

FABRIKASI DAN KARAKTERISASI KRISTAL FOTONIK SATU DIMENSI UNTUK APLIKASI BIOSENSOR OPTIK

Hidayat, S., Safriani, L., dan Nurhilal, O.

Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21 Jatinangor, Sumedang 45363

E-mail: sahrul@unpad.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan fabrikasi kristal fotonik satu dimensi (1D) dari bahan polimer hibrid, untuk diaplikasikan sebagai biosensor optik. Bahan polimer hibrid diperoleh secara sintesis dari 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPMA) dengan metode sol-gel. Untuk mengaktifkan sifat lasingnya, prekursor polimer hibrid dimodifikasi dengan kromofor (4-dicyanmethylen-2-methyl-6-(p-dimethyl-aminostyryl)-4H-Pyran (DCM) melalui metode guest-host. Selanjutnya dilakukan fabrikasi kristal fotonik 1D dengan teknik interferensi Lloyd Mirror. Hasil pengujian menunjukkan bahwa polimer hibrid dapat bersatu secara homogen dengan kromofor DCM. Polimer hibrid dapat berubah fasa dari gel menjadi padat apabila disinari dengan cahaya UV. Fabrikasi kristal fotonik 1D dapat dilakukan dengan menggunakan berkas cahaya terpola, yang dihasilkan dari metode interferensi Lloyd Mirror. Metode tersebut telah diketahui cukup baik untuk memfabrikasi kristal fotonik 1D dengan beragam periode kisi.

Kata kunci: biosensor, kristal fotonik 1D, polimer hibrid, lloyd mirror

ABSTRACT

Fabrication of 1D photonic crystal using hybrid polymer has been carried out for optical biosensor applications. The hybrid polymer material was synthesized by sol-gel route using 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate (TMSPMA) as monomer. Then, the hybrid polymer is modified with (4-dicyanmethylen-2-methyl-6-(p-dimethyl-aminostyryl)-4H-Pyran (DCM) by guest-host method. Fabrications of 1D photonic crystal have been conducted by Lloyd Mirror interference method. The results of characterization show that organic-dye (DCM) good incorporated with hybrid polymer in sub-micrometer scale. The hybrid polymer can change from gel into solid by irradiated using UV-light. The Lloyd Mirror interference method was used to make light patterns in sub-micrometer order for fabrication of 1D photonic crystal. We found it method is quite well for fabrication of 1D photonic crystal with various periods.

Key words: biosensor, 1D photonic crystal, hybrid polymer, lloyd mirror

PENDAHULUAN

Kristal fotonik merupakan bahan optik baru yang memiliki karakteristik unik, yaitu dapat memanipulasi pergerakan cahaya seperti halnya kristal zat padat mempengaruhi penjarangan berkas elektron. Di dalam kristal zat padat, periodisitas potensial dapat menyebabkan munculnya energi gap, dimana berkas elektron yang memiliki energi tertentu tidak bisa berada di dalam kristal tersebut. Hal serupa terjadi di dalam kristal fotonik, yang merupakan susunan material dielektrik dengan indeks bias berbeda dan

berulang secara periodik. Di dalam struktur kristal fotonik akan muncul bandgap optik. Keberadaan bandgap optik akan mempengaruhi karakteristik penjarangan cahaya di dalam kristal. Cahaya yang memiliki arah dan frekuensi tertentu yang sesuai bandgap, tidak dapat melewati struktur kristal fotonik. Selanjutnya, dengan menambahkan rekayasa cacat di dalam kristal, dapat dilakukan kontrol terhadap sifat-sifat penjarangan cahaya. Dengan kemampuan tersebut, kristal fotonik memiliki potensi aplikasi yang luas meliputi aplikasi pada bidang optik linier, optik nonlinier, dan optik kuantum.

Salah satu aplikasi dari kristal fotonik dalam bidang optik linier adalah sebagai mikro-kavitas. Divais mikro-kavitas berfungsi untuk melokalisasikan cahaya pada suatu daerah frekuensi tertentu. Cahaya yang terlokalisasi akan berinteraksi secara kuat dengan lingkungan sekitarnya. Pola emisi cahaya dari divais mikro-kavitas, akan menggambarkan jenis material yang ada di sekelilingnya. Dengan demikian, kristal fotonik dalam bentuk mikro-kavitas memiliki potensi untuk diaplikasikan sebagai divais biosensor.

Fabrikasi divais mikro-kavitas yang menggunakan bahan aktif kromofor, sebelumnya dilakukan dengan cara melapisi kristal fotonik dengan bahan aktif secara terpisah (Notomi, *et al.*, 2001; Meier, *et al.*, 1999). Lapisan kromofor tersebut sangat rapuh sehingga sangat mudah mengalami kerusakan. Dalam penelitian ini, diusulkan bahan aktif laser (kromofor) dicampur secara langsung dengan bahan polimer hibrid melalui metode *guest-host*. Secara kimia molekul polimer hibrid tidak bereaksi dengan molekul kromofor. Ukuran molekul polimer hibrid jauh lebih besar dibandingkan dengan ukuran molekul kromofor, sehingga molekul kromofor akan mengisi daerah-daerah kosong pada molekul polimer hibrid. Bahan polimer hibrid yang telah dimodifikasi dengan kromofor, selanjutnya digunakan untuk membuat kristal fotonik yang akan diaplikasikan sebagai divais biosensor. Divais biosensor yang dibuat dengan metode tersebut akan memiliki sifat mekanik yang lebih baik, yaitu stabil, tahan terhadap suhu tinggi, tahan gores, dan lebih kompak.

Selain itu, pada penelitian ini diusulkan penggunaan metode interferensi Lloyd Mirror, untuk fabrikasi kristal fotonik 1D yang akan diaplikasikan sebagai divais biosensor. Pada penelitian sebelumnya, fabrikasi kristal fotonik 1D umumnya dilakukan dengan metode *phase mask* (Wochnowski, C., 2009) atau *direct laser writing* (Guo *et al.*, 2008). Metode *phase mask* sangat tidak efisien untuk fabrikasi kristal fotonik dengan perioda kisi yang bervariasi, karena

tiap variasi jarak perioda kisi membutuhkan *mask* yang berbeda. Sedangkan metode *direct laser writing*, membutuhkan peralatan mikroskop konfokal yang tidak sederhana dan harganya sangat mahal. Alternatif lain untuk fabrikasi divais kristal fotonik dari bahan polimer hibrid adalah dengan metode interferensi. Metode interferensi yang diusulkan adalah metode Lloyd Mirror. Secara teori telah dijelaskan bahwa metode tersebut sangat efektif untuk menghasilkan pola garis-garis cahaya dalam orde ratusan nanometer sampai mikrometer (Gadonna, M. and Grosso, P., 2003). Selain itu, metode Lloyd Mirror membutuhkan setup optik yang relatif sederhana dan mudah untuk fabrikasi dengan perioda kisi yang bervariasi.

BAHAN DAN METODE

Bahan yang digunakan di dalam penelitian terdiri dari bahan utama dan bahan pendukung. Bahan utama terdiri dari TMSPPMA dari Aldrich, DCM dari Aldrich, Phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (IRGACURE 819) dari Chiba, dan 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1 (IRGACURE 369) dari Chiba. Sedangkan bahan pendukung terdiri dari kloroform (p.a.), etanol (p.a.), toluen (p.a.) dan HCl (p.a.). Bahan-bahan pendukung tersebut merupakan produksi Merck yang diperoleh secara komersial dari CV Global Scientific.

Bahan-bahan tersebut ada yang digunakan untuk eksperimen sintesis polimer hibrid dan ada yang digunakan untuk fabrikasi kristal fotonik. Bahan yang digunakan untuk sintesis polimer hibrid terdiri dari monomer TMSPPMA, toluene, HCl, dan kloroform. Selain itu dibutuhkan juga aquades yang digunakan pada saat proses pemurnian hasil sintesis. Sedangkan bahan yang digunakan untuk fabrikasi kristal fotonik, terdiri dari: prekursor polimer hibrid hasil sintesis, DCM, IRGACURE, toluen, gas nitrogen dan kloroform. Selain bahan kimia, pada proses fabrikasi dibutuhkan juga substrat. Substrat yang digunakan adalah substrat kaca yang memiliki panjang gelombang serapan disekitar 280 nm. Untuk proses pembersihan substrat digunakan beberapa bahan pendukung yang terdiri dari aseton teknis, isopropanol, gas nitrogen dan aquades.

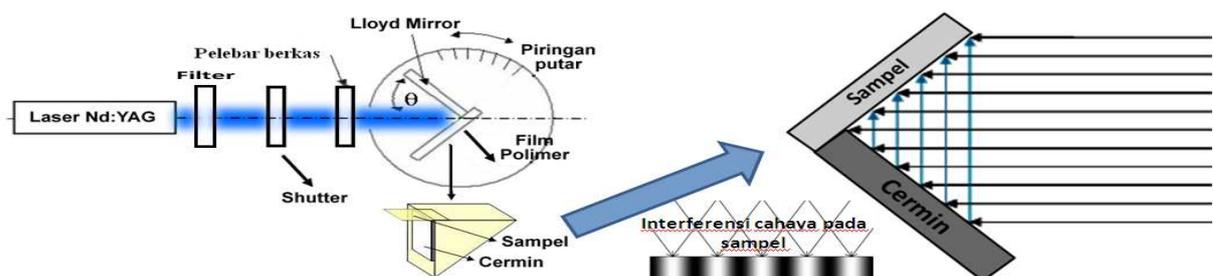
Proses sintesis prekursor polimer hibrid mengacu pada hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Pitriana, dkk (2008). Tahapan sintesis prekursor polimer hibrid tersebut terdiri dari empat tahapan proses, sebagai berikut:

- Monomer TMSPPMA dilarutkan di dalam etanol dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu ruang selama satu jam. Perbandingan volume antara TMSPPMA dan etanol adalah 1:4.
- Air DI (*deionized water*) ditambahkan sedikit demi sedikit ke dalam larutan monomer sampai perbandingan volume air dan etanol 2:1. Tahapan proses ini dinamakan dengan reaksi hidrolisis.
- Reaksi kondensasi dilakukan dengan menambahkan 0,1M HCl ke dalam campuran pada tahap (b). Perbandingan volume antara 0,1M HCl dengan TMSPPMA adalah 1:8. Selanjutnya campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan sekitar 200 rpm pada suhu 65°C selama satu malam. Hasil dari proses ini adalah prekursor polimer hibrid yang berfasa gel dan masih bercampur dengan zat-zat sisa reaksi.
- Tahap terakhir adalah purifikasi untuk menghilangkan zat-zat sisa reaksi dengan menggunakan kloroform.

Hasil dari tahap purifikasi adalah gel prekursor polimer hibrid yang terlarut di dalam kloroform. Selanjutnya, pelarut kloroform dibuang dari gel dengan cara dipanaskan pada temperatur 60°C sampai gel terlihat mengental. Akhir dari proses sintesis ini menghasilkan gel prekursor polimer hibrid yang telah siap digunakan untuk pembuatan struktur nano dan aplikasinya pada beragam divais optik.

Proses fabrikasi kristal fotonik dilakukan dengan menggunakan sumber laser THG Nd:YAG. Pola berkas cahaya dalam proses fabrikasi tersebut dihasilkan dengan metode interferensi Lloyd Mirror, seperti tampak pada Gambar 1.

Pola berkas cahaya yang teratur di atas sampel, akan menyebabkan terjadinya proses foto-poli-merisasi pada lapisan polimer hibrid. Proses foto-poli-merisasi yang terjadi, akan mengikuti pola cahaya yang terbentuk di atas sampel. Hasil dari proses tersebut akan diperoleh kristal fotonik dengan pola 1D. Setelah proses fabrikasi, selanjutnya dilakukan karakterisasi yang terdiri dari pengukuran spektrum infra-merah, pengukuran spektrum absorpsi UV-Vis, pengukuran spektrum emisi, dan pengukuran profil permukaan dengan AFM (*Atomic Force Microscopy*). Peralatan yang digunakan untuk karakterisasi terdiri dari spektrophotometer UV-Vis Tipe PG Instruments Ltd. T70 untuk mengukur sifat absorpsi bahan, spektrophotometer FTIR Bruker tipe

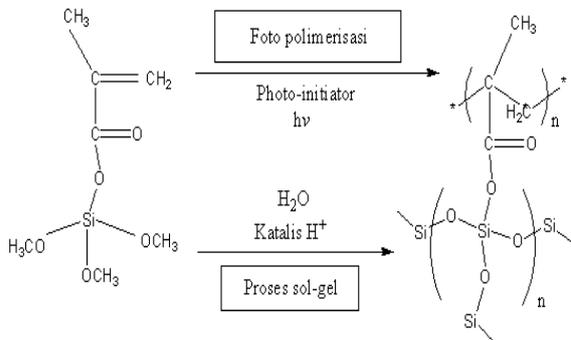


Gambar 1. Ilustrasi berkas cahaya pada proses interferensi Lloyd Mirror

Tensor-27 untuk menentukan struktur ikatan kimia bahan, spektrophotometer emisi Hitachi tipe F 4500 untuk menentukan spektrum emisi bahan, dan AFM tipe Keyence nano-hybrid untuk menentukan profil permukaan divais.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini telah disintesis prekursor polimer hibrid dengan metode sol-gel. Secara kimia, proses sol-gel terdiri dari reaksi hidrolisis dan kondensasi yang melibatkan bagian anorganik dari monomer TMSPPMA. Selama proses sol-gel, antar gugus anorganik terjadi reaksi berantai membentuk rangkaian gugus silikat yang berulang (polimer). Pada Gambar 2, tampak reaksi kimia proses sol-gel berjalan dengan penambahan H₂O dan katalis H⁺. Penambahan H₂O menyebabkan terjadinya reaksi hidrolisis, sedangkan penambahan katalis H⁺ memicu munculnya radikal pada gugus SiO yang diikuti dengan perpanjangan rantai.

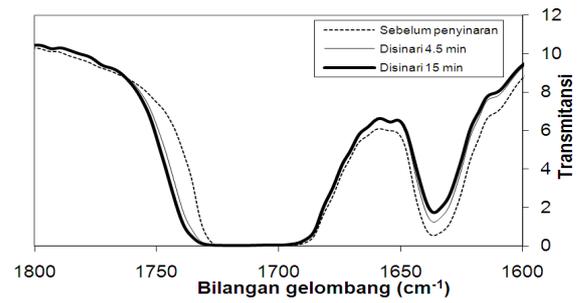


Gambar 2. Reaksi kimia pada proses sintesis polimer hibrid

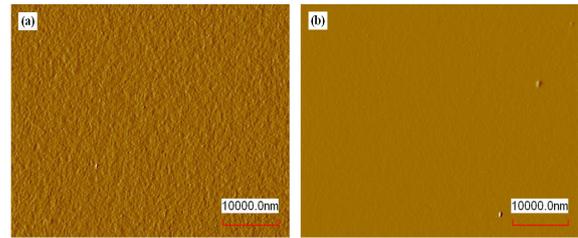
Pada proses foto polimerisasi, energi radiasi telah menyebabkan terbentuknya radikal pada gugus inisiator. Gugus radikal tersebut menyerang ikatan lemah C=C sehingga memicu terjadinya reaksi berantai dengan ikatan C=C pada gugus lainnya. Reaksi tersebut menghasilkan jaringan ikatan gugus organik yang diikuti dengan perubahan fasa dari gel menjadi padat. Reaksi foto polimerisasi ditandai juga dengan perubahan warna film dari buram menjadi bening seperti kaca. Perubahan struktur kimia selama reaksi foto polimerisasi diamati secara in-situ dengan pengukuran spektroskopi FTIR. Pada Gambar 3 tampak penurunan intensitas absorpsi FTIR pada daerah 1638 cm⁻¹. Penurunan intensitas absorpsi tersebut berkaitan dengan berkurangnya jumlah ikatan rangkap C=C yang berubah menjadi C-C dan mengindikasikan terjadinya reaksi polimerisasi pada gugus organik.

Pada Gambar 4 tampak foto permukaan dari polimer hibrid yang tanpa dan dengan dimodifikasi DCM. Dengan skala pembesaran yang sama, permukaan polimer hibrid yang dimodifikasi dengan DCM tampak lebih halus dibandingkan dengan yang tanpa dimodifikasi. Hal tersebut diduga gugus DCM telah mengisi rongga-rongga mikroskopik pada polimer hibrid, sehingga mengakibatkan sebaran molekul-molekul pada proses pembuatan film

menjadi lebih merata. Hasil ini mengindikasikan bahwa kromofor DCM dapat bercampur secara homogen dengan polimer hibrid.

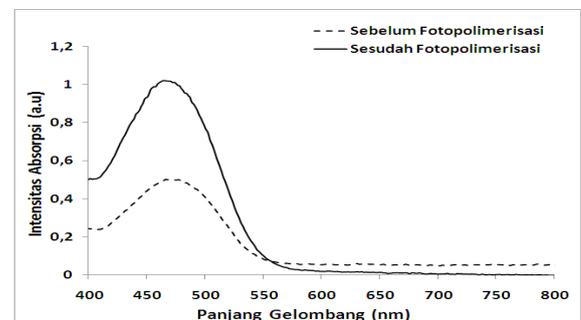


Gambar 3. Spektrum FTIR sebelum dan sesudah proses foto-polimerisasi



Gambar 4. Profil permukaan film polimer hibrid yang diukur dengan AFM tanpa kromofor (b) dengan kromofor.

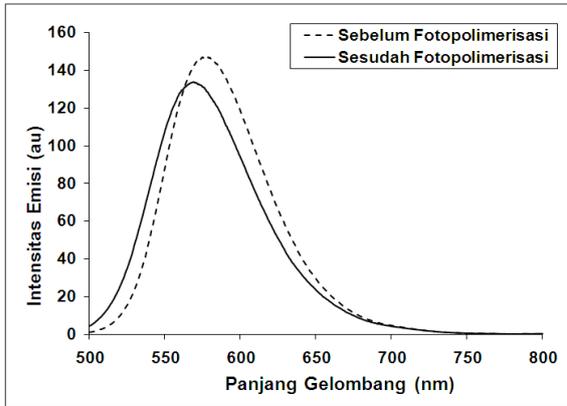
Hasil pengukuran spektroskopi absorpsi UV-Vis diperlihatkan pada Gambar 5, dimana puncak absorpsi muncul pada panjang gelombang 470 nm baik untuk pengukuran sebelum ataupun sesudah foto polimerisasi. Efektivitas penyerapan energi foton terlihat lebih baik ketika sudah menjadi polimer hibrid dibandingkan dalam kondisi prekursornya. Hal tersebut ditandai dengan besarnya intensitas absorpsi untuk film yang sudah melalui proses foto polimerisasi. Selain itu, spektrum absorpsi tersebut memberikan informasi mengenai panjang gelombang *pumping* yang harus digunakan apabila akan diaplikasikan sebagai divais biosensor berbasis *lasing*. Berdasarkan kurva tersebut, sumber *pumping* yang dapat digunakan berada pada rentang cahaya biru sampai hijau.



Gambar 5. Spektrum absorpsi UV-Vis film polimer hibrid yang telah dimodifikasi dengan DCM

Gambar 6 memperlihatkan spektrum emisi dari polimer hibrid yang dimodifikasi dengan DCM. Puncak panjang gelombang emisi untuk kondisi sebelum disinari adalah 580 nm dan sesudah disinari 565 nm. Hal tersebut menunjukkan adanya pergeseran frekuensi emisi ke arah yang lebih tinggi. Untuk

kondisi sesudah disinari warna yang diemisikan adalah oranye, sedangkan sebelum disinari warna yang diemisikan cenderung kemerahan. Secara fisis, fenomena tersebut disebabkan oleh adanya perbedaan bandgap optik pada film polimer hibrid sebelum dan sesudah penyinaran.



Gambar 6. Spektrum emisi film polimer hibrid yang didoping dengan DCM.

Berdasarkan spektrum FTIR, dapat diketahui bahwa sebelum disinari, gugus organik pada rantai polimer banyak mengandung ikatan rangkap C=C. Sedangkan pada kondisi sesudah disinari, ikatan C=C berkurang dan berubah menjadi C-C. Menurut teori kuantum, bandgap optik untuk gugus yang mengandung C=C akan lebih sempit dibandingkan dengan yang mengandung C-C. Jika lebar bandgap optiknya lebih sempit maka panjang gelombang yang diemisikan akan bergeser ke arah yang lebih besar. Fenomena tersebut dapat diamati dari warna yang diemisikan akan berubah dari oranye menjadi kemerahan. Berdasarkan Gambar 6 dapat diketahui bahwa panjang gelombang emisi berada pada rentang ~530 nm sampai dengan ~660 nm. Rentang panjang gelombang emisi tersebut diperlukan untuk menghitung perioda kristal fotonik yang harus dibuat untuk aplikasinya sebagai biosensor optik. Dalam hal ini, panjang gelombang Bragg harus berada pada rentang panjang gelombang emisi bahan, yaitu 530 nm sampai 660 nm. Jika nilai indeks bias efektif polimer

hibrid diketahui, maka dapat dihitung perioda kristal fotonik yang bersesuaian dengan rentang panjang gelombang Bragg tersebut menggunakan persamaan berikut:

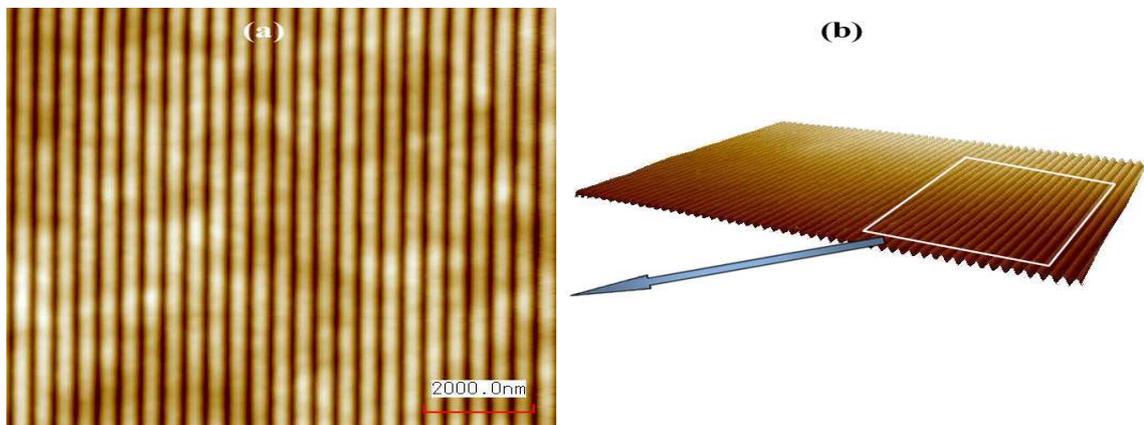
$$m\lambda_B = 2n_{ef}\Lambda \quad (1)$$

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

Jika diasumsikan nilai indeks bias efektif bahan (n_{ef}) adalah 1.55, maka dapat diperoleh periodisitas kisi (Λ) berada pada rentang 342 nm sampai dengan 426nm. Selanjutnya, dapat ditentukan sudut θ sebagai parameter untuk fabrikasi kristal fotonik dengan rentang perioda tersebut. Jika fabrikasi kristal fotonik dilakukan dengan metode interferensi cahaya menggunakan sumber cahaya laser Nd:YAG dengan panjang gelombang 355 nm, maka dapat dihitung rentang sudut θ menggunakan persamaan (2). Dengan mensubstitusikan rentang perioda kristal fotonik (Λ) dan panjang gelombang laser (λ) ke dalam persamaan (2), maka dapat diperoleh rentang sudut θ adalah 23° sampai 30°.

Berdasarkan parameter fabrikasi kristal fotonik yang telah dihitung di atas, selanjutnya dilakukan fabrikasi kisi 1D dengan tiga variasi sudut θ , yaitu 25°, 26°, dan 27°. Pemilihan sudut tersebut didasarkan pada intensitas emisi bahan yang besar berada di daerah tengah kurva emisi seperti ditunjukkan pada Gambar 6. Dengan demikian diharapkan berkas *lasing* yang berfungsi sebagai indikator pada divais biosensor, akan memiliki nilai intensitas yang tinggi.

Gambar 7 memperlihatkan salah satu foto permukaan kristal fotonik yang diperoleh dengan pengukuran AFM. Kristal fotonik tersebut difabrikasi dengan sudut $\theta = 25^\circ$, power laser 320 mWatt, dan waktu penyinaran 0,25 detik. Hasil dari foto AFM menunjukkan bahwa profil kristal fotonik yang diperoleh cukup baik. Hal tersebut ditandai dengan permukaan yang cukup halus dan perulangan kisinya homogen. Selanjutnya, berdasarkan Gambar 7 dapat diketahui perioda kristal fotonik yang difabrikasi dengan sudut 25°, yaitu 411nm. Selain itu, berdasarkan hasil pengukuran AFM dapat diketahui juga perioda kristal fotonik yang difabrikasi dengan sudut 26° dan 27°, masing-masing adalah 398 nm dan 385 nm.



Gambar 7. Profil permukaan kristal fotonik 1D yang diperoleh dengan foto AFM untuk sudut fabrikasi 25°. (a) Tampak atas (b) Tampak samping

SIMPULAN

Metode sol-gel telah diketahui cukup efektif untuk mensintesis prekursor polimer hibrid dari monomer TMSPMA. Berdasarkan hasil penelitian ini, telah diketahui bahwa polimer hibrid dapat bercampur secara homogen dengan kromofor DCM melalui metode *guest host*. Dengan bantuan cahaya UV, dapat dilakukan proses foto polimerisasi yang akan mengubah fasa polimer dari gel menjadi padat. Hal ini selanjutnya menjadi dasar untuk membuat pola di atas film polimer hibrid dengan metode *photo lithography*. Dalam penelitian ini, telah dibuktikan bahwa polimer hibrid dapat dijadikan sebagai bahan dasar kristal fotonik 1D. Telah difabrikasi kristal fotonik 1D dengan tiga jenis perioda kisi, yaitu 385 nm, 398, dan 411 nm. Hasil foto AFM menunjukkan kualitas kristal fotonik yang diperoleh cukup bagus. Hal tersebut ditandai dengan permukaan yang mulus, tidak ada cacat, dan perulangan kisinya homogen. Berdasarkan hasil yang diperoleh, penelitian ini telah memberikan fondasi awal untuk penelitian lebih lanjut, yaitu aplikasi bahan polimer hibrid sebagai divais biosensor berbasis kristal fotonik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan Nasional yang telah membiaya penelitian Hibah Kometitif Strategis Nasional ini sesuai dengan Surat Perintah Pelaksanaan Pekerjaan Nomor: 512/SP2H/PP/DP2M/VII/2010 tanggal 24 Juli 2010.

DAFTAR PUSTAKA

- Gadonna, M. & Grosso, P. 2003. In-situ method for removing refractive index chirp in fiber Bragg grating photo-written by Lloyd mirror. *Optical Fiber Technology* **9**, 260-269.
- Guo, J., Hua, B., Qian, G., Wang, M., Si, J., Qiu, J., & Hirao, K. 2008. Diffraction gratings inside bulk azodye-doped hybrid inorganic-organic materials by a femtosecond laser. *Material Letters* **62**, 3800-3802.
- Meier M., Mekis A., Dodabalapur A., Timko A., Slusher R. E., Joannopoulos J. D., & Nalamasu O. 1999. Laser action from two-dimensional distributed feedback in photonic crystals. *Applied Physics Letters*, Vol. 74, No. 1, 7-9.
- Notomi, M., Suzuki, H., & Tamamura, T.. 2001. dimensional organic photonic crystal lasers at several photonic band gap. *Applied Physics Letters*, Vol. **78**, No. 10, 1325-1327.
- Pitriana, P., Hidayat, R., Purba, D., Syakir, N, Fitrilawati, & Herman. 2008. Preparation and Characterization of Hybrid Inorganic-Organic Polymer, International Seminar on Chemistry. Bandung 30-31 October 2008.
- Wochnowski, C. 2009. UV-laser-based fabrication of a planar, polymeric Bragg-structure. *Optics & Laser Technology* **41**, 734-740.