

ORIENTASI DAN AGREGASI MOLEKUL DARI FILM DISPERSE RED-1 DENGAN METODE *ELECTRIC FIELD ASSISTED PVD*

D.R. Wenas¹, and Herman²

¹Department of Physics, University of Manado, Jl. Kampus FMIPA UNIMA, TONDANO

²Jurusan Fisika, FMIPA, ITB Bandung, Jl. Ganesha 10, Bandung, 40132

Email: roy.wenas@yahoo.com

Abstrak

Telah dibuat film Disperse Red 1 (DR1) dengan metode *Electric field assisted Physical Vapor Deposition* (E-PVD). Metode ini merupakan pengembangan dari metode PVD yang dilengkapi dengan penambahan medan listrik luar dalam chamber. Film diperoleh dengan deposisi molekul DR1 di atas substrat silane pada variasi medan listrik luar. Film yang dihasilkan dianalisis dan dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi FTIR, UV-Vis, dan Difraksi sinar-X. Hasil pengukuran spektroskopi memperlihatkan bahwa molekul-molekul DR1 tersusun teratur (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat, yang menunjukkan suatu indikasi efek agregasi molekul yang tersusun secara paralel karena adanya ikatan hidrogen.

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

Pendahuluan

Molekul polar *Disperse Red 1* (DR1) (*4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl) amino-4-nitroazobenzene*) adalah molekul berbasis azobenzene, dikenal sebagai kelompok khusus dari molekul dengan struktur rantai ikatan rangkap 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 *noncentrosymmetric* (tidak memiliki pusat simetri). Molekul ini telah digunakan sebagai kromofor optik nonlinear (NLO) dalam pengembangan material polimer NLO dan fotorefraktif [1-2]. Film tipis organik dengan sifat-sifat fotoresponsif optik yang baik telah dihasilkan dan dikaji untuk potensi aplikasi dalam optik terpadu seperti saklar optik (*optical switching*), penyimpanan data optik (*optical data storage*) dan proses informasi [3-4]. Film polimer yang kuat dan berkualitas baik umumnya dibuat dengan proses spin coating dan metode pelarut lainnya [5]. Namun metode spin coating dan metode berbasis pelarut lainnya tidak sesuai untuk molekul organik yang kecil, sehingga dipilih suatu metoda deposisi alternatif yang lebih sesuai.

Penelitian sebelumnya menggunakan metode PVD (*Physical Vapor Deposition*) diperoleh hasil bahwa deposisi molekul DR1 dalam film terorientasi tegak lurus permukaan substrat dalam susunan dipol antiparalel [6]. Hal ini dapat dipahami karena adanya interaksi dipol yang kuat antarmolekul, deposisi molekul cenderung agregat sebagai indikasi pada penelitian sebelumnya [7,8]. Dengan adanya efek ini memungkinkan terjadinya pengaruh struktur arah horizontal (lateral) dari molekul-molekul yang terdeposisi. Hal ini sangat bermanfaat untuk dikaji pada penelitian ini.

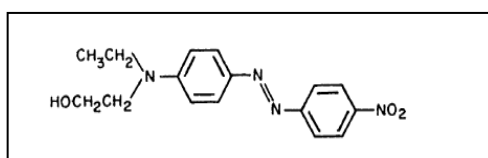
Metode fabrikasi yang digunakan adalah metode E-PVD yaitu metode *physical vapor deposition* (PVD) yang dilengkapi dengan medan listrik (E). Medan listrik berfungsi untuk mengorientasikan molekul ketika terdeposisi. Dibandingkan dengan metode PVD biasa, keunggulan metode E-PVD adalah dapat mendeposisi molekul polar dengan susunan teratur paralel tegak lurus pada permukaan substrat, sehingga dapat dihasilkan film tipis yang memiliki SHG (*Second Harmonic Generation*) yang besar dan dapat digunakan untuk aplikasi divais fotonik seperti saklar optik (*Optical Switching*) dan penyimpanan data optik (*Optical Data Storage*).

Deposisi molekul dilakukan dengan memanfaatkan interaksi molekul DR1 dengan

medan listrik (interaksi dipol-medan listrik). Selain interaksi dipol-medan listrik, juga terjadi interaksi antar molekul DR1 (interaksi dipol-dipol). Kedua interaksi ini dapat terjadi karena molekul DR1 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, maka dapat dihasilkan susunan molekul yang paralel dan tegak lurus substrat. Medan listrik yang digunakan harus homogen agar susunan molekul paralel yang dihasilkan merata di permukaan substrat. Agar susunan molekul paralel dapat dipertahankan, maka digunakan substrat silane sebagai efek surfaktan (efek permukaan substrat) karena molekul DR1 dapat mengalami ikatan hidrogen dengan silane.

Metode

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bubuk molekul Disperse Red 1 (DR1) (*4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene*) yang diperoleh dari Aldrich. Molekul DR1 mempunyai berat molekul 314,34 dan titik leleh (*melting point*) 160°C [9]. Molekul ini mempunyai struktur polar *Donor-Bridge-Acceptor* seperti yang diperlihatkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur molekul DR1

Dalam penelitian ini, molekul DR1 telah diterima dalam bentuk bubuk kemudian diproses dalam bentuk larutan dan film. Larutan DR1 disiapkan dengan cara melarutkan bubuk DR1 ke dalam pelarut *N-Methyl Pyrolidinone* (NMP). Larutan DR1 diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik (*magnetic stirrer*) selama 1 jam sehingga diperoleh larutan yang homogen.

Sampel dalam bentuk film dideposisi pada substrat silane dengan menggunakan vakum evaporator tipe VPC-410 dari Ulvac Sinku Kiko, yang dioperasikan pada tekanan (2-5) x

10⁻⁵ torr. Substrat 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; 0,59; 1,9; 2,6; dan 3,3 MV/m. Lamanya waktu deposisi film tipis 1 jam. Tidak ada perlakuan tambahan selama proses deposisi film.

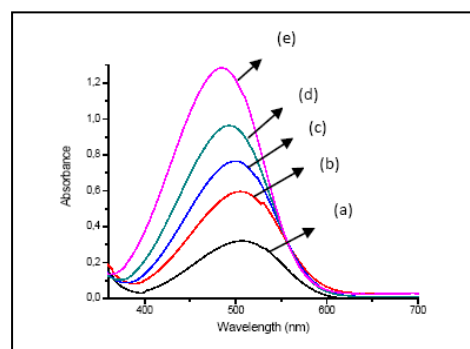
Sifat optik (*optical transparency*) molekul DR1 dalam bentuk larutan dengan pelarut NMP dan film diperoleh dari pengukuran UV-VIS dengan tipe PG Instruments Ltd T70+ UV/VIS spektrometer. Pengukuran UV-VIS diperoleh dalam rentang panjang gelombang 200 sampai 900 nm dalam mode transmisi dan refleksi. Ketebalan film diukur dengan menggunakan reflektometer NanoCalc-2000 VIS.

Kristalinitas atau struktur kristal ditentukan dari pengukuran XRD dengan tipe PANalytical Diffractometer yang beroperasi pada CuKα (α = 1,540598 angstrom) dengan sumber sinar-X pada 40 KV dan 30 mA. Pengukuran XRD diperoleh dalam rentang sudut dari 2θ = 3⁰ sampai 2θ = 40⁰ dengan step size 0,0167 derajat dan time step 15,240 s. Pengukuran FTIR untuk struktur molekul (gugus fungsi) diperoleh dengan menggunakan FTIR tipe *IRPrestige-21 Shimadzu*.

Hasil dan Pembahasan

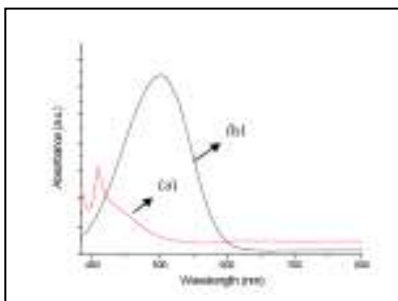
Film yang dihasilkan mempunyai permukaan yang rata dan halus serta ketebalan yang homogen. Hasil pengukuran ketebalan film bervariasi dari 100 sampai 150 nm untuk film yang berbeda.

Spektrum UV-VIS larutan DR1 dengan pelarut NMP untuk berbagai konsentrasi diperlihatkan pada Gambar 2. Tampak pada Gambar bahwa makin banyak konsentrasi DR1, semakin tinggi intensitas absorpsi dan terjadi pergeseran puncak absorpsi ke daerah panjang gelombang lebih pendek (*blue shift*), fenomena ini sebagai indikasi terjadinya tumpukan (agregasi) molekul [10].



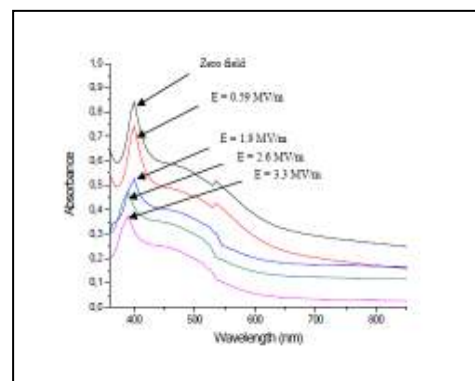
Gambar 2. Spektrum UV-VIS larutan DR1 dalam pelarut untuk berbagai konsentrasi (mg/l): (a) 0,625 ; (b) 1,25 ; (c) 2,5; (d) 5 dan (e) 10.

Spektrum UV-VIS larutan DR1 dengan pelarut NMP dan film DR1 hasil deposisi PVD di atas substrat silane diperlihatkan pada Gambar 3. Tampak pada gambar itu bahwa spektrum UV-VIS larutan DR1 menunjukkan pita absorpsi yang tinggi mulus dalam daerah cahaya tampak (*visible*) pada panjang gelombang 500 nm yang berkaitan dengan energi transisi elektronik (E_e) 2,48 eV. Pada gambar itu terlihat bahwa film DR1 hasil deposisi PVD memiliki pita absorpsi pada panjang gelombang 405 nm ($E_e = 3,06$ eV). Pita absorpsi ini berkaitan dengan transisi elektronik $\pi-\pi^*$ molekul DR1 yaitu dari gugus donor ke gugus akseptor melalui gugus terkonjugasi azobenzen. Perubahan yang drastis itu merupakan akibat dari orientasi molekul yang terdeposisi tegak lurus (vertikal) permukaan substrat dan agregasi molekul dalam film karena interaksi kuat antardipol molekul yang tersusun antiparalel dalam film [11]. Absorpsi dalam spektrum film berkaitan dengan orientasi molekul. Jika molekul terorientasi tegak lurus osilasi medan listrik cahaya datang, maka proses absorpsi tidak efektif. Hal itulah yang menyebabkan penurunan intensitas absorpsi. Efek pengurangan absorpsi ini disertai dengan pergeseran puncak absorpsi maksimum yang bergeser ke panjang gelombang lebih pendek (*blue shift*), dari 500 nm menjadi 405 nm. Pergeseran ini berkaitan dengan terjadinya pemadatan (agregasi) molekul yang terdeposisi tegak lurus permukaan substrat.



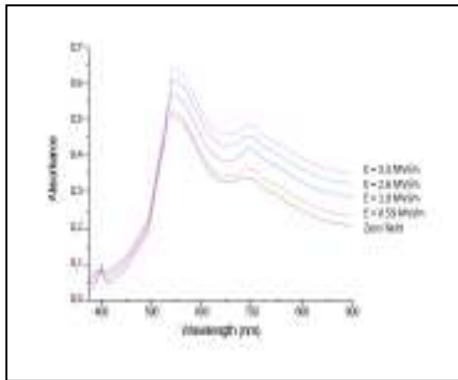
Gambar 3. Spektrum UV-VIS: (a) film DR1 deposisi PVD, (b) larutan DR1 dengan pelarut NMP

Spektrum UV-VIS film DR1 pada substrat silane untuk mode transmisi dengan variasi medan listrik luar diperlihatkan pada Gambar 4. Dari gambar, tampak bahwa makin besar medan listrik yang diberikan maka puncak absorpsi makin menurun dan terjadi pergeseran ke panjang gelombang lebih pendek (*blue shift*). Hal ini menyatakan bahwa makin tinggi medan listrik yang diberikan, makin banyak molekul yang tidur menjadi tegak (vertikal) tersusun memperpanjang rantai tegak. Bersamaan dengan itu kontribusi agregat atau tidak agregat yang tidur berkurang.



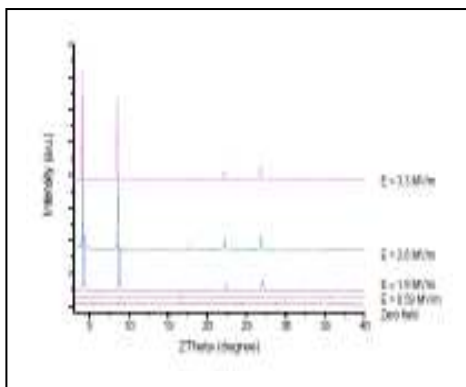
Gambar 4. Spektrum UV-VIS film DR1 mode transmisi untuk variasi medan listrik.

Gambar 5 memperlihatkan spektrum UV-VIS film DR1 pada substrat silane untuk mode refleksi dengan variasi medan listrik luar. Efek agregasi molekul DR1 dalam dua arah (*in-plane* dan *out-of-plane/vertical*) dalam film yang dideposisi dengan metode E-PVD. Pada gambar, tampak terdapat dua puncak absorpsi. Peningkatan medan listrik mengakibatkan peningkatan puncak absorpsi pada frekuensi pergeseran merah (*red shift*) sekitar 550 nm dan 700 nm, hal ini berarti terjadi agregasi paralel. Fenomena ini menyatakan bahwa makin tinggi medan listrik yang diberikan, maka makin banyak molekul terdeposisi paralel tegak lurus permukaan substrat.



Gambar 5. Spektrum UV-VIS film DR1 mode refleksi untuk variasi medan listrik.

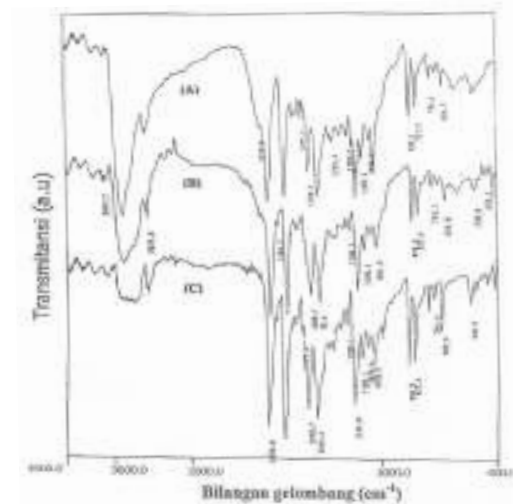
Hasil pengukuran XRD dari film DR1 terdeposisi di atas substrat silane untuk variasi medan listrik luar, diperlihatkan pada Gambar 6.



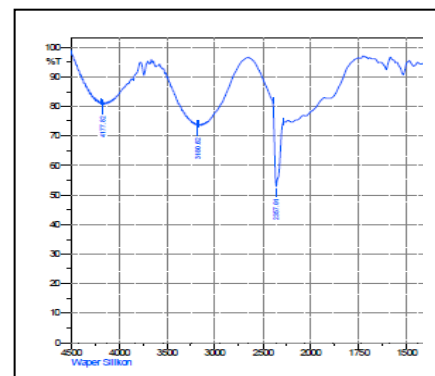
Gambar 6. Hasil pengukuran XRD dari film DR1 terdeposisi di atas substrat silane untuk variasi medan listrik luar.

Dari Gambar 6, 7 dan 8, tampak bahwa molekul-molekul DR1 tersusun teratur (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat, yang menunjukkan suatu indikasi efek permukaan (*surfactant effect*) substrat dari ikatan hidrogen (*hydrogen bonding*).

Tampak pada Gambar 8, bahwa spektra FTIR film DR1 hasil deposisi vakum dengan medan listrik luar 1,9 MV/m menunjukkan puncak absorpsi menurun dan melebar pada frekuensi sekitar 3250 cm^{-1} dibandingkan dengan film DR1 tanpa medan (Gambar 7B). Hal ini menunjukkan bahwa untuk medan listrik yang besar lebih banyak molekul yang terdeposisi paralel tegak lurus substrat dengan konfigurasi *head-tail (stacking)* karena adanya ikatan hidrogen (*hydrogen bonding*).



Gambar 7. Spektra FTIR: (A) Bubuk DR1 (B) Film DR1 (suhu krusibel 173C) (C) Film DR1 (suhu krusibel 240C)



Gambar 8. Spektra FTIR film DR1 dengan medan listrik 1,9 MV/m.

Dari Gambar 6, tampak bahwa untuk medan listrik yang kecil (zero field dan $E = 0,59\text{ MV/m}$) tidak ada puncak yang signifikan. Pada medan listrik yang besar (mulai dari $E = 1,9\text{ MV/m}$ sampai $3,3\text{ MV/m}$) muncul dua puncak yang tajam, dan ada sedikit pergeseran ke 2θ yang lebih kecil. Hal ini menunjukkan adanya penumpukan (agregasi) molekul DR1 yang terorientasi tegak lurus pada permukaan substrat silane dengan konfigurasi *head-tail (stacking)* karena kenaikan medan listrik. Dari Gambar 6, tampak dua puncak yang tajam, yaitu pada $2\theta = 4,4244^\circ$ dan $9,0244^\circ$. Hasil ini menyatakan bahwa molekul DR1 terorientasi tegak lurus pada permukaan substrat silane

dengan konfigurasi *head-tail (stacking)* dengan periodisitas 19,43 angstrom untuk puncak orde pertama dan 9,54 angstrom untuk orde kedua, yang sepintas tampak sangat dekat dengan panjang molekul trans-azobenzena 9 angstrom [12]. Puncak difraksi pada $2\theta = 22,5^\circ$ dan $26,5^\circ$ berasal dari substrat silane yang kurang lebih konstan terhadap variasi medan listrik. Tampak juga dari gambar itu bahwa terjadi peningkatan intensitas difraksi dan lebih tajam dengan kenaikan poling medan listrik. Hal ini menyatakan bahwa terjadi peningkatan kristalinitas (organisasi molekul kristalin) dalam film dengan peningkatan medan listrik artinya bahwa molekul-molekul DR1 yang terdeposisi paralel tegak lurus substrat lebih banyak. Hal ini sesuai dengan analisis spektroskopi yang dijelaskan sebelumnya.

Simpulan

Film DR1 hasil deposisi menggunakan metode E-PVD menunjukkan kualitas yang baik karena memiliki permukaan rata, halus dan ketebalan homogen. Hasil analisis pengukuran Difraksi sinar-X (XRD) dan FTIR memperlihatkan bahwa molekul-molekul DR1 tersusun teratur (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat, yang menunjukkan suatu indikasi efek permukaan (*surfactant effect*) substrat yang kuat dari ikatan hidrogen (*hydrogen bonding*). Hasil pengukuran spektroskopi memperlihatkan bahwa dengan peningkatan medan listrik, mengakibatkan peningkatan efek agregasi molekul yang tersusun teratur paralel (*stacking*) tegak lurus permukaan substrat karena adanya ikatan hidrogen (*hydrogen bonding*).

Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih ditujukan kepada DP2M DIKTI yang sudah membiayai penelitian ini lewat Fundamental Research (Ristek) No. 06/RD/Insentif/PPK/II/2008.

Daftar Pustaka

- [1] Priimagi, A., S. Cattaneo, R.A. Ras, S. Valkama, O. Ikkala, and M. Kauranen. 2005. Polymer-Dye Complexes: A Facile Method for High Doping Level and Aggregation Control of Dye Molecules. *Chem. Mater* 17: 5798-5802.
- [2] Priimagi, A. and M. Kaivola. 2007. Enhanced Photoinduced Birefringence in Polymer-Dye Complexes: Hydrogen

- Bonding Makes a Difference. *Applied Physics Letters* 90: 121103.
- [3] Y. Liu, A. Jiang, L. Xiang, J. Gao, D. Huang (2000), Nonlinear optical chromophores with good transparency and high thermal stability, *Dyes and Pigments*, **45**, 189-193.
 - [4] D.H. Choi, K.J. Chao, Y.K. Cha, S.J. Oh (2000), Optically induced anisotropy in photoresponsive sol-gel matrix bearing a silylated Disperse Red 1, *Bull Korean Chem.Soc.*, **21**, 1222-1226.
 - [5] Prasad, P.N. & Williams, D.J. 1991. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
 - [6] Taunaumang, H., Herman, M.O. Tjia and M. Samoc. 2003. Electric Field Induced Second Harmonic Generation in Vacuum Evaporated Disperse Red 1 Films. *Optical Materials* 22: 289-294.
 - [7] Taunaumang, H., Herman and M.O. Tjia. 2001. Molecular Orientation in Disperse Red 1 Thin Film Produced by PVD Method. *Optical Materials* 18: 343-350.
 - [8] Taunaumang, H., and D.R. Wenas. 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*. 114.1284.
 - [9] Sigma-Aldrich (2006).
 - [10] Wenas, D.R. 2009. *Sifat Optik Film Tipis Molekul DR-1*. Bandung: UNPAD Press.
 - [11] Marino, I-G., R. Raschella, P.P. Lottici, D. Bersani. 2008. Chromophore Aggregation and Photoinduced Dichroism in Sol-Gel Films. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354: 688-692.
 - [12] Nuyken, O., C. Scherer, A. Baidl, A.R. Brenner, U. Dahn, R. Gartner, S. Kaiser, P. Matusche and B. Voit. 1997. Azo-Group-Containing Polymers for Use in Communication Technologies. *Prog. Polym. Sci.* 22: 93-183.

Silahkan mengacu ke petunjuk

