

Karakterisasi Morfologi Permukaan Lapisan Tipis Porphyrin Alam Hasil Deposisi *Spin Coating* dengan *Atomic Force Microscopy*

Elvira Freditia Fonita,^{1,*} Elly Fatmawati,¹ Defi Sulistiyana,¹ Utari,¹ Budi Purnama,^{1,†} dan Kamsul Abraha²

¹Jurusan Fisika FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami 36A, Ketingan, Surakarta 57126

²Jurusan Fisika FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Bulaksumur BLS 21, Yogyakarta 55281

Intisari

Sintesis dan fabrikasi lapisan tipis berbasis nanopartikel porphyrin alam dilaporkan pada makalah ini. Larutan porphyrin alam disintesis melalui proses pemurnian dengan teknik kolom kromatografi kemudian ditumbuhkan menjadi lapisan di atas substrat Cu dengan metode *spin coating*. Hasil pengamatan dengan *atomic force microscopy* menegaskan bahwa lapisan tipis tersusun dari struktur *islands* dengan dimensi nano meter orde. Dimensi lateral lapisan tipis dengan $N = 3$ menunjukkan struktur *island* sebesar 800 nm yang lebih kecil dibandingkan sampel $N = 5$ yaitu 1200 nm. Pengamatan lebih detail untuk skala scan lebih kecil menegaskan bahwa dimensi *islands* yang besar merupakan himpunan *islands* kecil-kecil membentuk suatu ikatan tertentu. Akhirnya, jika satu unit *islands* merupakan sebuah molekul, maka *island-island* tersebut berinteraksi membentuk suatu supra-molekuler.

ABSTRACT

Synthesis and fabrication of nanoparticle-based thin layer of natural porphyrin is reported in this paper. Porphyrin solution was synthesized by using a process of natural purification with column chromatography techniques. It was then grown into a thin film on a Cu substrate by spin coating method. Observations with atomic force microscopy confirmed that the thin layer structure is with the composition of islands with dimensions of the order of nano-meters. The lateral dimensions of the thin layer with $N = 3$ showed the structure of the island of 800 nm which is smaller than the sample of $N = 5$ is 1200 nm. Moreover, an observation of smaller-scale scan confirmed that the islands which are larger dimension are composed of small islands with a certain bond. Finally, if the one unit of island is a molecule, the islands may interact to form a supra-molecular.

KATA KUNCI: natural porphyrin, thin films, spin coating, surface morphology

I. PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir ini divais elektronika organik telah banyak dikaji oleh peneliti di dunia. Elektronika organik muncul sebagai bidang yang dinamis dalam hal penelitian dan pengembangan mencakup ilmu kimia, fisika dan teknologi [1]. Aplikasi divais elektronika organik ini, diantaranya sebagai sel surya organik dalam DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*), fotodetektor dan dioda organik. Bahkan dewasa ini juga dikembangkan divais elektronika organik OLED's (*Organic Light Emitting Diodes*) [2], memori optik, terapi fotodinamik, 3D *microfabrication* dan mikroskop *fluorescence* [3].

Salah satu material organik yang saat ini banyak dikaji potensinya sebagai material elektronika adalah porphyrin [4]. Secara kimiawi porphyrin memiliki sifat *biochemical* dan *photo-catalytic-electro* yang unggul luar biasa. Material ini

banyak digunakan dalam proses penyusunan monolayers dan thin film [5] dengan rentang energi gap kecil yaitu 0-2 eV [6]. Sehingga karakteristik menarik ini membuka potensi untuk aplikasi divais elektronika berbasis bahan organik.

Dalam perkembangannya, *photochemistry* porphyrin menjadi hal yang menarik perhatian para peneliti karena terkait dengan stabilitas dan aktivitas listriknya. Ditinjau dari ilmu bahan, ukuran dari partikel (molekul) porphyrin menentukan karakteristik material terlebih dalam ukuran nanometer size partikel.

Pada eksperimen ini, nanopartikel porphyrin alam disintesis melalui proses isolasi dan kromatografi. Selanjutnya larutan porphyrin ditumbuhkan menjadi lapisan tipis dengan metode *spin coating*. Karakteristik morfologi permukaan porphyrin selanjutnya dikarakterisasi dengan AFM (*Atomic Force Microscopy*).

*E-MAIL: dtya92elvira@gmail.com

†E-MAIL: bpurnama@mipa.uns.ac.id

II. METODE EKSPERIMEN

Preparasi larutan porphyrin alam

Nanopartikel porphyrin alam difabrikasi melalui tahapan ekstraksi, evaporasi dan kromatografi. Porphyrin alam yang digunakan adalah hasil ekstraksi *algae spirulina sp* di pusat pengembangan pakan ternak Jepara. Tahap yang pertama adalah preparasi larutan ekstraksi porphyrin. Pelarut yang digunakan pada penyediaan larutan porphyrin ini adalah *acetone pure analysis* dari Merck. Larutan porphyrin diperoleh dengan mencampurkan serbuk porphyrin alam dengan pelarut, dengan komposisi 1 : 5 (1 gram serbuk porphyrin alam dicampurkan dengan 5 ml acetone). Larutan sampel tersebut diaduk menggunakan magnetic stirrer dengan kecepatan putar 2000 rpm selama 1 jam. Prosedur kemudian adalah penyaringan partikel terlarut dengan menggunakan kertas Whatmann no 40. Dengan kertas saring tersebut ukuran partikel lebih kecil dari 8 μm dapat melewati kertas saring. Penyaringan dilakukan dua kali dengan kertas saring sama guna memastikan penyaringan sudah benar.

Setelah diperoleh larutan hasil ekstraksi, prosedur selanjutnya evaporasi, proses memisahkan partikel terlarut yaitu partikel porphyrin alam hasil ekstraksi dengan pelarutnya. Evaporator merk BUCHI dilengkapi sistem pompa vacuum diafragma adalah peralatan yang dipakai dalam proses ini. Penggunaan sistem pompa diafragma tidak memakai oli *silicon* pada proses pem-vacuum-an sehingga kontaminasi larutan dengan oli silicon yang biasa dipakai pada sistem evaporasi konvensional dapat dihindarkan. Kondisi operasional proses evaporasi dapat dijelaskan sebagai berikut. Temperatur bak diatur 50°C mengingat pelarut yang dipakai adalah acetone. Tekanan *glass reactor vacuum* diatur dengan menggunakan *valve pompa rotary* sehingga menunjukkan nilai sebesar 550 mbar, sedangkan kecepatan *rotasi glass* adalah 4 rpm. Glass tabung destilasi dialiri air dingin selama proses evaporasi berlangsung. Proses evaporasi berlangsung kurang lebih selama 3 jam yaitu hingga pelarut acetone benar-benar menguap keseluruhan dari larutan ekstraksi.

Tahapan prosedur selanjutnya adalah kromatografi. Kromatografi digunakan untuk pemurnian lebih lanjut partikel terlarut dalam larutan. Secara umum prosedur ini adalah memisahkan komponen-komponen pada larutan dengan cara mengalirkan larutan pada suatu kolom kromatografi. Di dalam kolom terdapat bahan yang berfungsi sebagai fase diam yaitu silica gel (ukuran butiran $\approx 30 \mu\text{m}$) dengan N-heksan sebagai pelarut. Sedangkan larutan porphyrin berperan sebagai fase bergerak. Sebelum proses kromatografi dilakukan, harus sudah dipastikan bahwa silica gel sudah mengisi secara penuh glass destilasi kolom kromatografi. Gelembung udara sebagai indikasi keberadaan rongga udara harus dipastikan sudah tidak ada. Selanjutnya, larutan porphyrin dimasukkan ke dalam kolom dan bergerak turun melewati porositas silica gel akibat grafitasi. Mengingat N-heksan inert dengan larutan porphyrin, maka N-heksan dapat ditambahkan ke dalam kolom kromatografi sebagai elemen pendorong fraksi bergerak yaitu larutan porphyrin. Untuk mempercepat gerak

turun, kolom kromatografi dilengkapi pompa udara. Selama gerak turun melewati fase diam silica gel, komponen-komponen fase bergerak dapat dipisahkan. Akhirnya, larutan nano partikel porphyrin hasil kromatografi ini telah siap ditumbuhkan di atas substrat sebagai lapisan tipis porphyrin alam.

Penumbuhan lapisan tipis dan karakterisasi

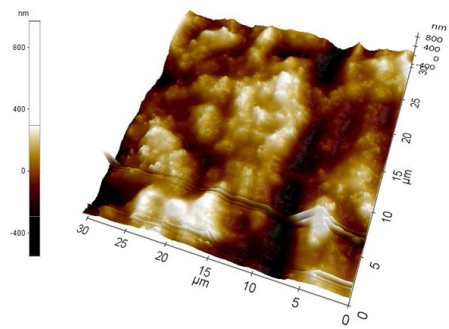
Pada tahap ini, larutan porphyrin akan ditumbuhkan di atas substrat PCB (*Printed Circuit Board*). Sebelumnya substrat PCB dibersihkan terlebih dahulu dengan beberapa langkah sebagai berikut. Langkah pertama adalah membersihkan permukaan substrat dari lemak dan minyak akibat bersentuhan dengan jari dengan menggunakan acetone. Selanjutnya substrat dimasukan alkohol 99% serta dibersihkan menggunakan *ultrasonic cleaner* di selama 10 menit. Prosedur ini diulang 2 kali untuk menyakinkan bahwa permukaan substrate sudah bersih. Setelah bersih, substrat diangkat dan dibiarkan sampai kering di udara bebas. Substrate PCB ini selanjutnya siap digunakan.

Penumbuhan lapisan tipis porphyrin alam dilakukan dengan menggunakan metode *spin coating* pada keadaan atmosfer. Proses deposisi *spin coating* dilakukan dengan dua step kecepatan putar yaitu mula-mula kecepatan putar $\omega = 500$ rpm selama 5 sekon dilanjutkan $\omega = 2500$ rpm selama 20 sekon. Proses pengeringan melalui *post heating* dilakukan dengan menggunakan *hot plate* di keadaan atmosfer. Temperatur *post heating* adalah sebesar 50°C selama 60 sekon. Untuk memperoleh modifikasi nano scale struktur permukaan lapisan tipis porphyrin alam, sampel dimodifikasi dengan perulangan jumlah lapisan N yaitu N = 3 dan N = 5. Jumlah perulangan N > 5, perkiraan ketebalan pada penelitian sebelumnya sudah melebihi 1 μm sehingga tidak menarik dikaji dari aspek pembentukan nano strukturalnya. Akhirnya, *nano structural morfologi* permukaan sampel dikarakterisasi dengan menggunakan AFM (*atomic force microscopy*).

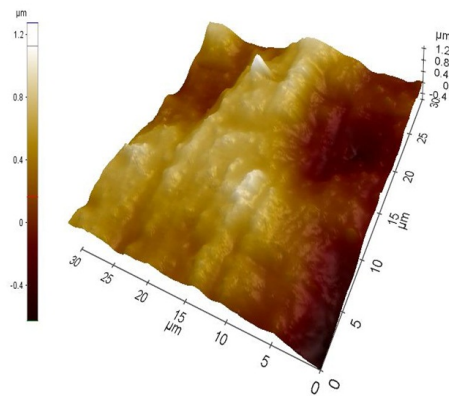
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 memperlihatkan morfologi permukaan lapisan tipis porphyrin hasil scan AFM berdimensi $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ untuk jumlah perulangan lapisan N = 3 dan N = 5.

Teramati dengan jelas dari gambar bahwa morfologi permukaan N = 3 lebih tidak teratur dibandingkan N = 5. Kenyataan ini menunjukkan bahwa proses pembentukan lapisan tipis sesuai dengan kaidah nukleasi island dilanjutkan dengan difusi antar islands menuju lapisan tipis kontinue. Gradasi antara lapisan teratas dan dibawahnya tidak teramati. Hal ini memperlihatkan bahwa distribusi partikel merata ke seluruh permukaan substrat. Sebaran pembentukan island besar dan kecil disinyalir akibat distribusi ukuran partikel yang sangat lebar mengingat kertas saring yang digunakan memberi peluang partikel hingga ukuran 8 μm lolos saringan. Dari Gambar 1 terlihat bagian gelap mengilustrasikan daerah lebih rendah atau daerah dasar sedangkan bagian yang lebih terang mengilustrasikan daerah lebih tinggi dibandingkan sekitarnya.



(a) variasi ketebalan 3 lapis



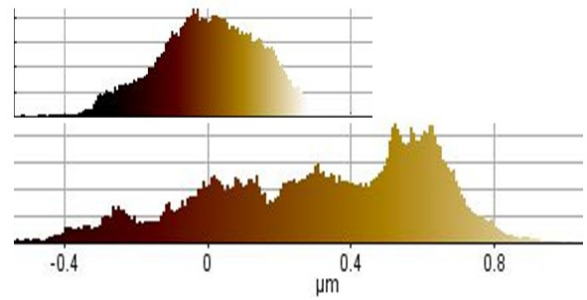
(b) variasi ketebalan 5 lapis

Gambar 1: Morfologi AFM 3D (30 × 30) μm.

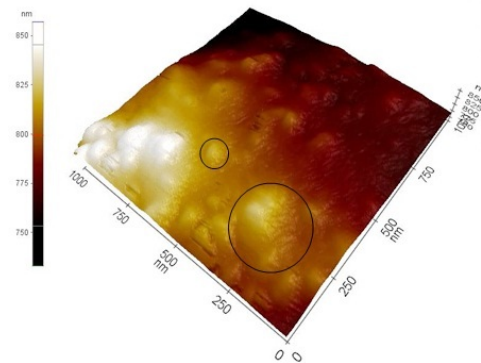
Tinggi maksimum island untuk porphyrin N = 3 berkisar sekitar 300 nm. Sedangkan lapisan tipis porphyrin N = 5 ketinggian maksimumnya adalah 900 nm. Hasil yang diperoleh disini adalah realistis, dapat dijelaskan bahwa dengan kenaikan N, *island-island* yang terbentuk belakangan mengisi ruang antara pada proses deposisi sebelumnya. Selanjutnya, permukaan lapisan tipis teramati lebih datar seperti lapisan tipis kontinue. Terlebih dengan perlakuan panas pada saat penumbuhan lapisan porphyrin.

Hasil ini dipertegas kurva histogram kedua sampel lapisan tipis yang ditunjukkan pada Gambar 2. Ketika sampel masih tipis yaitu N = 3, lebar island menduduki pada posisinya sekitar 800 nm dengan membentuk distribusi normal. Tipikal kemiringan pada titik tertinggi dan dasar adalah 8°. Hasil ini memberikan roughness permukaan lapisan tipis N = 3 cukup runcing. Sedangkan untuk lapisan tipis porphyrin alam dengan N = 5, bentangan lebar island hingga 1200 nm. Distribusi normal sudah tidak teramati lagi mengingat partikel yang terdeposisi berikutnya mengisi ruang kosong antara island yang memberikan profil plateau seperti Gambar 2(b). Daerah plateau ini pada scan dengan jangkauan lebar yaitu 30 μm × 30 μm teramati seperti halnya lapisan tipis kontinue.

Untuk mengetahui lebih detail struktur morfologi permukaan lapisan tipis porphyrin alam N = 5, jangkauan scan AFM diperkecil menjadi 1 μm × 1 μm seperti yang diperlihatkan pada Gambar 3. Dari gambar terlihat bahwa permukaan datar permukaan lapisan tipis sejatinya bukanlah



Gambar 2: Histogram tingkat kerataan (roughness) permukaan lapisan tipis porphyrin alam N = 3 (atas) dan N = 5 (bawah).



Gambar 3: Morfologi permukaan lapisan tipis porphyrin alam untuk scan range AFM 3D dimensi 1 μm × 1 μm, N = 5.

lapisan tipis continue. Namun merupakan gabungan nanopartikel yang mengisi dua *island* yang terlebih dahulu terbentuk sehingga jarak antara island semakin pendek. Ukuran diameter *island* tersebar antara 50 nm hingga 350 nm. *Island* yang terbentuk seperti tersusun dari molekul-molekul lebih kecil. *Island* yang didiskusikan ini disinyalir merupakan supra molekuler dari porphyrin alam. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang telah dipublikasikan sebelumnya [7]. Akhirnya, penelitian ini menegaskan bahwa nano partikel porphyrin alam telah berhasil diperoleh.

IV. SIMPULAN

Sintesis dan fabrikasi lapisan tipis berbasis nanopartikel porphyrin alam telah berhasil dilakukan. Larutan porphyrin alam disintesis melalui proses permurnian dengan teknik kolom kromatografi kemudian ditumbuhkan menjadi lapisan di atas substrat Cu dengan metode *spin coating*. Hasil eksperimen memperlihatkan bahwa struktur *islands* dengan dimensi nano meter orde terbentuk baik untuk lapisan tipis N = 3 maupun N = 5. Lapisan tipis dengan N = 3 menunjukkan dimensi lateral island sebesar 800 nm lebih kecil dibandingkan sampel N = 5 yaitu 1200 nm. Selibuhnya, sampel lapisan tipis porphyrin alam dengan N = 3 memperlihatkan selisih posisi tertinggi-terendah adalah 300 nm. Sedangkan untuk N = 5 sebesar 1000 nm. Pengamatan lebih detail untuk skala

scan lebih kecil menegaskan bahwa dimensi *islands* yang besar merupakan himpunan *islands* kecil-kecil membentuk suatu ikatan tertentu. Jika satu unit *islands* merupakan sebuah

molekul, maka *islands* tersebut berinteraksi membentuk suatu supra-molekuler.

-
- [1] L.S. Hung, and C.H. Chen, *J. Mater. Sci. Eng. R* **39**, 143-222 (2002).
[2] C.G. Greenham, and Tiwari Sanjay, *J. Opt Quant. Electron*, **41**, 69-89 (2009).
[3] H. Jonathan, and K. Darius, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12016-12023 (2004).
[4] M. Bernien, *et al.*, *Physical Review B* **76**, 214406 (2007)
[5] G. Xianchang, *et al.*, *Journal American Chemical Society* **124**, 14290-14291 (2002).
[6] Utari, *et al.*, *Advanced Materials Research*, **896**, 187-191 (2014).
[7] J.M. Alexander, and E.T. Robert, *Elsevier*, **34**, 273-299 (2004).