

ARTIKEL RISET

Kajian Pengaruh Lapisan Nanopartikel *Cobalt Ferrite* ($CoFe_2O_4$) Terhadap Pergeseran Sudut *Surface Plasmon Resonance* (SPR) Menggunakan Konfigurasi Kretschmann-Perak Termodifikasi Di Bawah Pengaruh Medan Magnet Luar

Rina Dewi Mayasari^{1*}, Ratno Nuryadi¹, Edi Suharyadi² dan Kamsul Abraha²

Abstrak

Pergeseran sudut *surface plasmon resonance* (SPR) pada konfigurasi Kretschmann-perak termodifikasi oleh nanopartikel cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) telah dikaji secara eksperimen di bawah pengaruh medan magnet luar. Tiga sampel nanopartikel $CoFe_2O_4$ dengan ukuran partikel yang berbeda, yaitu 1,68 nm untuk sampel A; 1,95 nm untuk sampel B; dan 5,87 untuk sampel C, disintesis dengan metode kopresipitasi. Pendeposisian tiga sampel menggeser sudut SPR referensi (prisma/Ag) dengan nilai yang berbeda-beda, yaitu sebesar $0,10^\circ$; $0,10^\circ$; dan $0,30^\circ$, dengan ketidakpastian masing-masing sebesar $\pm 0,05^\circ$ untuk sampel A, B, dan C secara berturut-turut. Setelah dikenai medan magnet luar, sudut SPR bergeser lagi sejauh $0,30^\circ$ untuk sampel A dan B, dan $0,5^\circ$ untuk sampel C, dengan ketidakpastian masing-masing sebesar $\pm 0,05^\circ$. Selain itu, perbedaan dua arah medan magnet terkonfirmasi bahwa pergeseran sudut SPR memiliki nilai yang berbeda, yaitu $0,3^\circ \pm 0,05^\circ$ dan $0,6^\circ \pm 0,05^\circ$. Respon nanopartikel $CoFe_2O_4$ pada pergeseran sudut SPR memberikan potensi sebagai smart materials pada sistem SPR.

kata kunci: *surface plasmon resonance* (SPR); konfigurasi Kretschmann; nanopartikel $CoFe_2O_4$; kopresipitasi; medan magnet luar

Abstract

The shift of surface plasmon resonance (SPR) angle at the silver-Kretschmann configuration modified by cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles has been studied experimentally under external magnetic field. Three samples of $CoFe_2O_4$ nanoparticles with different size, i.e. 1,68 nm for sample A; 1,95 nm for sample B; dan 5,87 for sample C, were synthesized by co-precipitation method. The deposition of three samples shifts the reference of SPR angle (prism/Ag) with different values, i.e. $0,10^\circ$; $0,10^\circ$; and $0,30^\circ$, with the uncertainty each of about $\pm 0,05^\circ$ for sample A, B, and C respectively. After applying external magnetic field, the SPR angles shift of about $0,30^\circ$ for both of sample A and B, and $0,50^\circ$ for sample C, with the uncertainty each of about $\pm 0,05^\circ$. In addition, the two different magnetic field directions confirmed that the SPR shift has different value, i.e. ($0,30^\circ \pm 0,05^\circ$) dan ($0,60^\circ \pm 0,05^\circ$). The response of $CoFe_2O_4$ nanoparticles to the shift of SPR angle gives the potential as smart materials at SPR system.

keywords: surface plasmon resonance (SPR); Kretschmann configuration; $CoFe_2O_4$ nanoparticles; co-precipitation; external magnetic field

*Korespondensi: rina.dewi@bppt.go.id

¹Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi, Gedung 224, Jl. Kawasan Puspitpek, Muncul, Setu, Tangerang Selatan, 15314 Banten, Indonesia

Informasi lengkap tentang penulis dapat dilihat pada akhir artikel

1. Pendahuluan

Teknik surface plasmon resonance (SPR) merupakan teknik mengeksitasi *surface plasmons* oleh cahaya dengan menggunakan metode *attenuated total*

reflection (ATR). Sensor berbasis SPR memiliki sensitivitas tinggi, *real-time*, dan tidak memerlukan proses pelabelan serta pemurnian yang rumit [1]. Akan tetapi, pendeteksian objek secara langsung sering kali mengalami kesulitan, khususnya biomolekul, karena perubahan indeks bias yang bisa terjadi setiap detik [2]. Untuk dapat mengatasi kesulitan tersebut, modifikasi permukaan sensor dilakukan dengan menambahkan material pengenalan objek yang berukuran nanometer.

Salah satu nanomaterial yang sedang banyak dikembangkan oleh para ilmuwan saat ini adalah material nanopartikel magnetik. Lapisan nanopartikel Fe_3O_4 pada permukaan sensor SPR telah menjadi lapisan tambahan yang reaktif dan mampu mengimobilisasi objek [3]. Hasil eksperimen [3] menunjukkan bahwa penambahan lapisan nanopartikel Fe_3O_4 dapat meningkatkan respon SPR tanpa menggunakan ligan untuk memobilisasi protein.

Penelitian ini bermaksud untuk memodifikasi sistem konfigurasi Kretschmann-perak dengan menggunakan nanopartikel *cobalt ferrite* ($CoFe_2O_4$) sebagai bahan alternatif nanopartikel magnetik yang memiliki sifat kristal sejenis dengan Fe_3O_4 . Pengaruh lapisan nanopartikel $CoFe_2O_4$ pada konfigurasi Kretschmann-perak akan diamati melalui pergeseran sudut SPR di bawah pengaruh medan magnet. Hasil eksperimen menunjukkan keberadaan nanopartikel $CoFe_2O_4$ dan medan magnet telah menggeser sudut SPR.

2. Metode Eksperimen

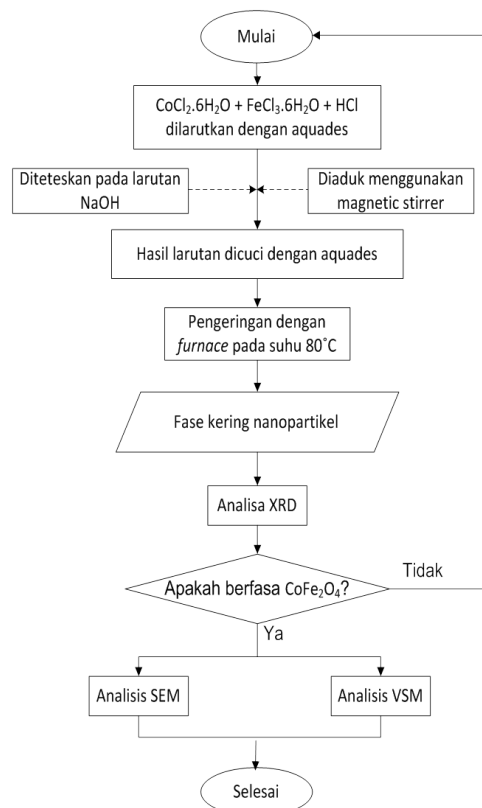
2.1 Sintesis Nanopartikel $CoFe_2O_4$

Sintesis nanopartikel $CoFe_2O_4$ (np- $CoFe_2O_4$) yang menggunakan metode kopresipitasi yang dilakukan dengan mencampur HCl 3.5 mL, cobalt (II) chloride hexahydrate ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) sebanyak 1.188 gram, dan Iron (III) chloride hexahydrate ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) sebanyak 2.703 gram dilarutkan dalam aquades 22.25 mL [4]. Larutan garam tersebut ditetaskan dalam larutan NaOH pada konsentrasi tertentu dan diaduk dengan lama pengadukan dan suhu tertentu (lihat Tabel 1). Untuk membantu proses pengendapan, magnet diletakkan di bawah larutan presipitat. Endapan sampel kemudian dicuci dengan aquades sebanyak lima kali pencucian untuk menghilangkan senyawa sodium dan klorin. Setelah proses pencucian selesai, sampel dikeringkan di *furnace* dengan suhu $80^\circ C$. Sampel ditumbuk hingga diperoleh bubuk np- $CoFe_2O_4$.

Setelah proses sintesis selesai, np- $CoFe_2O_4$ dikarakterisasi dengan X-ray diffraction (XRD) untuk mengonfirmasi komposisi fasanya. Jika sampel

Tabel 1: Variasi parameter sintesis $CoFe_2O_4$

Sampel	NaOH		proses Pengadukan	
	konsentrasi	Massa	Lama	Suhu
	(M)	(gram)	(s)	($^\circ C$)
A	1,5	11,9	120	120
B	5,0	39,99	120	80
C	1,5	11,99	150	120

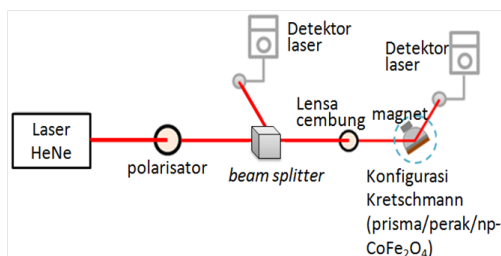


Gambar 1: Tahapan sintesis dan karakterisasi np- $CoFe_2O_4$

terkonfirmasi memiliki fasa $CoFe_2O_4$, langkah berikutnya adalah melihat morfologi sampel dengan menggunakan *scanning electron microscope* (SEM) dan menguji sifat magnetiknya dengan *vibrating sample magnetometer* (VSM). Jika fasa tidak berbentuk $CoFe_2O_4$, maka langkah sintesis diulang dari awal mulai. Untuk mempersiapkan eksperimen SPR, np- $CoFe_2O_4$ sebanyak 0,1 gr dilarutkan dalam aquades sebanyak 9,9 gr untuk mendapatkan larutan dengan massa 1,0%. Langkah sintesis dan karakterisasi np- $CoFe_2O_4$ disederhanakan dalam Gambar 1.

2.2 Eksperimen SPR

Perangkat alat SPR dicek terlebih dahulu sehingga sinar laser HeNe menjalar lurus melalui polarisator,



Gambar 2: Setup peralatan eksperimen SPR

beam splitter, lensa cembung, hingga mengenai objek deteksi. Skema alat SPR ditunjukkan oleh Gambar 2. Ketika sinar laser menjalar melalui polarisator terbentuklah dua ragam polarisasi sinar, yaitu ragam polarisasi-p atau *transverse magnetic* (TM) dan ragam polarisasi-s atau *transverse electric* (TE). Sinar terpolarisasi yang digunakan dalam deteksi SPR secara teori adalah ragam polarisasi-p [5]. Akan tetapi, pada eksperimen sinar terpolarisasi-s diblokkan oleh *beam splitter* dan dibaca intensitasnya oleh detektor laser sebagai intensitas sinar datang. Sedangkan sinar terpolarisasi-p diteruskan oleh *beam splitter* melewati lensa cembung dan mengenai konfigurasi Kretschmann-perak. Intensitas sinar pantul diukur oleh detektor laser.

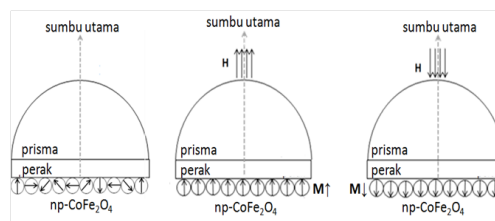
Fenomena SPR diperoleh dengan mengamati reflektansi sinar terhadap variasi sudut datang dari 30° sampai 70° . Eksperimen pertama mengamati fenomena SPR pada lapisan tipis perak yang telah dideposisi di atas permukaan prisma. Kemudian $np\text{-}CoFe_2O_4$ dideposisikan di atas perak menggunakan teknik penyemprotan [6] dan dikeringkan pada suhu ruang. Pengukuran pergeseran sudut SPR dilakukan dengan menggunakan sistem konfigurasi Kretschmann-perak termodifikasi dengan $np\text{-}CoFe_2O_4$, yaitu prisma/perak/ $np\text{-}CoFe_2O_4$ (lihat Gambar 3(a)), yang dilakukan dalam tiga langkah.

Langkah pertama adalah mengamati sudut SPR referensi, yaitu pada konfigurasi prisma/perak. Setelah itu dilakukan pengamatan terhadap konfigurasi prisma/perak/ $np\text{-}CoFe_2O_4$ baik tanpa maupun dikenai medan magnet luar. Medan magnet sebesar 550 mT dikenakan pada sistem dalam dua arah yang berlawanan, yaitu paralel dan anti-paralel terhadap sumbu utama sistem (lihat Gambar 3(a) dan (b)).

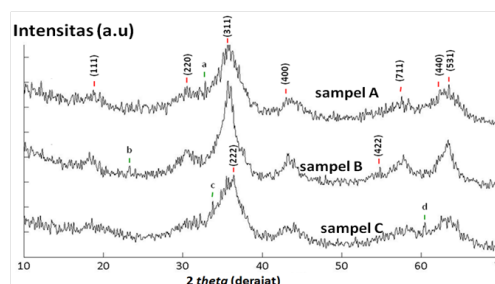
3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Komposisi fasa $np\text{-}CoFe_2O_4$

Untuk dapat mengamati komposisi fasa, sampel dianalisis dengan menggunakan XRD. Pola XRD ketiga sampel disajikan oleh Gambar 4. Keseluruhan



Gambar 3: Konfigurasi Kretschmann-perak termodifikasi: (a) prisma/Ag/ $np\text{-}CoFe_2O_4$ tanpa medan magnet, dan dikenai medan magnet yang arahnya (b) paralel dan (c) anti-paralel terhadap sumbu utama

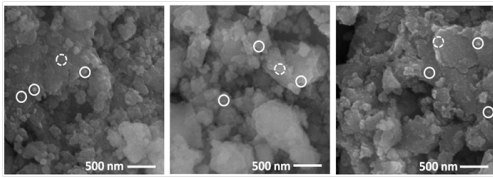


Gambar 4: Pola XRD nanopartikel $CoFe_2O_4$ pada sampel A, B, dan C

puncak yang terdeteksi 90% mengonfirmasi bahwa sampel telah membentuk fasa $CoFe_2O_4$ yang telah disesuaikan dengan pola standar XRD (JCPDS No. 22-1086) [7]. Akan tetapi, ada puncak-puncak lain dalam grafik yang dinotasikan dengan a, b, c, dan d. Keempat puncak tersebut kemudian disesuaikan dengan pola XRD standar hematite ($\alpha\text{-}Fe_3O_4$) [8]. Rasio volume ($\alpha\text{-}Fe_3O_4$) diperoleh sebesar 35,65% untuk sampel A, 20,17% untuk sampel B, dan 45,38% serta 30,11% untuk sampel C. Kemudian dengan menggunakan persamaan Scherrer dari FWHM puncak tertinggi (311), ukuran partikel 1,68 nm untuk sampel A, 1,95 nm untuk sampel B, dan 5,87 nm untuk sampel C. Parameter kisi dapat dihitung dengan persamaan Bragg dan diperoleh sebesar 8,29 Å, 8,34 Å, dan 8,40 Å untuk sampel A, B, dan C secara berturut-turut. Parameter kisi mendekati parameter kisi $CoFe_2O_4$ bulk sebesar 8,39 Å [9]. Oleh karena itu, nilai parameter kisi ketiga sampel telah mengkristal dengan baik dan membentuk fasa $CoFe_2O_4$.

3.2 Komposisi fasa $np\text{-}CoFe_2O_4$

Hasil pengamatan SEM pada Gambar 5 menunjukkan bahwa ketiga sampel mengalami aglomerasi, terlihat seperti pulau-pulau besar. Akan tetapi,



Gambar 5: Morfologi np- CoFe_2O_4 yang diamati dari SEM untuk (a) sampel A, (b) sampel B, dan (c) sampel C

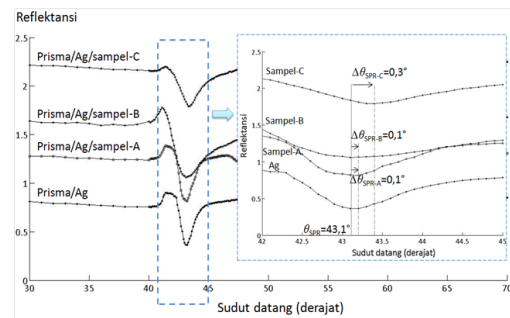
ini masih dapat dilihat bahwa pulau-pulau tersebut mengandung partikel-partikel berukuran kecil (seperti yang ditandai oleh lingkaran-lingkaran putih). Hasil EDAX menginformasikan bahwa sodium yang pada proses sintesis dihilangkan dengan proses pencucian ternyata masih terkandung pada sampel meskipun dengan jumlah yang sedikit, yaitu sekitar 1,5% wt dan pengotor karbon sebanyak 13,0-15,0% wt. Sodium dapat dihilangkan secara keseluruhan dengan melakukan proses pencucian yang lebih banyak lagi. Keberadaan karbon dapat disebabkan oleh hasil sisa pemanasan saat sampel dimasukkan ke dalam furnace.

3.3 Sifat Magnetik np- CoFe_2O_4

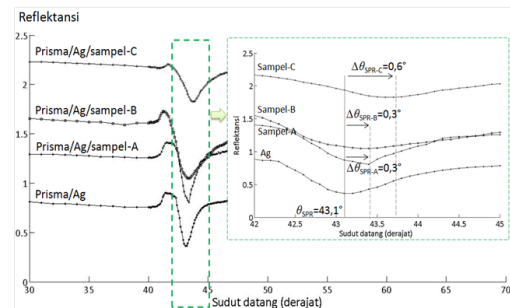
Koersivitas np- CoFe_2O_4 pada suhu ruang diperoleh dari VSM. Nilai koersivitas sampel A diperoleh 94,40 mT lebih besar dibandingkan dengan sampel B sebesar 20,68 mT dan sampel C sebesar 17,08 mT. Nilai koersivitas ketiga sampel yang mendekati nol mengindikasikan bahwa sampel bersifat superparamagnetik.

3.4 Fenomena pergeseran sudut SPR pada np- CoFe_2O_4

Fenomena pergeseran sudut SPR diamati dengan kurva reflektansi versus variasi sudut datang sinar (θ). Karena fenomena SPR terjadi ketika reflektansi mengalami penurunan secara ekstrim, maka hal tersebut dapat dikatakan sebagai *attenuated total reflection* (ATR). Gambar 6 menunjukkan kurva ATR dari prisma/Ag dan prisma/Ag/np- CoFe_2O_4 . Kurva prisma/Ag/np- CoFe_2O_4 digeser secara vertikal sejauh 0,5 supaya dapat melihat pergeseran sudut SPR secara jelas. Kurva menginformasikan bahwa sudut SPR perak sebesar $43,10^\circ \pm 0,05^\circ$. Ketika np- CoFe_2O_4 dideposisi di atas permukaan perak, sudut SPR bergeser ke sudut yang lebih besar sejauh $0,10^\circ$ untuk sampel A dan B, dan $0,30^\circ$ untuk sampel C dengan ketidakpastian sebesar $\pm 0,05^\circ$. Gambar 7 memperlihatkan kurva ATR pada konfigurasi prisma/Ag/np- CoFe_2O_4 sebelum dan sesudah dikenai medan magnet luar. Pergeseran sudut

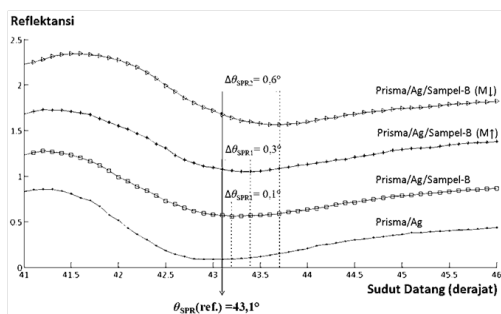


Gambar 6: Kurva *Attenuated Total Reflection* (ATR) pada konfigurasi prisma/Ag dan prisma/Ag/np- CoFe_2O_4 untuk sampel A, B, and C



Gambar 7: Kurva *Attenuated Total Reflection* (ATR) pada konfigurasi prisma/Ag dan prisma/Ag/np- CoFe_2O_4 untuk sampel A, B, dan C di bawah medan magnet luar yang arahnya paralel terhadap sumbu utama

SPR sebelum dikenai medan magnet adalah sebesar $43,10^\circ \pm 0,05^\circ$. Setelah medan magnet dikenakan pada sistem dengan arah paralel terhadap sumbu utama, sudut SPR bergeser sejauh $0,30^\circ \pm 0,05^\circ$ untuk sampel A dan B, sedangkan sampel C sebesar $0,6^\circ \pm 0,05^\circ$. Sampel A dan B memiliki sudut SPR yang sama baik sebelum dan sesudah dikenai medan magnet luar karena ukuran partikel keduanya hampir sama, yaitu $\sim 2,0$ nm. Oleh karena itu, keduanya diprediksi memiliki nilai indeks bias yang sama. Gambar 8 menunjukkan kurva ATR pada konfigurasi prisma/Ag/np- CoFe_2O_4 sampel B baik sebelum dan sesudah dikenai medan magnet luar dengan dua arah medan yang berlawanan. Ketika arah medan magnet paralel terhadap sumbu utama (M), pergeseran sudut SPR diperoleh sebesar $0,30^\circ \pm 0,05^\circ$. Akan tetapi, ketika arah medan dibalik, sudut SPR bergeser sejauh $0,10^\circ \pm 0,05^\circ$. Pergeseran sudut SPR yang berbeda tersebut diprediksi karena perubahan nilai indeks bias nanopartikel magnetik terhadap perubahan medan magnet luar [10]. Selain itu, perubahan indeks bias



Gambar 8: Kurva ATR pada konfigurasi prisma/Ag/sampel-B di bawah medan magnet luar yang arahnya (a) paralel dan (b) anti-paralel terhadap sumbu utama

nanopartikel magnetik terhadap keberadaan medan magnet telah dilaporkan oleh Horng et al. secara eksperimen dengan menggunakan nanopartikel Fe_3O_4 [11].

4. Kesimpulan

Penambahan nanopartikel cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) pada konfigurasi prisma/Ag menggeser sudut SPR referensi sebesar $(0,1^\circ \pm 0,05^\circ)$ untuk sampel A (1,68 nm), $(0,1^\circ \pm 0,05^\circ)$ untuk sampel B (1,95 nm), dan $(0,3^\circ \pm 0,05^\circ)$ untuk sampel C (5,87 nm). Ketika diberikan pengaruh medan magnet luar, sudut SPR referensi bergeser sejauh $(0,3^\circ \pm 0,05^\circ)$ untuk sampel A, $(0,3^\circ \pm 0,05^\circ)$ untuk sampel B, dan $(0,5^\circ \pm 0,05)$ untuk sampel C. Sudut SPR bergeser sejauh $(0,3^\circ \pm 0,05^\circ)$ ketika arah medan magnet paralel dengan sumbu utama dan lebih jauh $(0,6^\circ \pm 0,05^\circ)$ ketika arah medan anti-paralel dengan sumbu utama.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Prof. Dr. Agung B.S. Utomo dan Dr. Guntur Maruto yang banyak memberikan masukan dan mengingatkan konsep-konsep dasar Fisika.

Terimakasih kepada Bapak Wawas Swatatafrijiah, M.Sc. dan Dr.-Eng. Eniya Listiani Dewi, B.Eng., M.Eng. selaku Direktur Pusat Teknologi Material yang telah memberikan izin untuk melakukan penelitian serta Dr. Eng. Rinto Anugraha NQZ selaku Kepala Laboratorium Fisika Material

dan Instrumentasi FMIPA UGM beserta staf laboratorium Bapak Supriyanto dan Ibu Widyastuti atas perizinan dan pelayanan pemakaian laboratorium selama penelitian berlangsung.

Informasi penulis

¹Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi, Gedung 224, Jl. Kawasan Puspiptek, Muncul, Setu, Tangerang Selatan, 15314 Banten, Indonesia.

² Department of Physics, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara PO BOX BLS 21, 55281, Yogyakarta, Indonesia.

Pustaka

1. Löfås, S., McWhirter, A.: The art of immobilization for spr sensors. *Chemical Sensors and Biosensors* **4**, 117–151 (2006)
2. Homola, J., Yee, S.S., Gauglitz, G.: Surface plasmon resonance sensors: Review. *J Mater Res* **54**, 3–15 (1999)
3. Lee, W.H.K., Lahr: Hypo71: A computer program for determining hypocenter, magnitude, and first motion pattern of local earthquakes. In: Open-File Report U. S. Geological Survey, p. 100. United States Geological Survey, California (1972)
4. Setiadi, E.A.: Fabrikasi dan karakterisasi struktur kristal dan sifat kemagnetan nanopartikel cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) beserta proses fungsionalisasinya dengan peg-4000. PhD thesis, Yogyakarta, Universitas Gadjah Mada (2013)
5. Maier, S.A. (ed.): *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, United Kingdom (2007)
6. Megasari, K.: Kajian fenomena surface plasmon resonance (spr) pada sistem lapisan tipis perak-nanopartikel magnetik Fe_3O_4 dalam konfigurasi kretschmann. PhD thesis, Yogyakarta, Universitas Gadjah Mada (2012)
7. Swanson, H.E., McMurdie, H.F., Morris, M.C., Evans, E.H., Paretzkin, B. (eds.): *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns: Section 18-Data for 58 Substances*. National Bureau of Standards, Washington (1971)
8. Morris, M.C., McMurdie, H.F., Evans, E.H., Paretzkin, B., Parker, H.S., Panagiotopoulos, N.C. (eds.): *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns: Section 18-Data for 58 Substances*. National Bureau of Standards, Washington (1981)
9. Kim, Y.I., Kim, D., Lee, C.S.: Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B* **337**, 42–51 (2003)
10. Zhao, Y., Zhang, Y., Lv, R., Wang, Q.: Novel optical devices based on the tunable refractive index of magnetic fluid and their characteristics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 2987–2996 (2011)
11. Horng, H.E., Hong, C.Y., Yang, S.Y., Yang, H.C.: Designing the refractive indices by using magnetic fluids. *Applied Physics Letters* **82**, 2434–2436 (2003)