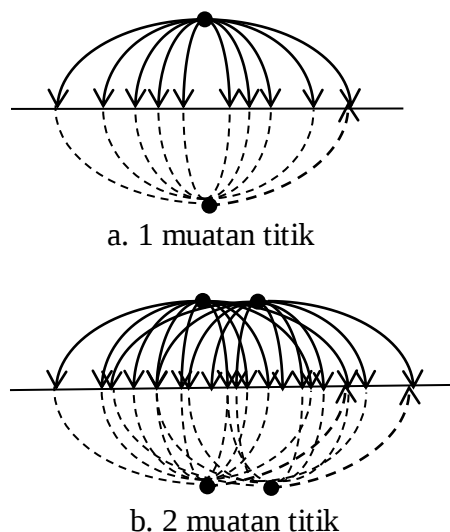
Kemajuan dalam aplikasi devais fotonik dengan bahan optik nonlinear dan fotorefraktif sangat berkaitan dengan perkembangan teknik fabrikasi film tipis yang berkualitas karena untuk aplikasi tersebut, bahan fotoresponsif bersangkutan perlu diproses dalam bentuk film tipis. Proses deposisi film, tidak 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.

Medan Poling Listrik

Untuk memperoleh medan listrik yang homogen, tinjau medan listrik yang dihasilkan oleh muatan titik, yang dapat dijelaskan dengan menggunakan metode bayangan (the method of images) seperti pada Gambar 2 di bawah ini



Gambar 2. Medan listrik oleh muatan titik

Pada Gambar 2.a, medan listrik yang dihasilkan oleh 1 muatan titik terlihat homogen hanya pada daerah yang kecil, semakin jauh dari sumber medan, medan listriknya akan semakin tidak homogen. Untuk medan listrik yang

dihasilkan oleh 2 muatan titik (Gambar 2.b), terlihat homogen pada daerah yang lebih luas dibandingkan dengan hanya 1 muatan titik. Jadi, dengan menambah jumlah muatan titik, maka medan yang dihasilkan akan lebih homogen pada daerah yang lebih luas. Sumber medan listrik yang digunakan untuk poling molekul harus dapat menghasilkan medan listrik yang homogen di seluruh permukaan substrat agar susunan molekul yang terdposisi pada film tipis dapat seluruhnya teratur parallel tegak lurus substrat.

METODE

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Fisika Material dan Riset FMIPA UNIMA dan di laboratorium Fisika Material Fotonik ITB.

Material yang digunakan dalam penelitian ini adalah bubuk molekul Disperse Red 19 (DR-19) (4-N,N-di-(2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene) yang diperoleh secara komersial dari Aldrich. Molekul DR-19 mempunyai berat molekul 330,34 dan titik leleh (melting point) 300 C (Sigma-Aldrich, 2006). Bahan ini dikenal sebagai molekul dengan struktur rantai terkonjugasi. Molekul ini juga dikenal sebagai kromofor yang memiliki sifat mikroskopik optik nonlinear orde kedua (hiperpolarisabilitas pertama, β) yang tinggi, berkaitan dengan strukturnya yang bersifat nonsentrosimetrik. Selain bahan fungsional tersebut, digunakan substrat silane sebagai efek surfaktan. Untuk menghasilkan medan listrik dalam proses pembuatan film DR-19 digunakan pula mesh stainless steel.

Dalam penelitian ini, molekul DR-19 telah diterima dalam bentuk bubuk kemudian diproses/disiapkan dalam bentuk film. Sampel dalam bentuk film tipis dideposisi pada substrat silane dengan menggunakan vakum evaporator tipe VPC-410 dari Ulvac Sinku Kiko yang dioperasikan pada tekanan $(2-4) \times 10^{-5}$ torr. Substrat ditempatkan 10 cm di atas krusibel dengan posisi elektroda mesh stainless di antara substrat dan krusibel. Film dipersiapkan dengan medan listrik luar sebesar 0 (zero field) dan 3,3 MV/m. Lamanya waktu deposisi film sekitar 1 jam. Tidak ada perlakuan tambahan selama proses deposisi film.

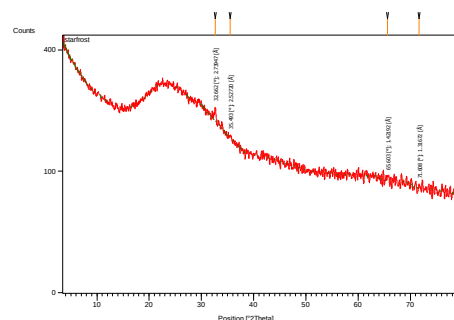
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemberian medan listrik dilakukan dengan menghubungkan elektroda positif ke mesh dan negatif ke substrat silane. Sampel dalam bentuk film tipis DR-19 dideposisi pada permukaan substrat silane dengan menggunakan vakum evaporator tipe VPC-410 dari Ulvac Sinku Kiko, yang dioperasikan pada tekanan $(2-4) \times 10^{-5}$ torr, dengan suhu krusibel 305 C.

Substrat silane ditempatkan 10 cm di atas krusibel dengan posisi elektroda mesh stainless steel di antara substrat dan krusibel. Film dipersiapkan dengan variasi medan listrik luar sebesar 0 MV/m, dan 3,3 MV/m. Lamanya waktu deposisi film tipis adalah 1 jam. Tidak ada perlakuan tambahan selama proses deposisi film. Film yang dihasilkan mempunyai permukaan yang rata, halus, dan tingkat kemurnian tinggi serta ketebalan yang homogen.

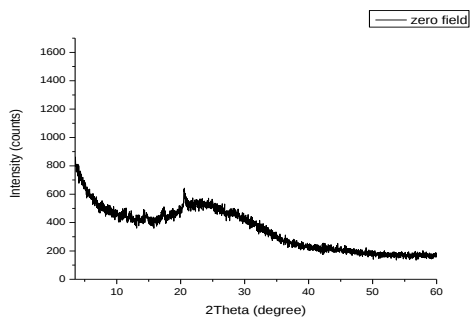
Karakterisasi Struktur Kristal (XRD)

Susunan kristalinitas atau struktur kristal ditentukan dari pengukuran XRD dengan tipe PANalytical Diffractometer yang beroperasi pada $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 1,540598$ angstrom) dengan sumber sinar-X pada 40 KV dan 30 mA. Pengukuran XRD diperoleh dalam rentang sudut dari $2\theta = 3$ derajat sampai $2\theta = 30$ derajat dengan step size 0,0167 derajat dan time step 5,715 detik. Hasil pengukuran XRD dari substrat silane diperlihatkan pada Gambar 3 di bawah ini.



Gambar 3. Pola XRD dari substrat silane

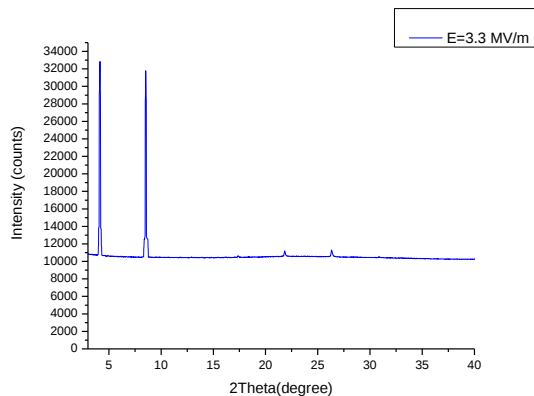
Hasil pengukuran XRD dari film DR-19 di atas substrat silane tanpa medan listrik (zero field) diperlihatkan pada Gambar 4, di bawah ini.



Gambar 4. Pola XRD dari film DR-19 di atas substrat silane tanpa medan listrik (zero field)

Dari Gambar 4, di atas tampak jelas bahwa film Disperse Red-19 di atas substrat silane pada zero field masih bersifat amorf.

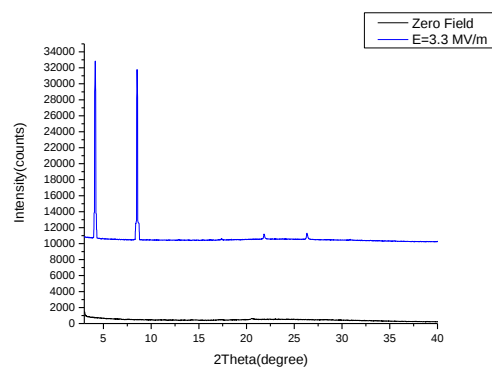
Pola XRD dari film DR-19 di atas substrat silane pada medan listrik 3,3 MV/m diperlihatkan pada Gambar 5 di bawah ini. Tampak dari Gambar 5 film Disperse Red-19 terdepositasi di atas substrat silane sudah bersifat kristal.



Gambar 5. Pola XRD dari film DR-19 terdepositasi di atas substrat silane pada medan listrik 3,3 MV/m

Pola XRD dari film DR-19 terdepositasi di atas substrat silane untuk zero field dan $E = 3,3$ MV/m diperlihatkan pada Gambar 6. Dari Gambar 6 tersebut, tampak untuk zero field (tanpa medan listrik) film DR-19 masih amorf (molekul-molekul DR-19 belum tersusun teratur parallel tegak lurus substrat silane), dan untuk medan listrik luar $E = 3,3$ MV/m (Grafik warna biru) tampak bahwa film DR-19 sudah kristal artinya bahwa molekul-molekul DR-19 sudah tersusun teratur parallel tegak lurus permukaan substrat silane. Dari Gambar tersebut terdapat

dua puncak yang tajam pada $2\theta = 4.2834$ derajat dan $8,7884$ derajat. Dengan menggunakan persamaan $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ untuk $m=1$, hasil ini menyatakan bahwa molekul DR-19 terorientasi teratur parallel tegak lurus pada permukaan substrat silane dengan konfigurasi head-tail (*stacking*) dengan periodisitas 20,60 angstrom untuk puncak orde pertama dan 10,05 angstrom untuk orde kedua. Itu artinya molekul DR-19 terorientasi parallel tegak lurus permukaan substrat silane.



Gambar 6. Pola XRD dari film DR-19 terdepositasi di atas substrat silane untuk zero field dan $E = 3,3$ MV/m.

KESIMPULAN

Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa dengan bantuan medan listrik luar sebesar 3,3 MV/m, film yang dihasilkan menunjukkan keteraturan struktur yang meningkat dengan ditandai terbentuknya struktur kristalin dalam film DR-19 terdepositasi di atas substrat silane. Metode PVD berbantuan medan listrik luar sangat efektif dalam menyusun molekul-molekul DR-19 sehingga molekul-molekul tersebut bisa tersusun teratur parallel tegak lurus permukaan substrat silane.

DAFTAR PUSTAKA

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., H. Taunaumang, Herman, R.E. Siregar, M.O. Tjia. 2009. Agregasi dan Orientasi Molekul dari Film DR19 yang Dibuat dengan Metode E-PVD. Makalah dipresentasikan pada Seminar Nasional Fisika dan Aplikasinya. ITS Surabaya, 3 November. Prosiding SFA ISSN: 2086-0773.

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.