

ANALISIS STRUKTUR FISIS DAN SIFAT OPTIK FILM TIPIS SUDAN III HASIL DEPOSISI EVAPORASI VAKUM

Prisilia Wakary, Heinrich Taunaumang, Jimmy Lolowang
Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Manado
e-mail: prisilia.w17@gmail.com

ABSTRAK. Film tipis berbasis molekul azobenzene dikenal sebagai molekul responsif yakni mudah mengalami deformasi ketika dikenakan cahaya atau berinteraksi dengan molekul yang lain. Pembuatan film tipis Sudan III untuk aplikasi teknologi sensor dilakukan dengan metode PVD. Struktur fisis kristalinitas diteleti menggunakan metode XRD. Dalam artikel ini akan dibahas parameter kristalinitas meliputi, variable jarak antar bidang Kristal, ukuran Kristal, dan indeks Kristal pada Sudan III dalam bentuk bubuk dan film tipis hasil evaporasi vakum. Sifat optic film tipis Sudan III juga akan dibahas

ABSTRACT. Thin films based on azobenzene molecular are known as responsive molecular, which are easy to deform when exposed to light or interact whit other molecular. Fabrication of Sudan III thin film for sensor technology application has been carried out bay using PVD method. The physical structure crystallinity of thin film have been investigate by using XRD method. In this paper would be describe the variable distance between the crystal plane, the crystal size, and the crystal index at sudan III in the form of powder and thin film from vacuum evaporation. The optical properties of thin film Sudan III will also be discussed.

Kata kunci : Sudan III, film tipis, kristalinitas

Keywords : Sudan III, thin film, crystallinity

1. PENDAHULUAN

Molekul organik berbasis azobenzene seperti DR 1, DR 19 dan Sudan III sudah menjadi objek penelitian yang menarik untuk aplikasi sensor optik atau sensor fotonik. Teknologi sensor optik berbasis serat optik dapat menghasilkan sensor yang ringan, tidak menggunakan daya listrik pada titik sensing serta mudah diproduksi, dan biaya murah.

Dalam penelitian ini yang dipilih adalah molekul Sudan III karena molekul ini memiliki gugus azobenzene yang dikenal dengan responsif terhadap pengaruh lingkungannya yaitu mudah mengalami deformasi ketika dikenakan cahaya atau berinteraksi dengan molekul yang lain seperti uap alkohol atau aseton. Molekul Sudan III sebagai kromofor yang sudah digunakan untuk desain sensor optik.

Penyelidikan tentang struktur fisis seperti kristalinitas suatu material sangat penting karena struktur ini akan menentukan sifat dari bahan tersebut. Artikel ini akan membahas tentang parameter kristalinitas yang meliputi variabel jarak antar bidang kristal, separasi rantai polimer, ukuran kristal dan indeks kristal pada sampel Sudan III dalam bentuk bubuk maupun dalam bentuk film tipis hasil evaporasi vakum.

2. EKSPERIMEN

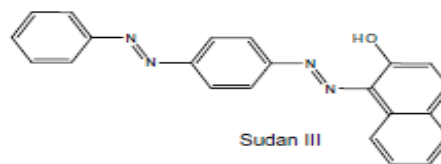
Eksperimen fabrikasi film tipis Sudan III akan dilakukan dengan menggunakan metode evaporasi vakum (PVD).

2.1. Material

Molekul Sudan III

Sudan III adalah dye disazo merah (*red disazo dye*) memiliki gugus hidroksi yang bertanggungjawab (*responsible*) pada sensitivitasnya terhadap molekul yang lain seperti CO₂. Material Sudan III memiliki satu

gugus OH dengan struktur molekul ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur kimia Sudan III



Gambar 2.2. Sampel molekul Sudan III

2.2 Persiapan Sampel

2.2.1 Persiapan Sampel Larutan

Pelarut yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah CHCl₃. Larutan Sudan III disiapkan dengan cara melarutkan sampel bubuk Sudan III dengan menggunakan pelarut CHCl₃ kemudian diaduk dengan menggunakan magnetik stirer selama 12 jam agar supaya diperoleh larutan homogen/misibel.

1.2.1. Persiapan film tipis Sudan III

Persiapan sampel film Sudan III dilakukan dengan menggunakan metode PVD yakni cara evaporasi vakum dengan menggunakan alat evaporasi vakum yang sederhana dan dibangun di lab riset fisika dengan tingkat kevakuman sekitar 10⁻³ Torr dengan menggunakan pompa vakum. Proses fabrikasi film Sudan III dengan metode kasting dilakukan sebagai berikut. Larutan Sudan III ini dideposisikan di atas substrat gelas slide bersih dan kemudian dikeringkan

pada ruang tertutup seperti dalam tabung agar supaya penguapan pelarut CHCl_3 secara lambat dan juga menghindari pengotoran sampel dari debu. Selanjutnya dalam kaitan dengan aplikasinya sebagai bahan sensor gas/uap maka perlu melakukan eksperimen dengan tritmen eksposur film Sudan III yang terdeposisi di atas gelas slide pada uap aseton atau uap alkohol yaitu dengan cara meletakkan film Sudan III tersebut di atas wadah tertutup yang berisi cairan aseton atau cairan alkohol sebanyak sekitar 5 ml dan kemudian diuapkan dalam ruang dengan suhu ruang 23°C selama 12 jam. Jarak pelarut aseton dan alkohol dengan sampel film sekitar 10 cm.

2.3 Karakteristik Sampel

2.3.1. Pengukuran XRD (X-Ray Diffraction)

Karakterisasi struktur molekul Sudan III dalam bentuk bubuk dan film Sudan III hasil evaporasi vakum masing-masing dilakukan dengan menggunakan metode pengukuran XRD, yang dilakukan bertujuan untuk menyelidiki struktur kristal, jarak antar bidang-bidang kisi sistem kristal (d_{hkl}), derajat kristalinitas, separasi rantai polimer dan estimasi ukuran kristal film komposit. Pengukuran XRD dilakukan dengan menggunakan difraktometer berdasarkan metoda refleksi dan memberikan data tentang intensitas puncak difraksi (*cps*) yang bersesuaian dengan sudut difraksi (*degree*). Lebar spektra XRD berkaitan dengan ukuran kristal. Sampel yang kristalnya berukuran kecil pada umumnya menunjukkan spektra XRD melebar oleh karena jumlah bidang-bidang difraksinya yang kecil. Pengukuran XRD dilakukan dalam rentang sudut difraksi 2θ yaitu $3,5-75^\circ$ dengan menggunakan alat Philips Diffractometer. Dalam pengukuran ini pola difraksi XRD direkam dengan scan 2θ pada 30 kV, 30 mA dengan sumber radiasi $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 1.5406$ Angstrom). Sampel film komposit sudan III yang dieksposur pada uap aseton dan alkohol telah dikarakterisasi dengan menggunakan alat Rigaku Miniflex 600 (600 W, 30 kV, 10mA dengan X-Ray tube Cu). Sampel yang

dikarakterisasi disiapkan terdeposisi di atas substrat gelas.

2.3.2 Pengukuran UV-VIS

Pengukuran spektroskopi ultraviolet dan visibel (UV-VIS) telah banyak digunakan untuk karakterisasi sifat optik (absorbans atau transparansi optik) molekul organik dalam bentuk larutannya atau filmnya. Cahaya UV-VIS yang diabsorpsi oleh atom/molekul bergantung pada struktur elektronik atom/molekul tersebut sehingga hubungan antara spektra elektronik dengan struktur molekul secara keseluruhan dapat dipelajari. Oleh karena itu pengukuran UV-VIS sangat mendukung analisis hasil karakterisasi struktur molekul yang diperoleh dari pengukuran FTIR dan IRRAS.

Pada prinsipnya pengukuran UV-VIS berkaitan dengan transisi elektronik yang ditimbulkan oleh interaksi antara radiasi gelombang elektromagnetik UV (200-380 nm) dan VIS (380-780 nm) (Kim et al., 1995) dengan atom/molekul. Transisi elektronik berkaitan dengan eksitasi elektron dari orbital molekul terhuji yang energinya lebih rendah (*nonbonding n* atau *orbital π -bonding*) ke orbital molekul tak terhuji yang energinya lebih tinggi (*orbital antibonding π^* atau σ^**). Promosi elektron dari orbital molekul π -bonding (π) ke orbital molekul antibonding (π^*) dinyatakan sebagai: $\pi-\pi^*$ dan dari orbital molekul nonbonding (*n*) dalam hal ini elektron tak berpasangan (*lone paired*) ke orbital molekul antibonding (π^*) dinyatakan sebagai: $n-\pi^*$. Energi transisi elektronik bergantung pada frekuensi (ν), panjang gelombang (λ) cahaya yang diungkapkan menurut persamaan:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

Secara eksperimen intensitas absorpsi diungkapkan sebagai absorbansi menurut hukum Lambert-Beer sebagai berikut:

$$A(\nu) = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon(\nu)cL \quad (2.2)$$

dengan, I_0 adalah intensitas sinar datang pada sampel, I adalah intensitas sinar yang

meninggalkan sampel, $\epsilon(\nu)$ adalah koefisien absorpsi molar (koefisien ekstensi) pada frekuensi tertentu ν , c adalah konsentrasi (gram moles/litre), dan L adalah panjang lintasan cahaya (cm). Koefisien absorpsi molar ϵ dihubungkan dengan koefisien absorpsi α menurut persamaan:

$$\epsilon = \alpha / \ln 10 = \alpha / 2.303. \quad (2.3)$$

Absorbansi untuk seluruh frekuensi (ν) dalam hubungannya dengan koefisien absorpsi dapat diungkapkan dengan persamaan sebagai berikut: (Atkins 1983)

$$A = \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.4)$$

Kekuatan osilator (*osilator strength*), f dari proses transisi berkaitan dengan proses absorpsi bersangkutan menurut rumus sebagai berikut:

$$f = (4m_e c \epsilon_0 \ln 10 / N_A e^2) A \quad (2.5)$$

dengan, ϵ_0 sebagai permitivitas vakum, m_e adalah massa elektron, c adalah kecepatan cahaya dalam vakum, N_A adalah bilangan Avogadro, dan e adalah muatan elektron. Selanjutnya, hubungan antara kekuatan osilator dengan transisi momen dipol untuk absorpsi cahaya terpolariasi linier diungkapkan sebagai berikut:

$$f = (8\pi^2 / 3) (m_e \nu_{eg} / h e^2) (\hat{e} \cdot \bar{\mu}_{eg})^2 \quad (2.6)$$

$$\text{atau} \quad f = (8\pi^2 / 3) (m_e \nu_{eg} / h e^2) (\mu_{eg}^2 \cos^2 \theta) \quad (2.7)$$

dengan, $\bar{\mu}_{eg}$ adalah vektor transisi momen dipol.

$$\bar{\mu}_{eg} = \langle g | \bar{\mu} | e \rangle, \bar{\mu} = -e\bar{r} \quad (2.8)$$

$\hat{e}$ adalah arah polarisasi medan listrik datang dari cahaya, $\bar{r}$ adalah operator posisi untuk elektron (jarak rata-rata pusat muatan inti dengan elektron), θ adalah sudut antara vektor medan listrik (polarisasi) dengan vektor transisi momen dipol. Selanjutnya, dengan memasukkan pers. 2.11 ke dalam 2.13 diperoleh hubungan antara keseluruhan koefisien absorpsi (pita absorpsi) dengan transisi momen dipol sebagai berikut:

$$A = \frac{2\pi^2 \nu_{eg} N_A}{3hc\epsilon_0 \ln 10} \mu_{eg}^2 \cos^2 \theta \quad (2.9)$$

dengan, ν_{eg} adalah frekuensi transisi momen dipol dari keadaan dasar (g) ke keadaan tereksitasi (e), dan h adalah konstanta Planck.

Hasil pengamatan yang telah dilaporkan P. Rochon (Rochon *et al*, 1992) menunjukkan bahwa absorbansi dalam spektra UV-VIS untuk cahaya terpolarisasi paralel dengan orientasi molekul adalah lebih tinggi dari pada cahaya terpolarisasi tegak lurus orientasi molekul.

Karakteristik sifat optik (transparansi optik) molekul Sudan III dalam bentuk larutan dan bentuk film diperoleh berdasarkan spektra UV-VIS. Untuk pengukuran ini telah digunakan alat *Beckman DU-7000 Single Beam Spectrophotometer*. Dengan alat ini diperoleh spektra absorpsi UV-VIS dalam rentang panjang gelombang 250-800 nm. Untuk setiap pengukuran UV-VIS selalu diawali dengan pengukuran latar belakang.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Hasil Pengukuran XRD



Gambar 3.1. film Sudan III Hasil Evaporasi Vakum.

Hasil pengukuran XRD untuk serbuk Sudan III ditunjukkan pada gambar 3.2. Spektra XRD Sudan III bentuk bubuk ini menunjukkan struktur kristal.

Identifikasi spektra XRD yakni sudut difraksi Sudut Bragg (2θ) diukur dalam satuan derajat dan jarak bidang kristal (d_{hkl}) dihitung dengan menggunakan persamaan persamaan Bragg yaitu:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad 3.1$$

dalam satuan angstrom ditunjukkan pada tabel (3.1).

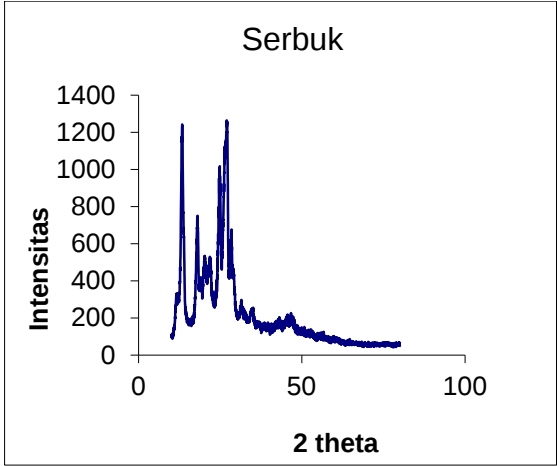
Rata-rata separasi rantai molekul Susan III bentuk bubuk yang dihitung dari puncak

dengan intensitas maksimum yakni $2\theta = 26,96$ ($d_{hkl} = 3,31$ Angstrom).

Dengan menggunakan rumus

$$S = 5\lambda / 8 \sin \theta. [8]$$

Dimana S adalah separasi/jarak antar rantai molekul, λ adalah panjang gelombang sinar-x ($1,5406$ Angstrom) dan θ adalah sudut difraksi pada intensitas maksimum dari *halo* amorf. Maka $S = 5,744$ Angstrom atau $0,5744$ nm.



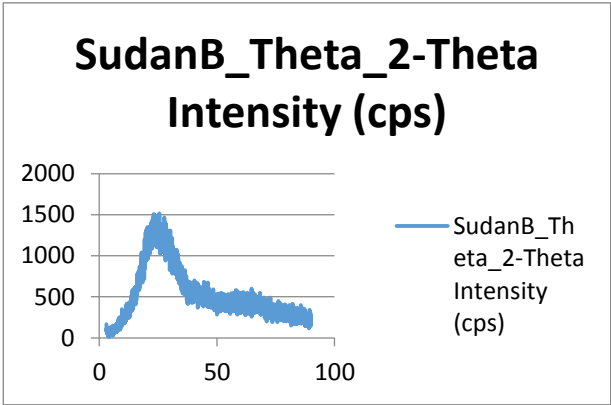
Gambar 3.2. Spektra XRD Serbuk Sudan III asli

Identifikasi spektra XRD yakni Sudut Bragg (2θ) diukur dalam satuan derajat dan jarak bidang kristal (d_{hkl}) dihitung dalam satuan angstrom ditunjukkan pada tabel (3.1).

Tabel 3.1. Sudut Bragg (2θ) diukur dalam satuan derajat dan jarak bidang kristal (d_{hkl}) dihitung dalam satuan angstrom.

Sampel	2θ	d_{hkl} (Å)
Serbuk Sudan III (asli)	13,3	6,64
	17,94	4,94
	18,36	4,81
	20,12	4,40
	21,7	4,05
	24,84	3,58
	26,96	3,31
	27,4	3,25
	31,36	2,85
	34,26	2,62
	42,08	2,14
	45,2	2,01
	45,38	2,00

Hasil pengukuran XRD untuk film Sudan III yang diperoleh dengan metode evaporasi vakum yang dieksposur pada gas acetone dan alcohol masing-masing ditunjukkan pada gambar 3.3 dan 3.4.



Gambar 3.3. Spektra XRD bahan film Sudan III Eksposur uap aseton.

Rata-rata untuk ukuran kristal dari puncak tajam pada $22,42^\circ$ untuk Sudan III diestimasi dengan menggunakan perumusan Scherrer (Scherrer's formula) [10,11] yaitu :

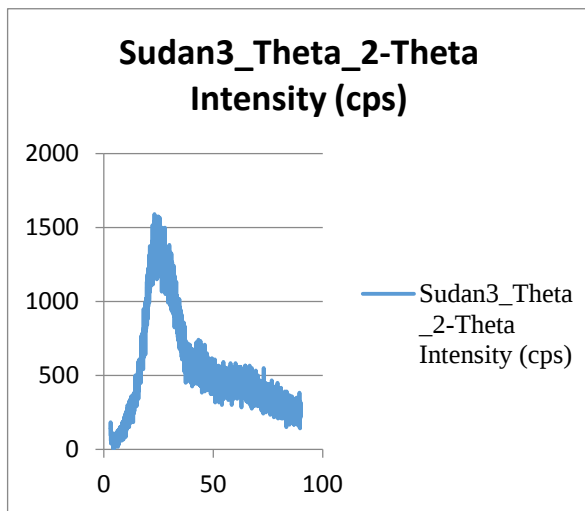
$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad 3.3$$

dengan D adalah ukuran (diameter) kristal, K adalah factor bentuk dengan harga $0,89$ jika bentuknya tidak diketahui, θ adalah sudut difraksi pada puncak intensitas maksimum, dan β adalah lebar penuh pada setengah maksimum sudut difraksi dalam radian ($1\text{derajat} = 0,0174$ radian). Dengan menggunakan persamaan di atas maka ukuran rata-rata kristal untuk Sudan III adalah sekitar 40 nm. Demikian juga untuk Sudan III ukuran rata-rata kristal adalah 40 nm.

Tabel 3.2. Kristalinitas film Sudan III exposure pada uap aseton

Variable	Film Sudan III exposure pada uap aseton
2θ	21,4
d_{hkl} (nm)	28,47
S (nm)	35,6
D (Å)	37,19

Spektra XRD untuk film Sudan III exposure pada uap alkohol ditunjukkan pada gambar 3.4



Gambar 3.4. Spektra XRD bahan film Sudan III Eksposur gas alkohol.

Tabel 3.3. Kristalinitas film Sudan III exposure pada uap alkohol

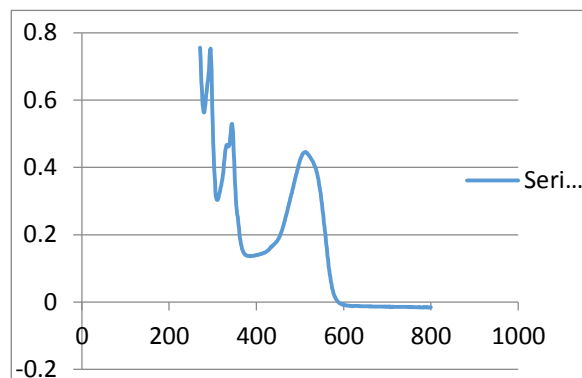
Variable	Film Sudan III exposure pada uap alkohol
2θ	21,4
d _(hkl) (nm)	28.47
S (nm)	35.6
D (Å)	37.19

Berdasarkan spektra XRD dapat diperoleh bahwa separasi atau jarak antar rantai molekul, S dalam bentuk film hasil evaporasi vakum yang di ekaposure pada uap alkohol dan asetone masing-masing adalah 57.44 nm dan 49.48 nm.

Berdasarkan spektra XRD maka ukuran kristalinitas (diameter kristalinitas), D telah dihitung yaitu untuk film Sudan III masing-masing adalah 33.7 nm dan 33.4 nm.

3.2. Hasil pengukuran UV-VIS

Hasil pengukuran UV-VIS larutan Sudan III (pelarut chloroform) ditunjukkan pada gambar 3.5.



Gambar 3.5. Spektra UV-VIS untuk larutan Sudan III

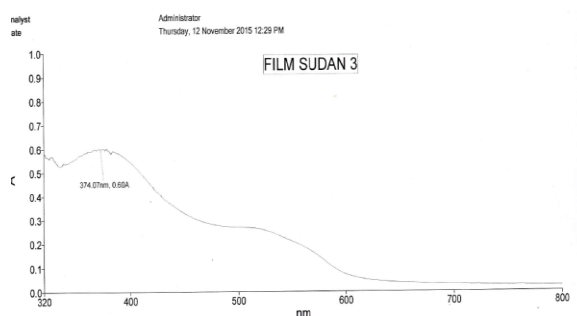
Gambar 3.5 adalah spektra UV-VIS untuk sampel larutan Sudan III (pelarut chloroform). Tampak dalam gambar ini bahwa posisi puncak absorpsi maksimum (λ_{maks}) adalah sekitar 517 nm yaitu berkaitan dengan energi transisi elektronik (celah energi atau gap energi)

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad 3.4.$$

yaitu $E = 2,4$ eV. Pita absorpsi ini berkaitan dengan transisi elektronik $\pi-\pi^*$ melalui gugus azobenzene. Puncak absorpsi pada panjang gelombang 299 nm yaitu berkaitan dengan energi transisi elektronik ($E = \frac{hc}{\lambda}$)

yaitu $E_1 = 4,2$ eV.

Spektra ini menunjukkan pola pita absorpsi yang melebar dengan intensitas kuat dalam daerah visibel. Pita absorpsi ini berkaitan dengan transisi elektronik $\pi-\pi^*$ dari gugus donor melalui gugus azobenzene ke gugus akseptor (monomer).



Gambar 3.6. Spektra UV-VIS film Sudan III hasil evaporasi vakum

Gambar 3.6 adalah spektra UV-VIS untuk sampel film Sudan III hasil evaporasi vakum.

Tampak dalam gambar ini bahwa posisi puncak absorpsi maksimum (λ_{maks}) adalah sekitar 517 nm yaitu berkaitan dengan energi transisi elektronik (celah energi atau gap energi), E

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad 3.4.$$

yaitu $E = 2,4$ eV. Pita absorpsi ini adalah berkaitan dengan transisi elektronik $\pi-\pi^*$ melalui gugus azobenzene. Puncak absorpsi pada panjang gelombang 299 nm yaitu berkaitan dengan energi transisi elektronik (

$$E = \frac{hc}{\lambda}) \text{ yaitu } E_1 = 4,2 \text{ eV. Spektra ini}$$

menunjukkan pola pita absorpsi yang melebar dengan intensitas kurang kuat dalam daerah visibel. Pita absorpsi ini adalah berkaitan dengan transisi elektronik $\pi-\pi^*$ dari gugus donor melalui gugus azobenzene ke gugus akseptor (monomer).

Selanjutnya, jika dibandingkan spektra ini (gambar 3.6) dengan sampel larutan Sudan III tampak terjadi perubahan pola absorpsi yang signifikan terutama pada daerah visibel, yakni terjadi supresi atau penurunan intensitas absorpsi.

4. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

- Film tipis Sudan III hasil dari metode evaporasi vakum menunjukkan karakteristik optic yang menarik, dimana karakteristik kristalinitas film Sudan III mengalami perubahan dibandingkan dengan spectra XRD bubuk asli.
- Sifat optic film Sudan III hasil evaporasi vakum yang diukur dengan menggunakan UV-VIS menunjukkan pola pita absorpsi yang melebar dengan intensitas kurang kuat dalam daerah visibel. Pola absorpsi ini berkaitan dengan efek orientasi molekul dan dalam hal ini susunan molekulnya menjadi lebih teratur dibandingkan jika dalam larutan yang molekulnya tidak teratur (acak).

DAFTAR PUSTAKA.

- Kim R. Rogers', Edward J. Poziomek', (1996), *Fiber Optic Sensors For Environmental Monitoring*, Chemosphere. Vol. 33, No. 6. pp. 1151-1174.
- Lee. B, (2003), *Review of the present status of optical fiber sensors*, Optical Fiber Technology, 9 (2003) 57-79
- Taunaumang H., D. Taawoeda, (2007). *Efek Permukaan dan Suhu Substrat Pada Orientasi Molekul dan Momen Dipol Film Tipis Hasil Deposisi Vakum Dari Molekul Berbasis Azobenzene*, Laporan Hasil Penelitian Fundamental, Dibiayai oleh DP2M Ditjen Dikti Depdiknas.
- Taunaumang H., Wenas DR, D. Taawoeda, (2008). *Pengembangan Material Fotorefraktif Untuk Aplikasi Fotonik*, Laporan Hasil Penelitian Hibah Bersaing, Dibiayai oleh DP2M Ditjen Dikti Depdiknas.
- Taawoeda D, H.Taunaumang (2009). *Pengembangan Material Fotorefraktif Untuk Aplikasi Fotonik*, Laporan Hasil Penelitian Hibah Bersaing, Dibiayai oleh DP2M Ditjen Dikti Depdiknas.
- Taunaumang H.,D. Taawoeda(2011) H.). *Pengembangan Film Tipis Komposit DR19/PVK Untuk Aplikasi Sensor Optik*, Laporan Hasil Penelitian Hibah Bersaing, Dibiayai oleh DP2M Ditjen Dikti Depdiknas.
- Taunaumang H, (2013), *Fabrikasi Dan Karakterisasi Film Tipis Komposit Sudan Iii/Pvk*. Laporan Hasil Penelitian, Dibiayai oleh Dana DIPA Unima tahun 2013.
- Asama N. NAJE, Russul R. Ibraheem, and Fuad T.Ibrahim Parametric Analysis of NO₂ Gas Sensor Based On Carbon Nanotubes, Photonic Sensors/Vol. 6, No.2, 2016: 153-157
- Worsfold O; C. Malins, M.G. Forkan, I.R. Peterson, B.D. MacCraith,D.J. Walton, *Optical NO₂ sensing based on sol-gel entrapped azobenzene dyes*,