

ARTIKEL RISET

Pengamatan *Surface Plasmon Resonance* Pada ZnO *Nanorods* Dengan Menggunakan Konfigurasi Prisma/Au/ZnO

Rina Dewi Mayasari, Ajeng Novita Sari, Aditya Eka Mulyono, Agus Setyo Budi and Ratno Nuryadi*

Ringkasan

Pengamatan fenomena *surface plasmon resonance* (SPR) telah berhasil dilakukan pada ZnO *nanorods* yang ditumbuhkan di atas lapisan tipis emas. Sistem SPR menggunakan konfigurasi Kretschmann termodifikasi di mana permukaan prisma dideposisi dengan lapisan tipis emas dan ZnO *nanorods* (prisma/Au/ZnO). Penumbuhan ZnO *nanorods* menggunakan metode hidrotermal dengan dua tahapan, yaitu pelapisan ZnO *seed* dan penumbuhan *rods*. Waktu penumbuhan divariasikan selama 5 menit, 2 jam, dan 4 jam, pada suhu 95°C yang diikuti dengan *annealing* pada suhu 500°C selama 1 jam. Struktur ZnO dikarakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD), *field emission scanning electron microscope - energy dispersive X-ray spectroscopy* (FESEM-EDS), serta diamati fenomena SPR melalui grafik *attenuated total reflection* (ATR). Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa ZnO *nanorods* (2 jam dan 4 jam) memiliki struktur kristal heksagonal dengan distribusi ukuran diameter pada rentang 20 nm - 60 nm. Fenomena SPR hanya teramati pada nanopartikel ZnO (5 menit) pada sudut SPR (θ_{SPR}) $58,2^{\circ}$. Fenomena SPR tidak terlihat pada ZnO *nanorods* (2 jam dan 4 jam) dikarenakan panjang *rods* melebihi 100 nm.

Kata Kunci : *surface plasmon resonance*; ZnO *nanorods*; lapisan tipis emas; konfigurasi Kretschmann; hidrotermal

Abstract

Surface plasmon resonance (SPR) phenomenon has been successfully monitored on the ZnO nanorods which have grown on Au-film. SPR system used a modified-Kretschmann configuration which the prism surface was deposited by Au-film and ZnO nanorods (prism/Au/ZnO). Growth of ZnO nanorods used hydrothermal method with two processes, i.e. deposition of ZnO seed and growth of rods. Growth time were varied into 5 minutes, 2 hours, and 4 hours, at the temperature of 95°C and followed by annealing at 500°C for 1 hour. The ZnO structures were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope - energy dispersive X-ray spectroscopy (FESEM-EDS), and monitoring SPR phenomena using graph of attenuated total reflection (ATR). The characterization results show that ZnO nanorods (2 hours and 4 hours) have a hexagonal crystal structure with the diameter size distribution ranged from 20 nm - 60 nm. SPR phenomenon was only observed on ZnO nanomaterial (5 minutes) at the SPR angle (θ_{SPR}) $58,2^{\circ}$. The SPR phenomenon were not seen on ZnO nanorods (2 hours and 4 hours) because the length of the rods exceeds 100 nm.

Keywords: surface plasmon resonance; ZnO nanorods; Au-film; Kretschmann configuration; hydrothermal

PENDAHULUAN

Seiring berkembangnya zaman, masalah kesehatan semakin banyak terjadi di kehidupan sekitar kita,

baik akibat dari faktor lingkungan, bahan pangan, ataupun virus dan bakteri. Lingkungan yang kurang baik biasanya memiliki kualitas udara yang kurang baik pula dikarenakan banyak polutan yang mengisi atmosfer. Polutan berkembang menjadi radikal bebas berbentuk gas yang dominan berasal dari gas CO [1]. Salah satu solusi yang efektif dan efisien untuk

*Correspondence: ratno.nuryadi@bppt.go.id

Program Studi Fisika, Universitas Negeri Jakarta, Jl. Pemuda No. 10, 13220, Jakarta, Indonesia

Full list of author information is available at the end of the article

†Equal contributor

pencegahan dini adalah pengembangan alat teknologi deteksi (sensor) gas beracun.

Bio-chemical-sensor adalah suatu perangkat analitik yang memanfaatkan molekul-molekul dan atau meniru cara kerja molekul tersebut. Sensor berbasis *surface plasmon resonance* (SPR) merupakan salah satu peranti yang potensial untuk digunakan sebagai *bio-sensor* dan *chemical-sensor*. SPR banyak diaplikasikan di berbagai bidang, misalnya deteksi kerusakan pada DNA [2], deteksi biomolekul dan zat kimia [3], deteksi gas CO_2 [4], menjamin keamanan makanan (*food safety*) [5], dan deteksi *norovirus* [6].

Aplikasi SPR untuk deteksi gas umumnya menggunakan lapisan tipis emas (*Au*), perak (*Ag*), atau aluminium (*Al*) yang dideposisi pada prisma, biasa disebut sebagai konfigurasi Kretschmann. Lapisan tipis emas (*Au - film*) banyak digunakan karena memiliki resolusi sensor yang tinggi dan kestabilan kimia yang baik. Beberapa penelitian menggunakan logam oksida sebagai lapisan penangkap objek gas untuk meningkatkan selektivitas sensor SPR. Seng oksida (*ZnO*) merupakan salah satu material logam oksida yang menjanjikan pada aplikasi sensor gas karena memiliki respons yang sensitif terhadap gas, tidak beracun, dan biaya murah [4]. *ZnO* juga dikenal sebagai lapisan sensitif pada sensor SPR untuk deteksi gas H_2S [7], CL_2 [8], gas ammoniak (NH_3) [9], dan NO_2 [10].

Pada penelitian ini dilakukan sintesis nanomaterial *ZnO* dengan variasi waktu penumbuhan rods berbasis metode hidrotermal pada lapisan tipis *Au* setebal 45 nm di atas prisma. Pengaruh berbagai ukuran *ZnO rods* diamati pada fenomena SPR untuk mendapatkan parameter penumbuhan yang optimal. Sistem SPR menggunakan konfigurasi Kretschmann termodifikasi di mana permukaan prisma dideposisi dengan lapisan tipis emas dan *ZnO nanorods* (*prisma/Au/ZnO*).

METODE PENELITIAN

Penumbuhan ZnO Nanorods

Proses penumbuhan *ZnO nanorods* di atas lapisan tipis emas dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal melalui dua tahapan, yaitu proses deposisi seed layer dan penumbuhan *ZnO rods*. Secara lebih detail metode hidrotermal dijelaskan berikut ini:

Tahap pertama adalah pelapisan seed layer dengan melarutkan 0,3 M *zinc acetate dihydrate* $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Merck *analysis grade* 99,5%) dan diethylamine $C_4H_{11}N$ (Merck *synthesis grade* 99%) pada 60 ml pelarut *ethylene glycol monomethyl ether* $C_4H_{10}O_2$ (Merck *analysis grade* 99,5%). Larutan diaduk pada suhu $60^\circ C$ selama 1 jam hingga menjadi homogen, kemudian didinginkan hingga suhu

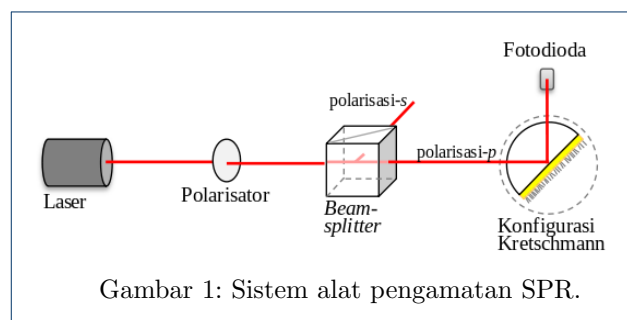
ruang. Setelah itu, substrat *Au - film* dicelupkan (*dip-coating*) pada larutan *seed* selama 5 menit sebanyak 3 kali. Substrat kemudian dikeringkan pada suhu $100^\circ C$ selama 1 jam dan dilanjutkan *annealing* pada suhu $350^\circ C$ selama 2 jam.

Tahap kedua adalah penumbuhan *ZnO rods*. Larutan *ZnO* disiapkan dengan 0,05 M zinc nitrate tetrahydrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck *analysis grade* 98,5%) dan *hexamethylenetetramine* $C_6H_{12}N_4$ (Merck *synthesis grade* 99%) yang masing-masing dicampurkan dengan 100 ml akuades dan diaduk hingga homogen pada suhu ruang. Penumbuhan *ZnO rods* dilakukan dengan merendam substrat (*Au/seed*) dalam larutan *ZnO* pada suhu $95^\circ C$ di dalam oven dengan variasi waktu 5 menit, 2 jam, dan 4 jam. Ketiga sampel kemudian dicuci dengan akuades sebanyak 10 kali, dilanjutkan dengan *annealing* pada suhu $500^\circ C$ selama 1 jam.

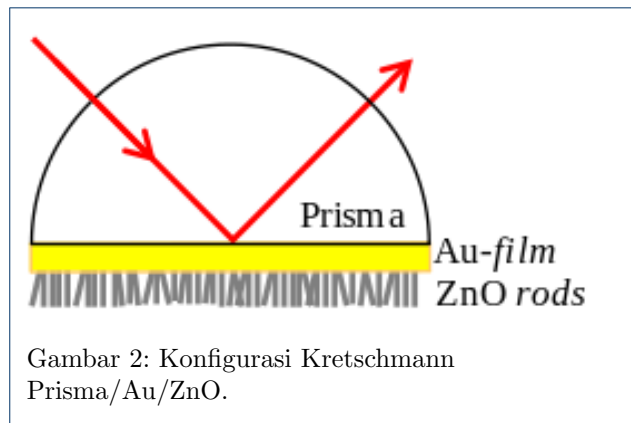
Karakterisasi Material

Untuk mengetahui karakteristik material *ZnO nanorods* yang tumbuh pada *Au - film*, dilakukan analisis kualitatif dan kuantitatif dengan XRD dan FESEM-EDS. Analisis kristalinitas dan komposisi fase dilakukan dengan menggunakan XRD. Morfologi *ZnO nanorods* diamati dengan FESEM yang terintegrasi dengan alat EDS untuk menganalisis komposisi unsur pengotor.

Pengujian Fenomena SPR



Pengukuran spektrum SPR dilakukan dengan menggunakan sistem pada Gambar 1. Sinar laser semikonduktor ($\lambda = 650 \text{ nm}$) dilewatkan pada polarisator, dan selanjutnya melewati *beam splitter* untuk memisahkan gelombang terpolarisasi-p dan gelombang terpolarisasi-s. Gelombang terpolarisasi-p inilah yang diteruskan menuju permukaan prisma dan diteruskan menuju lapisan tipis emas dan dipantulkan sebagaimana terlihat di Gambar 2. Intensitas cahaya terpantul (*reflected light*) diukur dengan fotodiode untuk variasi sudut datang $30^\circ - 60^\circ$ dengan resolusi $0,05^\circ$. Fenomena SPR diamati melalui kurva ATR,



yaitu intensitas cahaya terpantul versus sudut sinar datang.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kristalinitas ZnO Nanorods

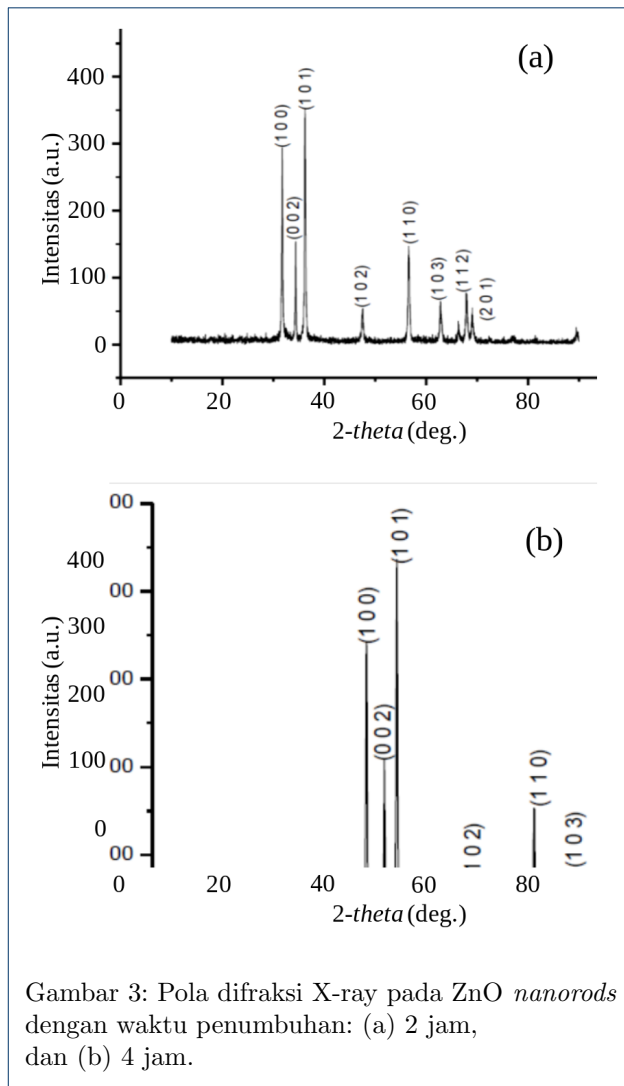
Gambar 3 menunjukkan hasil analisis XRD pada *ZnO nanorods* dengan lama penumbuhan 2 jam dan 4 jam. Grafik analisis XRD dibandingkan dengan pola standar XRD yang mengacu pada JCPDS NO. 36-1451 untuk material *ZnO*. Hasilnya menunjukkan bahwa pola difraksi kedua sampel memiliki pola difraksi *ZnO* dengan tiga puncak tertinggi yang terdapat pada bidang kristal (100), (002), dan (101). Bidang (101) memiliki intensitas tertinggi dibandingkan bidang (100) dan (002) yang menunjukkan bahwa arah kisi kristalnya dominan vertikal miring.

Karakteristik pola XRD *ZnO nanorods* di atas juga didapatkan penelitian sebelumnya [11]. *ZnO nanorods* memiliki banyak arah (*polydirection*) di mana puncak (002) memiliki intensitas yang tidak lebih tinggi dibandingkan puncak-puncak yang lain. Arah-arrah kristal *ZnO* yang tidak teratur dikarenakan pengaruh substrat yang memiliki struktur polikristal yang juga tidak teratur [11]. Hasil tersebut juga diperoleh pada penelitian ini yang mana substrat yang dipakai adalah kaca BK-7 dengan struktur amorf.

Parameter kisi pada sampel dengan waktu penumbuhan 2 jam diperoleh $a = 3,2526 \text{ \AA}$, $b = 3,2526 \text{ \AA}$, dan $c = 5,2139 \text{ \AA}$, sementara sampel dengan penumbuhan 4 jam adalah $a = 3,2497 \text{ \AA}$, $b = 3,2497 \text{ \AA}$, dan $c = 5,2056 \text{ \AA}$. Parameter kisi dengan karakteristik ($a = b \neq c$) menunjukkan struktur kristal yang terbentuk pada material *ZnO* adalah heksagonal.

Morfologi ZnO Nanorods

Gambar 4 menunjukkan hasil FESEM untuk pengamatan morfologi permukaan sampel *ZnO* pada

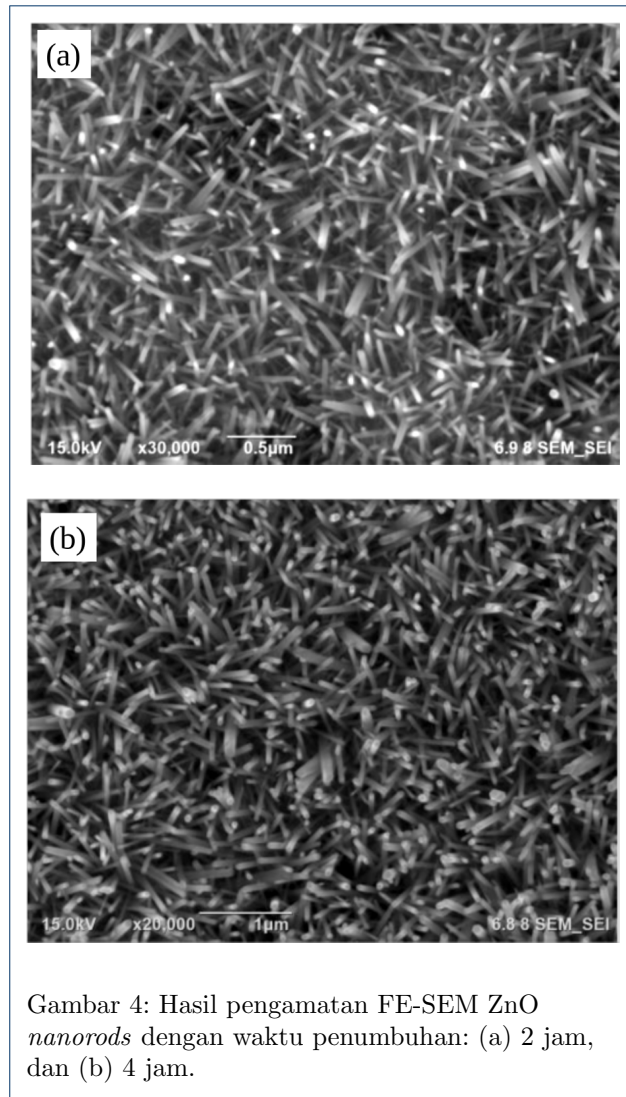


Tabel 1: Komposisi unsur lapisan *ZnO nanorods*

Unsur	Komposisi <i>ZnO</i> 2 jam (wt%)	Komposisi <i>ZnO</i> 4 jam (wt%)	Standard Label
O	15,94	14,97	SiO_2
Zn	84,06	85,03	Zn

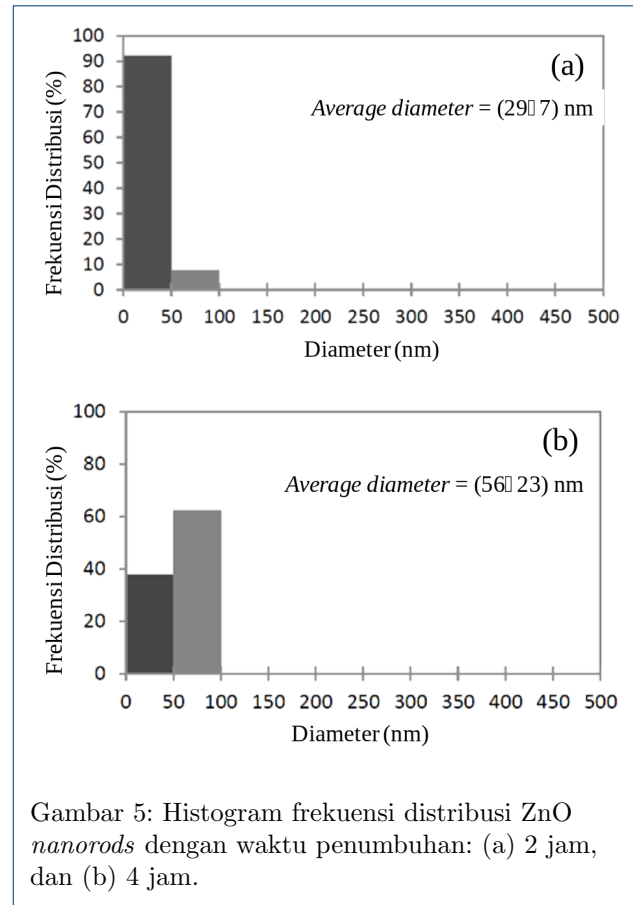
waktu penumbuhan 2 jam dan 4 jam. Kedua sampel *ZnO* memiliki bentuk heksagonal *rods* dengan arah pertumbuhan cenderung vertikal miring. Hasil pengamatan FE-SEM ini telah mengonfirmasi hasil analisis XRD yang mana bentuk struktur *ZnO* heksagonal dengan arah vertikal miring.

Dari hasil pengamatan FESEM, sebaran ukuran diameter *ZnO* dicari dengan histogram persentase frekuensi distribusi diameter pada sampel dengan waktu penumbuhan 2 jam dan 4 jam, lihat Gambar 5. Sampel *ZnO* pada waktu penumbuhan selama 2 jam memiliki sebaran ukuran diameter yang cukup seragam, yaitu pada rentang 10 nm - 50 nm. Ukuran diameter *ZnO nanorods* rata-rata adalah $(29 \pm$



7) nm. Gambar 5 menunjukkan bahwa distribusi ukuran diameter ZnO rods memiliki daerah sebaran yang lebih lebar, yaitu 10 nm - 100 nm dengan distribusi lebih besar pada rentang 51 nm - 100 nm. Ukuran diameter rata-rata ZnO nanorods pada waktu penumbuhan selama 4 jam sebesar (56 ± 23) nm.

Struktur dan ukuran diameter ZnO nanorods yang mendekati hasil di atas juga diperoleh [12]. Penumbuhan ZnO nanorods dengan metode hidrotermal pada temperatur penumbuhan 50, 80, dan 120 °C diperoleh diameter nanorods rata-rata sebesar 25, 50, dan 50 nm, secara berturut-turut [12]. Hasil tersebut sejalan dengan hasil penelitian ini yang menggunakan temperatur penumbuhan 95 °C dengan variasi lama penumbuhan 2 dan 4 jam, yaitu ukuran diameter rata-rata ZnO sebesar (29 ± 7) nm dan (56 ± 23) nm. Oleh karena itu, sintesis ZnO nanorods dipengaruhi oleh beberapa parameter

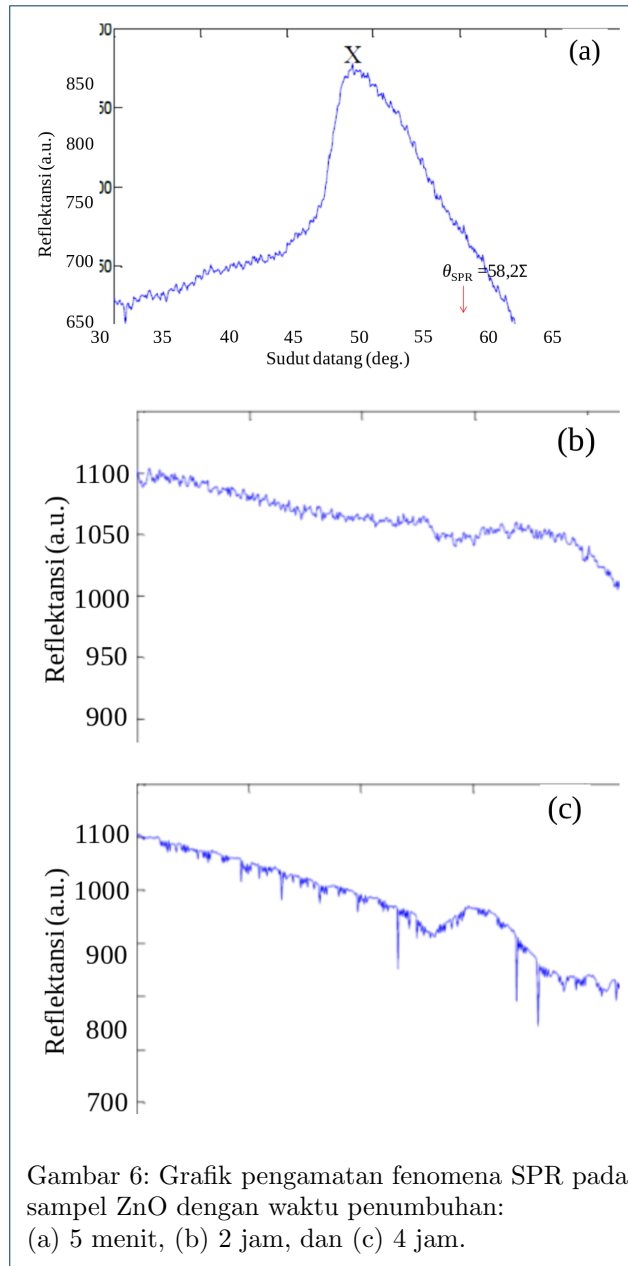


utama penumbuhan, yaitu temperatur dan lama waktu penumbuhan.

Untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang terkandung pada sampel yang terbentuk di atas Au – film, dilakukan uji karakterisasi dengan EDS yang terintegrasi dengan FESEM. Tabel 1 memperlihatkan hanya unsur Zn dan O yang terdeteksi sehingga mengindikasikan bahwa tidak terbentuk pengotor. Dari Tabel 1 juga dapat dilihat bahwa lama waktu penumbuhan ZnO tidak mempengaruhi perbedaan nilai kandungan unsur Zn dan O dikarenakan parameter konsentrasi larutan yang digunakan pada kedua sampel tersebut sama.

Fenomena SPR pada ZnO Nanorods

Gambar 6 memperlihatkan grafik hasil pengamatan fenomena surface plasmon resonance (SPR) pada sampel ZnO nanorods dengan menggunakan konfigurasi Kretschmann (prisma/Au/ZnO). Gambar 6a menunjukkan adanya fenomena SPR pada ZnO rods dengan waktu penumbuhan 5 menit. Sudut SPR terjadi pada sudut 58,2° di mana terjadi penurunan intensitas cahaya terpantul yang disebabkan oleh surface plasmon (SP) pada bidang antarmuka



(*interface*) prisma dan lapisan tipis emas mengalami resonansi dengan gelombang *evanescent* saat kondisi *total internal reflection* (daerah X).

Gambar 6 (b) dan (c) memperlihatkan tidak terbentuknya grafik SPR. Hal ini dikarenakan lamanya waktu penumbuhan menyebabkan panjang *ZnO rods* lebih dari 100 nm sementara itu perambatan SP dan gelombang *evanescent* hanya mencapai maksimal 100 nm. Akibatnya, SP tidak dapat saling menguatkan dengan gelombang *evanescent* yang menyebabkan tidak akan terjadinya fenomena SPR. Sementara itu, sampel *ZnO* dengan waktu penumbuhan 5 menit

mengindikasikan bahwa ketebalan lapisan *ZnO* ≤ 100 nm.

KESIMPULAN

Penumbuhan *ZnO nanorods* di atas *Au – film* telah dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal. Hasil karakterisasi XRD dan FESEM menunjukkan bahwa *ZnO nanorods* (2 jam dan 4 jam) memiliki struktur kristal heksagonal dengan arah *rods* vertikal miring. Ukuran diameter *ZnO rods* (2 jam) rata-rata adalah (29 ± 7) nm, sementara itu ukuran diameter rata-rata *ZnO rods* (4 jam) sebesar (56 ± 23) nm. Fenomena SPR hanya teramati pada nanomaterial *ZnO* (5 menit), yaitu pada sudut SPR (θ_{SPR}) $58,2^\circ$. Fenomena SPR tidak terlihat pada *ZnO nanorods* (2 jam dan 4 jam) dikarenakan panjang *rods* melebihi 100 nm.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Kemenristekdikti atas hibah riset Insentif SINAS Konsorsium 2017 yang telah memberikan pendanaan pada riset ini.

Author

- 1 Rina Dewi Mayasari
From :
(1) Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi
- 2 Ajeng Novita Sari
From :
(1) Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi
- 3 Aditya Eka Mulyono
From :
(1) Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi
- 4 Agus Setyo Budi
From :
(1) Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi
- 5 Ratno Nuryadi
From :
(1) Program Studi Fisika, Universitas Negeri Jakarta

Pustaka

1. Tugaswati AT. Emisi Gas Buang Kendaraan Bermotor dan Dampaknya Terhadap Kesehatan; 2019. Available from: http://www.kpbb.org/makalah_ind/.

2. Zagorodko O, Spadavecchia J, Serrano AY, Larroulet I, Pesquera A, Zurutuza A, et al. Highly Sensitive Detection of DNA Hybridization on Commercialized Graphene Coated Surface Plasmon Resonance Interfaces. *Anal Chem.* 2014;18(22):112–116.
3. Homola J. Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species. *Chem Rev.* 2008;108(2):462–493.
4. Nuryadi R, Mayasari RD. ZnO/Au-based Surface Plasmon Resonance for CO₂ Gas Sensing. *Appl Phys A.* 2015;122(33).
5. Mayasari RD, Wardani DP, Megasari K, Saputra WH, Abraha K. Theoretical Study on the Differences Between Hazardous and Safety Preservative Substances Using Surface Plasmon Resonance Based Biosensor. In: *Proceeding 186th Symp. Sustain. Humanosph.*; 2011. p. 254–258.
6. Ashiba H, Sugiyama Y, Wang X, Shirato H, Moriguchi KH, Taniguchi K, et al. Detection of Nanovirus Virus-like Particles Using a Surface Plasmon Resonance-assisted Fluoroimmunosensor Optimized for Quantum Dot Fluorescent Labels. *Biosens Bioelectron.* 2017;93:260–266.
7. Tabassum R, Mishraa SK, Gupta BD. Surface Plasmon Resonance-based Fiber Optic Hydrogen Sulphide Gas Sensor Utilizing Oxide Sensing. In: *Proceeding 30th Annu. Int. IEEE EMBS Conf.*; 2008. p. 5757–5760.
8. Tabassum R, Gupta BD. Surface Plasmon Resonance based Fiber Optic Detection of Chlorine Utilizing Polyvinylpyrrolidone Supported Zinc Oxide Thin Films. *Analyst.* 2015;140:1863–1870.
9. Dinesh VP, Biji P, Prasad AK, Tyagi AK. Enhanced Ammonia Sensing Properties Using Au decorated ZnO Nanorods. In: *Proceeding IEEE Sensors*; 2013. p. 1–4.
10. Watanabe K, Matsumoto K, Ohgaki T, Sakaguchi I, Ohashi N, Hishita S, et al. Development of ZnO-based Surface Plasmon Resonance Gas Sensor and Analysis of UV Irradiation Effect on NO₂ Desorption from ZnO Thin Films. *J Ceram Soc Japan.* 2010;118(3):193–196.
11. Zhang SL, Lim JO, Huh JS, Lee W. Selective Growth of ZnO Nanorods and Its Gas Sensor Application. *IEEE Sens J.* 2012;12(11):3143–3148.
12. Nguyen CPT, La PPH, Trinh TT, Le TAH, Bong S, Jang K, et al. Fabrication of ZnO Nanorods for Gas Sensing Applications Using Hydrothermal Method. *J Nanosci Nanotechnol.* 2014;14:6261–6265.