

## SIFAT OPTIK FILM DISPERSE RED-1 YANG DIBUAT DENGAN METODE EFA-PVD

Wenas, D.R.<sup>1</sup>, Taunaumang, H.<sup>1</sup>, Herman<sup>2</sup>, Siregar, R.E.<sup>3</sup>, dan Tjia, M.O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Manado

<sup>2</sup>KK Material Fotonik Intitut Teknologi Bandung

<sup>3</sup>Jurusan Fisika FMIPA Universitas Padjadjaran

E-mail: roy.wenas@yahoo.com

### ABSTRAK

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah untuk mengkaji efek permukaan substrat ITO dan medan listrik luar dalam mengatur orientasi molekul film DR-1; dan juga mengkaji sifat optik film DR-1 untuk aplikasi divais fotonik. Metode fabrikasi yang digunakan adalah metode EFA-PVD (*Electric Field Assisted Physical Vapor Deposition*). Metode tersebut adalah modifikasi dari metode konvensional PVD (*Physical Vapor Deposition*) yang dilengkapi dengan penambahan medan listrik luar (E) dalam *chamber*. Film dibuat di atas permukaan substrat ITO (*Indium Tin Oxide*) dengan deposisi molekul-molekul DR-1 oleh variasi medan listrik luar. Film dianalisis dan dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi SEM, difraksi sinar-X, dan reflektometer. Hasil analisis pengukuran SEM, dan difraksi sinar-X memperlihatkan bahwa molekul-molekul DR-1 tersusun teratur (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat, yang menunjukkan suatu indikasi efek permukaan (*surfactant effect*) substrat yang kuat dari ikatan hidrogen (*hydrogen bonding*) molekul DR-1 dengan substrat. Hasil pengukuran sifat optik menunjukkan bahwa dengan peningkatan medan listrik luar, terjadi peningkatan konsentrasi molekul-molekul DR-1 yang terdeposisi teratur paralel (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat yang ditandai dengan peningkatan indeks bias film.

Kata kunci: *Disperse red-1*, EFA-PVD, *stacking*, ikatan hidrogen

## OPTICAL PROPERTIES OF DISPERSE RED-1 FILMS BY MEANS EFA-PVD METHOD

### ABSTRACT

This research aims to study surfactant effect of ITO substrate and electric field influence in arranging molecule orientation of DR-1 film; and also to study optical properties of DR-1 film for the photonic device application. In this study, the Disperse Red-1 thin films were fabricated using EFA-PVD (Electric Field Assisted Physical Vapor Deposition) method. This method is a modification of the conventional PVD method by equipping the chamber with additional external electric poling field (E). A number of samples were obtained by depositing the DR-1 molecules on the ITO substrate surface at various external electric field strengths. The resulted films were characterized and analyzed by using SEM, X-ray diffraction, and Reflectometric spectroscopy. The analysis of the measured SEM, and XRD data showed good regular vertical stacking of the deposited molecules in the resulted films obtained under the influence of external electric field, indicating the presence of strong anchoring force of hydrogen bonding in the molecule with the substrate. The results of optical measurements also showed that the increase electric field led to increasing refraction index corresponding to increased concentration of the vertically (*stacking*) deposited molecules.

Key words: *Disperse red-1*, E-PVD, *stacking*, hydrogen bonding

### PENDAHULUAN

Molekul polar *disperse red-1* (DR-1) (*4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl) amino-4-nit-roazobenzene*) adalah molekul berbasis azobenzene, dikenal sebagai kelompok khusus dari molekul dengan struktur rantai

terkonjugasi. Molekul DR-1 dikenal sebagai kromofor yang memiliki sifat mikroskopik optik nonlinear orde kedua (hiperpolarisabilitas pertama,  $\beta$ ) yang tinggi, berkaitan dengan strukturnya yang bersifat *noncentrosymmetric* (tidak memiliki pusat simetri). Molekul polar tersebut telah digunakan

sebagai kromofor optik nonlinear (ONL) dalam pengembangan material polimer ONL (Choi *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2000; Raschella *et al.*, 2003). Sifat-sifat fotoreponsif optik yang baik dari film organik telah dihasilkan dan dikaji untuk potensi aplikasi dalam teknologi optik terpadu seperti saklar optik (*optical switching*), penyimpanan data optik (*optical data storage*) dan proses informasi (Natanshon *et al.*, 1995; Cui *et al.*, 2004; Meng *et al.*, 1996).

Film polimer yang berkualitas baik dan kuat umumnya dibuat dengan proses *spin coating* dan metode pelarut lainnya (Prasad & Williams, 1997). Namun demikian, metode *spin coating* dan metode berbasis pelarut lainnya tidak sesuai untuk deposisi molekul organik yang kecil, sehingga dipilih suatu metode deposisi alternatif yang lebih sesuai.

Untuk memenuhi tuntutan aplikasi dalam teknologi fotonik, pada bahan fotoreponsif organik perlu dilakukan optimisasi 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 fotoreponsif 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.

Misalnya untuk aplikasi ONL orde kedua, film yang dipersiapkan harus memenuhi persyaratan antara lain: susunan nonsentrosimetris dari molekul yang terdeposisi, yang berarti momen dipol molekul dalam film tersusun secara paralel agar menghasilkan resultan momen dipol yang besar; transparansi optik yang tinggi; stabilitas optik, termal dan kimia yang baik; ketepatan dan kehalusan permukaan film yang baik serta ketebalan film yang homogen; dan kekuatan mekanik yang baik.

Hasil penelitian sebelumnya yang menggunakan metode PVD diperoleh bahwa deposisi molekul DR-1 dalam film terorientasi tegak lurus permukaan substrat dalam

susunan dipol antiparalel (Taunamang *et al.*, 2001). Hal tersebut dapat dipahami karena adanya interaksi dipol, deposisi molekul cenderung agregat sebagai indikasi antiparalel pada penelitian sebelumnya (Taunamang *et al.*, 2004; Wenas *et al.*, 2008).

Dengan adanya efek permukaan substrat memungkinkan terjadinya pengaruh struktur lateral (arah horizontal) dari molekul-molekul yang terdeposisi. Hal tersebut sangat bermanfaat untuk dikaji pada penelitian ini. Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah untuk mengkaji efek permukaan substrat ITO dan medan listrik luar dalam mengatur orientasi molekul film DR-1; serta mengkaji sifat optik film DR-1 dengan metode reflektometer.

Metode fabrikasi yang digunakan adalah metode EFA-PVD yaitu metode PVD yang di lengkapi dengan penambahan medan listrik luar (E). Medan listrik berfungsi untuk mengorientasikan molekul DR-1 saat terdeposisi. Dibandingkan dengan metode PVD biasa, keunggulan metode EFA-PVD adalah dapat mendeposisi molekul polar dengan susunan teratur paralel dan tegak lurus pada permukaan substrat, sehingga dapat dihasilkan film tipis yang memiliki SHG yang besar dan dapat digunakan untuk aplikasi divais fotonik seperti saklar optik (*optical switching*) dan penyimpanan data optik (*optical data storage*).

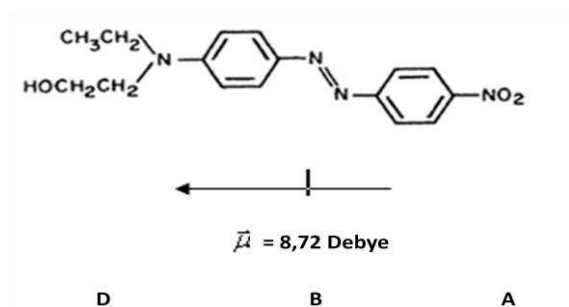
Proses deposisi molekul dilakukan dengan memanfaatkan interaksi molekul DR-1 dengan medan listrik (interaksi dipol-medan listrik). Selain interaksi dipol-medan listrik, juga terjadi interaksi antarmolekul DR-1 (interaksi dipol-dipol). Kedua interaksi dapat terjadi karena molekul DR-1 memiliki momen dipol permanen yang cukup besar berkaitan dengan strukturnya yang nonsentrosimetrik. Adanya interaksi dipol-dipol menyebabkan molekul cenderung terorientasi antiparalel terhadap molekul lainnya, sementara interaksi dipol-medan listrik menyebabkan molekul terorientasi searah dengan arah medan.

Dengan menggunakan medan listrik untuk mengatur arah orientasi dipol molekul, dapat dihasilkan susunan molekul yang

paralel dan tegak lurus substrat. Medan listrik yang digunakan harus homogen agar susunan molekul paralel yang dihasilkan merata dipermukaan substrat. Agar susunan molekul paralel dapat dipertahankan, digunakan substrat ITO karena molekul DR-1 dapat mengalami ikatan hidrogen dengan ITO.

## BAHAN DAN METODE

Material yang digunakan dalam penelitian ini adalah bubuk molekul *disperse red-1* yang diperoleh secara komersial dari Aldrich. Molekul DR-1 mempunyai berat molekul 314,34 dan titik leleh (*melting point*) 153<sup>0</sup>C (Sigma-Aldrich, 2006). Molekul tersebut mempunyai struktur polar *donor-bridge-acceptor* seperti yang diperlihatkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur molekul Disperse Red-1

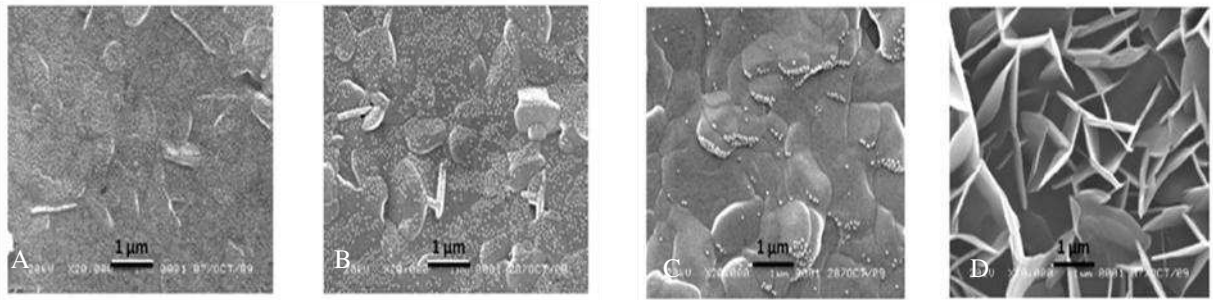
Dalam penelitian ini, molekul DR-1 dalam bentuk bubuk diproses menjadi bentuk film. Sampel dalam bentuk film tipis dideposisi pada substrat ITO dengan menggunakan vakum evaporator tipe VPC-410 dari Ulvac Sinku Kiko, yang dioperasikan pada tekanan  $(2-4) \times 10^{-5}$  torr. Substrat di tempatkan 10 cm di atas krusibel dengan posisi elektroda mesh stainless di antara substrat dan krusibel. Film dipersiapkan dengan variasi medan listrik luar sebesar 0; 0,59; 1,9; 2,6 dan 3,3 MV/m. Waktu deposisi film tipis ditetapkan 1 jam. Tidak ada perlakuan tambahan selama proses deposisi film.

Struktur mikro dari film DR-1 terdposisi di atas substrat ITO, diperoleh dari pengukuran SEM dengan tipe SEM-EDX JEOL JSM-6360LA. Kristalinitas atau struktur kristal ditentukan dari pengukuran XRD dengan tipe PANalytical Diffractometer yang beroperasi pada CuK $\alpha$  ( $\alpha = 1,540598$  angstrom) dengan sumber sinar-X pada 40 KV dan 30 mA. Pengukuran XRD diperoleh dalam rentang  $2\theta$  dari 3 sampai 30<sup>0</sup> dengan step size 0,0167 derajat dan time/step 15,240 s. Pengukuran indeks bias dan ketebalan film digunakan metode reflektometer (NanoCalc-2000 VIS).

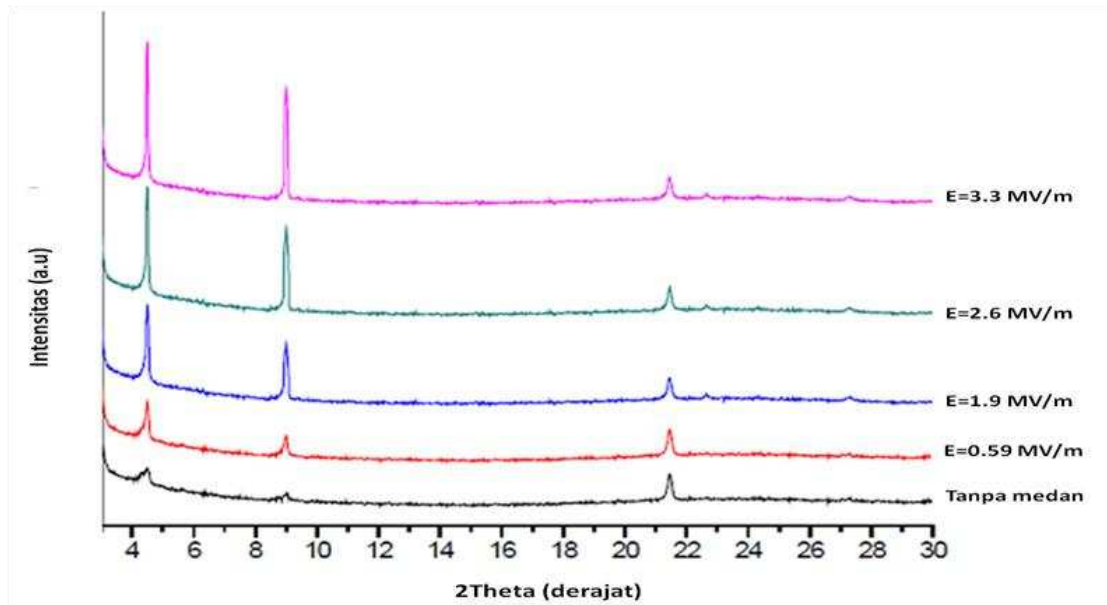
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil SEM film DR-1 terdposisi di atas substrat ITO untuk untuk variasi medan listrik luar, diperlihatkan pada Gambar 2. 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.

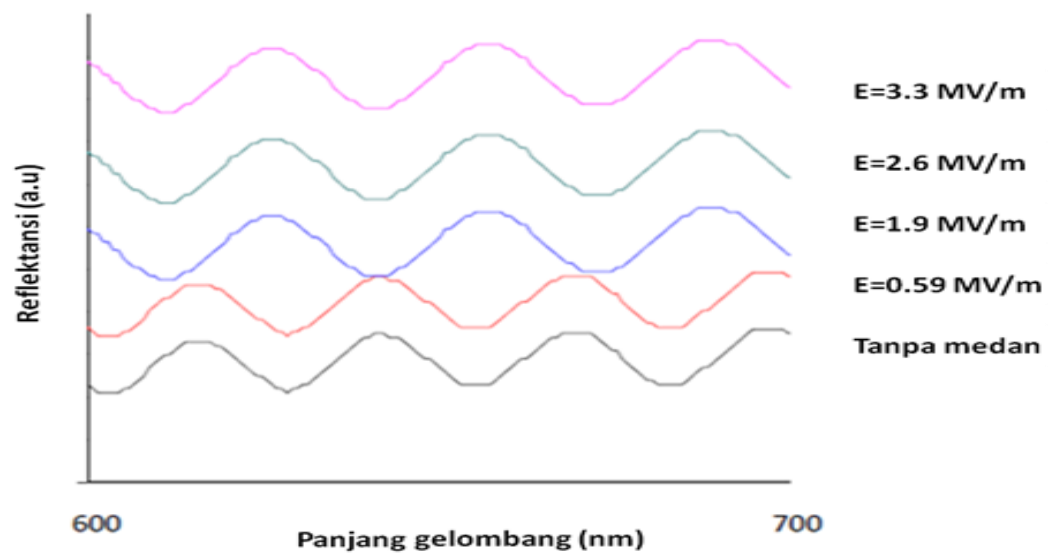
Untuk medan listrik 1.9 MV/m, pola bidang kristalnya lebih tampak dan agregat molekul-molekul DR-1 yang tidur tersusun teratur tegak lurus substrat sudah mulai tampak, walaupun masih banyak agregat molekul-molekul DR-1 yang masih tidur. Pada medan listrik yang besar yaitu 3.3 MV/m, tampak jelas bahwa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



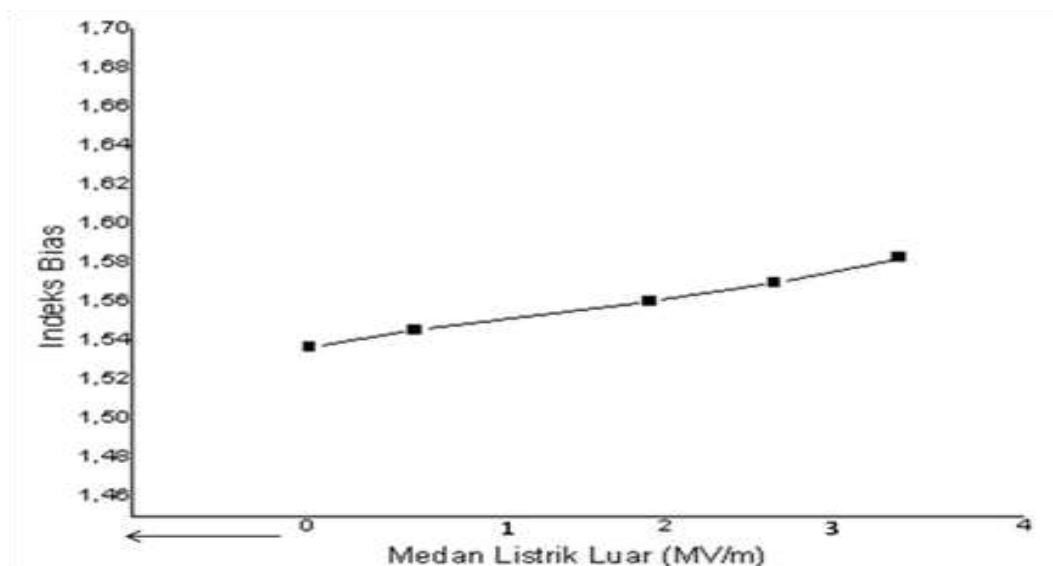
Gambar 2. Hasil SEM film DR-1 terdeposisi di atas substrat ITO untuk variasi medan listrik luar: zero field, (b) 0.59 MV/m, (c) 1.9 MV/m, (d) 3.3 MV/m.



Gambar 3. Spektrum XRD film DR-1 pada substrat ITO untuk variasi medan listrik



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



Gambar 5. Indeks bias film DR-1 sebagai fungsi medan listrik luar

Gambar 3, memperlihatkan spektrum XRD film DR-1 pada substrat ITO untuk variasi medan listrik. Dari Gambar 3, tampak dua puncak yang tajam pada  $2\theta = 4.5014^\circ$  dan  $9.0064^\circ$ . Untuk  $2\theta = 4.5014^\circ$  di peroleh  $d = 19,62$  angstrom, sedangkan dengan  $2\theta = 9.0064^\circ$  diperoleh  $d = 9,81$  angstrom. Menurut Nuyken, *et al.* (1997) panjang molekul *trans-azobenzene* DR-1 adalah 9 angstrom. Itu artinya molekul DR-1 terorientasi tegak lurus substrat. Hasil ini menyatakan bahwa molekul DR-1 terorientasi tegak lurus pada permukaan substrat ITO dengan konfigurasi *head-tail (stacking)*.

Puncak difraksi pada  $2\theta = 21,5^\circ$  berasal dari gelas ITO yang kurang lebih konstan terhadap variasi medan listrik. Tampak juga dari gambar bahwa terjadi peningkatan intensitas difraksi dan lebih tajam dengan kenaikan poling medan listrik. Hal tersebut menyatakan bahwa terjadi peningkatan kristalinitas (organisasi molekul kristalin) dalam film dengan peningkatan medan listrik. Artinya molekul-molekul DR-1 yang terdepositasi teratur paralel tegak lurus substrat lebih banyak dengan peningkatan medan listrik. Hal tersebut sesuai dengan hasil pengukuran SEM yang dijelaskan sebelumnya.

Gambar 4 memperlihatkan hasil pengukuran reflektometer film DR-1 terdepositasi di atas substrat ITO untuk variasi medan lis-

trik luar pada rentang panjang gelombang (600-700 nm).

Analisis data pada Gambar 4, dilakukan dengan menggunakan program komputer, dan diperoleh hasil seperti pada Gambar 5 yaitu indeks bias film DR-1 sebagai fungsi medan listrik luar.

Dari hasil yang disajikan melalui Gambar 5, tampak adanya kenaikan nilai indeks bias ( $n$ ) secara monoton dengan peningkatan medan listrik yang diterapkan dalam proses deposisi. Hal tersebut disebabkan karena bertambahnya konsentrasi molekul-molekul DR-1 yang terdepositasi teratur paralel tegak lurus substrat dalam film dengan kenaikan medan listrik. Hasil pengamatan tersebut sesuai dengan pengamatan yang telah dilaporkan sebelumnya (Wenas *et al.*, 2010).

## SIMPULAN

Analisis hasil pengukuran SEM dan difraksi sinar-X (XRD) memperlihatkan bahwa molekul-molekul DR-1 tersusun teratur (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat, yang menunjukkan suatu indikasi efek permukaan (*surfactant effect*) substrat yang kuat dari ikatan hidrogen (*hydrogen bonding*) molekul DR-1 dengan substrat ITO. Hasil pengukuran sifat optik dengan menggunakan reflektometer menunjukkan bahwa dengan peningkatan medan listrik luar, terjadi peningkatan konsentrasi molekul-

molekul DR-1 yang terdeposisi teratur paralel (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat yang ditandai dengan peningkatan indeks bias film ( $n$ ).

### UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada DP2M DIKTI yang sudah membiayai Penelitian Hibah Program Doktor melalui Program Pascasarjana UNPAD.

### DAFTAR PUSTAKA

- Choi, D.H., Chao, K.J., Cha, Y.K., & Oh, S.J. 2000. Optically induced anisotropy in photoresponsive sol-gel matrix bearing a silylated Disperse Red 1. *Bull Korean Chem.Soc.*, 21:1222-1226.
- Cui, Y., Wang, M., Chen, L., & Qian, G. 2004. Synthesis and Spectroscopic Characterization of an Alkoxysilane Dye Containing C. I. Disperse Red 1. *Dyes and Pigments*, 62:45-49.
- Guo, L.J., Cheng, X., & Chao, C.Y. 2002. Fabrication of Photonic Nanostructures in Nonlinear Optical Polymers. *Journal of Modern Optics*, 49: 663-673.
- Meng, X., Natanshon, A., Barret, C., & Rochon, P. 1996. Azopolymer for reversible optical storage.10. cooperative motion of polar side groups in amorphous polymers. *Macromolecules*, 29:946-952.
- Natanshon, A., Rochon, P., Ho, M.S., & Barret, C. 1995. Azopolymer for reversible optical storage.6. Poly[4-[2-(methacryloyloxy)ethyl]azobenzene]. *Macromolecules*, 28:4179- 4183.
- Nuyken, O., Scherer, C., Baidl, A., Brenner, A.R., Dahn, U., Gartner, R., Kaiser, S., Matusche, P., & Voit, B. 1997. Azo-Group-Containing Polymers for Use in Communication Technologies. *Prog. Polym. Sci*, 22: 93-183.
- Prasad, P.N., & Williams, D.J. 1991. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. New York: John Wiley & Sons Inc.
- R. Raschella, R., Marino, I.G., Lottici, P.P., Bersani, D., Lorenzi, A., & Montenero, A. 2003. Photorefractive gratings in DR1-doped hybrid sol-gel films. *Optical Materials*: xxx xxx.
- Taunamang, H., Herman, & Tjia, M.O. 2001. Molecular orientation in Disperse Red 1 thin film produced by PVD method. *Optical Materials*, 18:343-350.
- Taunamang, H., Solyga, M., Tjia, M.O., & Miniewicz, A. 2004. On the efficient mixed amplitude and phase grating recording in vacuum deposited Disperse Red 1. *Thin Solid films*, 461:316-324.
- Wenas, D.R., Taunamang, H., Herman, Siregar, R.E., & Tjia, M.O. 2008. Structural and spectroscopic study of aggregation effect in DR1 thin films deposited by E-PVD method. *Proceeding of 2<sup>nd</sup> ICMNS*, ISBN: 978-979-1344-54-8.
- Wenas, D.R., Herman, Siregar, R.E., & Tjia, M.O. 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.