

Efek Permukaan Substrat Silane Dalam Meningkatkan Indeks Bias Film dr-1 Dengan Metode PVD Berbantuan Medan Listrik

Donny R. Wenas

Jurusan Fisika Universitas Negeri Manado

Email: donny_wenas@unima.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji efek surfaktan (efek permukaan substrat) silane dan pengaruh medan listrik luar dalam proses deposisi pada sifat film yang terbentuk serta kajian mekanisme penjangkaran yang dapat menghasilkan film tipis DR-1 dengan sifat-sifat permukaan rata, halus, ketebalan homogen, stabilitas struktur dan sifat optik yang menarik. Selain itu juga dikaji indeks bias film yang dihasilkan dan pengaruh medan listrik luar tersebut pada sifat optik film DR-1. Untuk tujuan itu dalam penelitian ini telah dikembangkan metode Physical Vapor Deposition (PVD) berbantuan medan listrik luar yang bervariasi. Hasil rekaman citra SEM menunjukkan bahwa dengan bantuan medan listrik luar, film yang dihasilkan menunjukkan keteraturan struktur yang meningkat dengan ditandai terbentuknya struktur kristalin dalam film pada medan sekitar 3,3 MV/m. Analisis data RAS-FTIR menunjukkan terjadinya ikatan hidrogen antara molekul DR-1 yang terdeposisi dengan substrat silane, hasil ini mendukung stabilitas struktur film berkat mekanisme penjangkaran (anchoring) yang kuat. Pengukuran reflektometer pada film DR-1 menunjukkan kenaikan indeks bias optik sebagai akibat dari peningkatan medan listrik luar dalam proses deposisi film DR-1 di atas substrat silane dengan metode PVD berbantuan medan listrik. Ini menunjukkan bahwa pengendalian indeks bias film dikontrol oleh pengaturan medan listrik luar.

Kata kunci: Agregasi paralel, Disperse Red-1, E-PVD.

ABSTRACT

This study aims to examine the effects of silane surfactants (substrate surface effects) and the influence of external electric fields in the deposition process on the properties of formed films and study of anchoring mechanisms that can produce DR-1 thin films with properties of flat, smooth, homogeneous thicknesses, interesting structural stability and optical properties. It was also examined the refractive index of the film produced and the effect of the external electric field on the optical properties of the DR-1 film. For this purpose, this study has developed various methods of Physical Vapor Deposition (PVD) assisted by external electric fields. SEM image recording results show that with the help of an external electric field, the resulting film shows increased structural regularity with marked formation of crystalline structures in the film at a field of about 3.3 MV / m. Analysis of RAS-FTIR data shows the occurrence of hydrogen bonds between deposited DR-1 molecules and silane substrates, this result supports the stability of the film structure thanks to a strong anchoring mechanism. Reflectometer measurements on the DR-1 film showed an increase in the optical refractive index as a result of an increase in the external electric field in the deposition process of the DR-1 film on the silane substrate by the electric field assisted PVD method. This shows that the control of the refractive index of the film is controlled by the setting of the external electric field.

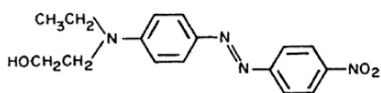
Keywords: Parallel Aggregation, Disperse Red-1, E-PVD

PENDAHULUAN

Studi bahan organik dengan struktur rantai ikatan tunggal-rangkap terkonjugasi menarik untuk dikaji sebagai fokus penelitian karena bahan ini

dikenal sebagai bahan fotonik dengan sejumlah keuntungan yang menjanjikan, diantaranya adalah kekayaan variasi struktur molekul yang dapat disesuaikan dengan tuntutan aplikasi tertentu. Bahan

tersebut juga memiliki respons optik yang relatif cepat dan mudah dibuat dalam bentuk divais, sehingga biayanya relatif lebih murah. Bahan ini menjadi fokus kajian karena memiliki potensi yang besar bagi aplikasi fotonik seperti modulator elektro-optik, second harmonic generation (SHG), saklar optik (optical switching), penyimpanan data optik (optical data storage) dan aplikasi dalam rangkaian optik terpadu yang berguna untuk sistem komunikasi serta pengolahan informasi optik (Natanshon et al., 1995; Cui et al., 2004; Li et al., 2006; Priimagi et al., 2007). Molekul DR-1 memiliki susunan yang terdiri dari tiga gugus utama seperti ditunjukkan dalam Gambar 1 di bawah ini



Gambar 1. Struktur molekul DR-1

Dari Gambar 1, tampak bahwa molekul ini terdiri atas gugus [N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)]amino sebagai electron deficient (D), NO₂ sebagai electron rich (A), sehingga molekul ini bersifat polar dengan momen dipol permanen dalam arah dari A ke D. Selain itu, gugus azobenzene yang memiliki ikatan konjugasi sebagai jembatan elektron- π (B) dapat menimbulkan sifat optik nonlinear. Kehadiran gugus A dan D menyebabkan molekul ini berstruktur nonsentrosimetrik (tidak memiliki pusat simetri) dan memiliki sifat optik nonlinear orde kedua.

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).

Untuk pengembangan bahan polimer optik nonlinear, molekul DR-1 telah digunakan sebagai kromofor optik nonlinear orde kedua dalam sistem host-guest (Priimagi et al., 2005). Dalam sistem ini, bahan DR-1 (guest) dilarutkan ke dalam matriks polimer (host) misalnya poly styrene sulfonic acid (PSSA) tanpa adanya ikatan kovalen antara kedua komponen bahan tersebut, tetapi hanya terikat oleh gaya elektrostatis seperti ikatan hidrogen atau Van der Waals. Namun bahan polimer optik nonlinear dengan sistem ini mempunyai kelemahan yang berkaitan dengan konsentrasi kromofor optik nonlinear yang rendah karena dibatasi oleh efek agregasi. Disamping sistem host-guest, juga dikenal sistem side-chain (gugus samping) (Liu et al., 2000). Dalam sistem ini, film polimer optik nonlinear memiliki sifat lebih tinggi dibandingkan dengan sistem host-guest karena adanya peningkatan kromofor DR1 dalam film bersangkutan, namun kadarnya tetap terbatas.

Penelitian sebelumnya dengan metode PVD (Physical Vapor Deposition) menggunakan bahan DR-1 dan DR-19 diperoleh hasil bahwa molekul yang terdepositasi di atas permukaan substrat tidak mengalami perubahan struktur, sebahagian besar terorientasi tegak lurus pada substrat dan cenderung tersusun secara antiparalel serta belum stabil (Taunaumang et al., 2003; Wenas et al., 2008). Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan metode PVD yang dilengkapi dengan medan listrik luar, dan digunakan silane

sebagai substrat untuk memberikan efek permukaan substrat (efek surfaktan) sehingga terbentuknya mekanisme penjangkaran melalui ikatan hidrogen antarmolekul DR-1 dengan substrat silane, dengan demikian dapat mengatasi interaksi dipol-dipol yang cenderung menyebabkan susunan molekul-molekul dalam film secara antiparalel dan kurang stabil.

Penelitian film tipis dengan menggunakan medan listrik dilakukan oleh Hu et al (1999), namun kajiannya hanya sebatas pengaruh medan listrik terhadap perubahan lingkungan kimia dari Cu (copper), diperoleh hasil bahwa medan listrik dapat merubah lingkungan kimia Cu dan meningkatkan orde molekul CuPc (copper phthalocyanine). Penelitian lainnya dilakukan oleh Sakai et al (2004) yang mengkaji tentang FETs (field effect transistor) dari film CuPc dengan menggunakan tungku silinder. Arus dan tegangan diamati dalam karakteristik FET dari film CuPc. Diperoleh hasil bahwa orientasi yang dibantu medan listrik adalah efektif dalam daerah submilimeter.

Kedua penelitian tersebut di atas menggunakan medan listrik tetapi untuk kajian yang berbeda dengan yang dilakukan dalam penelitian ini. Penelitian ini mengkaji mengenai mekanisme penjangkaran (anchoring) dari molekul polar yang terdeposisi pada substrat akibat pengaruh medan listrik luar, pengaruh dari efek surfaktan (permukaan substrat) dalam mekanisme penjangkarannya, orientasi molekul yang tersusun paralel tegak lurus substrat dan pengaruh medan listrik dalam mengontrol sifat optik film (indeks bias).

METODE

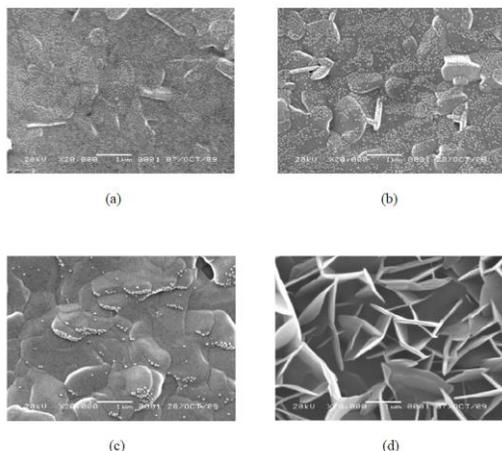
Bahan dalam penelitian ini adalah serbuk Disperse Red 1 (DR1) (4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene) yang diperoleh secara komersial dari Aldrich. Bubuk DR1 ini berwarna merah, memiliki berat molekul 314,34 amu, titik leleh (melting point) 153oC dan suhu dekomposisi termal sekitar 219oC. Bahan ini dikenal sebagai molekul dengan struktur rantai terkonjugasi yang memiliki sifat-sifat fisis yang menarik. Selain bahan fungsional tersebut, digunakan substrat silane dalam penelitian ini.

Peralatan utama untuk fabrikasi film tipis yang digunakan dalam penelitian ini yaitu evaporator tipe VPC-410 dari Ulvac Sinku Kiko. Untuk penelitian ini peralatan tersebut telah dimodifikasi dengan menambahkan perangkat poling medan listrik luar untuk menghasilkan orientasi molekul dalam film yang diinginkan. Sumber tegangan untuk menimbulkan medan listrik tersebut digunakan sumber tegangan dc dari Philip Harris Limited England yang memiliki jangkauan variasi tegangan dari 0 sampai 6 KV.

Komposisi unsur sampel dan hasil SEM dari film DR-1 terdeposisi di atas substrat dengan variasi medan listrik luar, diperoleh dari pengukuran SEM-EDX dengan tipe SEM-EDX JEOL JSM-6360LA. Karakterisasi struktur dan orientasi molekul diperoleh dengan menggunakan alat FTIR tipe Perkin Elmer. Sifat optik film diukur dengan reflektometer (NanoCalc-2000 VIS) untuk mengkaji pengaruh medan listrik yang digunakan pada deposisi film dalam proses deposisi PVD berbantuan medan listrik dari film DR-1 di atas substrat silane.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 2, memperlihatkan Hasil SEM film DR-1 terdeposisi di atas substrat silane untuk variasi medan listrik luar.



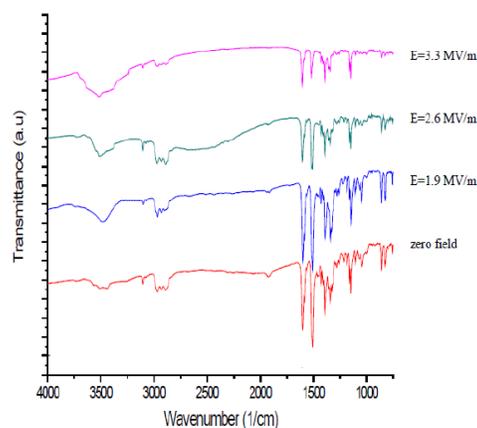
Gambar 2. Hasil SEM permukaan film DR-1 terdeposisi di atas substrat silane untuk variasi medan listrik luar: (a) zero field, (b) 0.59 MV/m, (c) 1.9 MV/m, (d) 3.3 MV/m.

Tampak dari Gambar 2, bahwa untuk zero field (tanpa medan listrik) molekul-molekul DR-1 masih banyak yang tidur dengan arah yang tidak teratur (amorf) menutupi sebagian pola bidang kristal molekul dan pola kristalnya masih belum dominan. Untuk medan listrik 0.59 MV/m, sudah mulai tampak pola bidang kristalnya, agregat molekul-molekul yang tidur sudah mulai tersusun teratur tegak lurus substrat, tapi masih belum dominan.

Untuk medan listrik 1.9 MV/m, pola bidang kristalnya lebih tampak dan agregat molekul-molekul DR-1 yang tidur tersusun teratur tegak lurus substrat sudah mulai tampak, walaupun masih banyak agregat molekul-molekul DR-1 yang masih tidur. Pada medan listrik yang besar yaitu 3.3 MV/m, tampak jelas bahwa agregat molekul-molekul DR-1 sudah tersusun teratur tegak lurus permukaan substrat membentuk pola-

pola bidang kristal dalam arah tiga dimensi (Guo et al., 2002). Dari Gambar 2d, tampak jelas bahwa untuk medan listrik yang besar, ada celah antar agregat molekul DR-1, ini disebabkan adanya gaya tolak-menolak antar dipol untuk mempertahankan orientasi paralel dari molekul DR-1 yang terdeposisi tegak lurus permukaan substrat.

Hasil pengukuran FTIR-IRRAS untuk film DR-1 di atas substrat dengan variasi medan listrik diperlihatkan pada Gambar 3. Dari Gambar, tampak bahwa puncak absorpsi mengecil dengan kenaikan medan listrik, sebagaimana terlihat pada 1606 cm^{-1} (C=C stretching skeletal), 1517 cm^{-1} (stretching asimetri NO_2), 1406 cm^{-1} (N=N stretching), 1147 cm^{-1} (C-N stretching). Penurunan pita absorpsi pada bilangan gelombang lebih kecil dari 1600 cm^{-1} untuk medan listrik lebih besar, menandakan semakin banyak molekul DR-1 yang terdeposisi dan terorientasi tegak lurus substrat. Semua absorpsi ini berkaitan dengan osilasi dipol sepanjang sumbu panjang molekul.

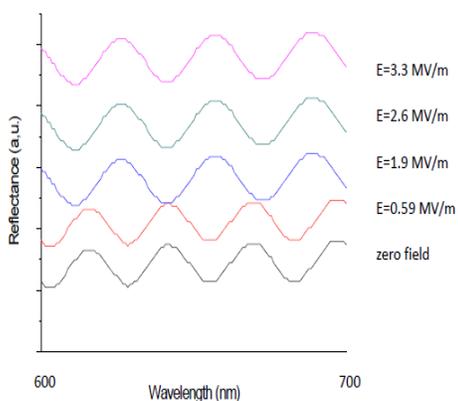


Gambar 3. Spektrum IRRAS film DR-1 di atas substrat silane dengan variasi medan listrik luar

Dari Gambar 3, juga tampak bahwa dengan kenaikan medan listrik terjadi peningkatan pita absorpsi ikatan hidrogen (*hydrogen bonding*) yang membesar dan

melebar. Pelebaran itu disebabkan oleh semakin banyaknya molekul yang terdeposisi paralel tegak lurus di permukaan substrat karena adanya ikatan hidrogen dalam penjangkaran.

Sifat optik film diukur dengan reflektometer (NanoCalc-2000 VIS) untuk mengkaji pengaruh medan listrik yang digunakan pada deposisi film dalam proses deposisi PVD berbantuan medan listrik dari film DR-1 di atas substrat silane. Hasil pengukuran dari sampel yang diperoleh dengan medan yang berbeda dalam jangkauan panjang gelombang dari 600 nm sampai 700 nm, diperlihatkan pada Gambar 4. Setiap pengukuran sampel film DR-1, selalu diawali dengan pengukuran substrat tanpa film DR-1 sebagai referensi pengukuran yang bertujuan untuk menghilangkan efek background dari data yang ditampilkan dalam Gambar 4. Analisis data dilakukan dengan menggunakan program simulasi komputer yang dibuat. Hasil simulasi telah diuji dengan program NanoCalc yang tersedia.



Gambar 4. Hasil pengukuran reflektometer film DR-1 terdeposisi di atas substrat untuk variasi medan listrik luar pada rentang panjang gelombang (600 – 700 nm).

Hasil akhir dari seluruh proses fitting untuk nilai indeks bias (n) dari semua sampel dicantumkan dalam Tabel 1.

Penentuan nilai awal ketebalan film ($d_0 = 200$ nm) diperoleh dari hasil SEM penampang (samping).

Tabel 1. Hasil fitting untuk penentuan indeks bias film DR-1 berdasarkan data Reflektometrik

E (MV/m)	Indeks Bias Film DR-1 (n)
0	1,516
0,59	1,533
1,9	1,559
2,6	1,567
3,3	1,583

Dari hasil yang disajikan melalui Tabel 1, tampak adanya kenaikan nilai indeks bias (n) secara monoton dengan peningkatan medan listrik yang diterapkan dalam proses deposisi. Hal ini sebagai akibat bertambahnya konsentrasi molekul-molekul DR-1 yang terdeposisi teratur paralel tegak lurus permukaan substrat dalam film DR-1 dengan kenaikan medan listrik.

Sesuai dengan kajian pada spektrum RAS-FTIR, dalam hal ini mekanisme penjangkaran (*anchoring*) dapat ditimbulkan dengan adanya ikatan hidrogen pada ujung D. Terjadinya ikatan ini telah didukung oleh hasil pengukuran RAS-FTIR yang ditandai dengan pelebaran band vibrasi OH (ikatan hidrogen) di permukaan substrat. Selanjutnya telah ditunjukkan pula bahwa dengan peningkatan medan listrik luar terjadi sinyal vibrasi OH yang semakin besar dan melebar. Dengan adanya penjangkaran (*anchoring*) ini, konfigurasi molekul dalam film DR-1 yang terdeposisi menjadi lebih stabil dibandingkan dengan hasil deposisi tanpa medan listrik luar, seperti ditunjukkan hasil pengukuran SEM. Mekanisme *anchoring* ini juga menghasilkan susunan

molekul DR-1 dalam orientasi polar paralel tegak lurus permukaan substrat substrat.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih ditujukan kepada DRPM Kemenristek Dikti yang sudah membiayai penelitian ini.

KESIMPULAN

Hasil rekaman citra SEM menunjukkan bahwa dengan bantuan medan listrik luar, film yang dihasilkan menunjukkan keteraturan struktur yang meningkat dengan ditandai terbentuknya struktur kristalin dalam film pada medan sekitar 3,3 MV/m. Analisis data RAS-FTIR menunjukkan terjadinya ikatan hidrogen antara molekul DR-1 yang terdepositasi dengan substrat silane, hasil ini mendukung stabilitas struktur film berkat mekanisme penjangkaran (anchoring) yang kuat. Pengukuran reflektometer pada film DR-1 menunjukkan kenaikan indeks bias optik sebagai akibat dari peningkatan medan listrik luar dalam proses deposisi film DR-1 di atas substrat silane dengan metode PVD berbantuan medan listrik. Ini menunjukkan bahwa pengendalian indeks bias film dikontrol oleh pengaturan medan listrik luar.

DAFTAR PUSTAKA

Cui, Y., M. Wang, L. Chen, & G. Qian. (2004). *Synthesis and Spectroscopic Characterization of an Alkoxysilane Dye Containing C. I. Disperse Red 1* (62:45-49 ed.). Dyes and Pigments.

Fitrilawati, H., & Herman, M. (1998). *Karakteristik Film Tipis PANI dan Hasil Evaporasi Vakum* (132-139 ed.). Prosiding Simposium Nasional Polimer II.

H, L. E. (2001). *Issue and Challenges* (219-220 ed.). Photonics in the 21st Century: International Conference on Photo-responsive organics and Polymers.

Hu, W., Y. Q. Liu, S. Q. Zhou, J. Tao, D. F. Xu, & D. B. Zhu. (1999). *Highly Ordered Vacuum-Deposited Thin Films of Copper Phthalocyanine Induced by Electric Field* (347:299-301 ed.). Thin Solid Films.

Kim, M., P. S. Kim, C. S. Ha, & J. K. Lee. (2001). *Effects of Chemical Structure of Disocyanates in Polyurethanes on the Diffraction Efficiency* (386-387 ed.). International Conference on Photo-responsive organics and Polymers.

Li, X., Z. Cao, Q. Shen, & Y. Yang. (2006). *Influence of Dopant Concentration on Thermo-Optic Properties of PMMA composite* (60:1238-1241 ed.). Materials Letters.

Natanshon, A. M., & C. B. (1995). *Azo Polymers for Reversible Optical Storage* (28:4179-4183 ed.). Macromolecules.

Prasad, P. S., Chung, K., Kim, T., Lin, Y., Shen, P. M., & G.H.He. (2001). *Nano-Photonics: Nanoscale Optical Science and Technology*. International Conference on Photo-responsive organics and Polymer.

Prasad, P., & Williams, D. (1991). *Introduction to Nonlinear*

- Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York.
- Priimagi, A. M. (2007). *Enhanced Photoinduced Birefringence in*.
- Primagi, A., & M, K. (2007). *Enhanced Photoinduced Birefringence in Polymer-Dye Complexes: Hydrogen Bonding Makes a Difference* (90:121103 ed.). Applied Physics Letters.
- Sakai, m. M., & K, K. (2004). *Thin Film Transistors with Oriented Copper Phthalocyanine Crystals Fabricated by Physical Vapor Deposition under DC Electric Field* (43:2362-2365 ed.). Japanese journal of applied physics.
- Takeno, A.N. Okui, T. M., & T. Sakai. (1991). *Preparation and Piezoelectricity of form Poly(vinylidene Fluoride) Thin Film by Vapor Deposition, Thin Solid Films* (202,205-211 ed.).
- Taumang, H. a. (2009). *Study of Aggregation and Orientation of Photo-Responsive Molecule of Disperse Red 19 Film Deposited On Silane Substrate Surface*. Proc. of the 11th International Conference on QIR.
- Taunaumang, H, Herman, M.O, & Tjia, M. Samoc. (2003). *Electric field induced second harmonic generation responses of vacuum evaporated Disperse Red 1 films*. Optical Materials.
- Wenas, D. (2009). *Sifat Optik Film Tipis Molekul DR-1*. Bandung: UNPAD Press.
- Wenas, D. D. (2008). *Structural and spectroscopic study of aggregation effect in DR1 thin films deposited by E-PVD method*. Proc. ICMNS.
- Wenas, D. H. (2010). *X-Ray Diffraction Pattern and Optical Properties by Electric Field Assisted PVD Method*. American Institute of Physics (AIP).