

PENGARUH NANOPARTIKEL EMAS TERHADAP PENINGKATAN EMISI CAHAYA KUANTUM DOT

Isnaeni, Nursidik Yulianto

Pusat Penelitian Fisika, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Gedung 442 Puspiptek,
Tangerang Selatan 15314
Email: isnaeni@lipi.go.id

Abstrak

Telah dilakukan penelitian terhadap peningkatan emisi kuantum dot dengan lapisan silika sebesar 90% akibat pengaruh nanopartikel emas. Dalam penelitian ini, kami menggunakan kuantum dot komersial yang memiliki panjang gelombang emisi pada 560 nm. Pelapisan silika pada kuantum dot dilakukan dengan teknik emulsi mikro. Tebal lapisan silika sekitar 10 nm, digunakan sebagai pengisi jarak antara kuantum dot dengan nanopartikel emas. Struktur hibrid kuantum dot dan nanopartikel emas dibuat dengan menggunakan interaksi ionik. Dari gambar SEM kami menemukan bahwa nanopartikel emas tersebar merata dipermukaan kuantum dot yang telah dilapisi oleh silika. Pengukuran emisi kuantum dot dilakukan dengan teknik fotoluminesensi mikro sehingga emisi dari setiap kuantum dot dapat terdeteksi. Dari hasil pengujian didapatkan peningkatan emisi kuantum dot dipengaruhi oleh konsentrasi nanopartikel emas disekitar kuantum dot dan konsentrasi kuantum dot dalam lapisan silika. Kami juga mengamati bahwa pelapisan silika dapat mengurangi efisiensi kuantum dari kuantum dot, namun struktur hibrid kuantum dot dan nanopartikel emas dapat digunakan untuk aplikasi seperti lampu LED.

Kata kunci: kuantum dot, nanopartikel emas, pelapisan silika, fotoluminesensi

Abstract

We have observed an enhancement of silica-coated quantum dots emission by 90 % due to the present of gold nanoparticles. In this work, we used commercial toluene soluble CdSe/ZnS quantum dots that has emission peak wavelength at 560 nm. The coating of silica was done using reversed micro emulsion method. The thickness of silica, which was about 10 nm, is acting as spacer between quantum dots and gold nanoparticles. The conjugation of gold nanoparticles and silica-coated quantum dots was done using ionic interaction. From SEM image, we found that gold nanoparticles were situating at the surface of silica-coated quantum dots. The measurement of quantum dots emission was done using micro photoluminescence, so that individual silica-coated quantum dots sphere can be monitored. Furthermore, the enhancement depends not only on gold nanoparticles concentration surrounding the quantum dots, but also quantum dot concentration inside silica spheres. However, we noticed that silica coating process has reduced quantum yield of quantum dots. This conjugation structure is useful for optical devices application such as light emitting diodes.

Keywords: *quantum dot, gold nanoparticles, silica encapsulation, photoluminescence*

1. Pendahuluan

Kuantum dot memiliki potensi aplikasi yang sangat besar dikarenakan dapat memberikan emisi warna tertentu yang sesuai dengan ukuran partikelnya [1]. Pada umumnya, kuantum dot koloid memiliki ukuran dibawah 10 nanometer (nm). Salah satu jenis material kuantum dot koloid yang dapat memancarkan cahaya pada daerah wilayah tampak adalah CdSe (Cadmium Selenide). Kuantum dot jenis ini dapat memancarkan cahaya mulai dari warna biru (untuk kuantum dot yang berukuran 2 nm) hingga warna merah (untuk kuantum dot yang berukuran 10

nm) [1,2]. Kuantum dot koloid dalam larutan organik memiliki efisiensi kuantum yang cukup tinggi hingga 80%. Tingginya efisiensi kuantum ini disebabkan karena kuantum dot terlindungi oleh gugus tertentu yang melindunginya dari oksidasi di dalam larutan. Namun, pada saat diaplikasikan ke dalam divais fotonik, pada umumnya kuantum dot koloid dibuat menjadi lapisan tipis dengan cara deposisi atau *spin-coating*. Hal ini menyebabkan gugus yang sebelumnya berfungsi melindungi kuantum dot di dalam larutan, terdegradasi oleh lingkungan udara bebas. Oksidasi terjadi pada permukaan kuantum dot, sehingga efisiensi kuantum dot turun secara drastis,

hingga 20% [3]. Berbagai cara telah dilakukan untuk mempertahankan efisiensi kuantum dot, seperti menggunakan beberapa jenis polimer tertentu saat mendeposisikan kuantum dot [4,5]. Cara yang lain yang dapat ditempuh untuk meningkatkan efisiensi kuantum dot adalah dengan memanfaatkan efek plasmon dari nano partikel logam, seperti emas (gold-Au), perak (Silver-Ag), aluminium (Al), dan beberapa logam lainnya [4-7].

Interaksi antara plasmon dari nanopartikel logam dengan emisi dari kuantum dot telah diketahui mampu meningkatkan emisi dan efisiensi dari kuantum dot. Persyaratan utama agar terjadinya peningkatan kuantum dot akibat dari plasmon nanopartikel logam adalah kesesuaian spektrum emisi kuantum dot dengan spektrum absorpsi nanopartikel logam [4,6,7]. Dengan adanya kesesuaian ini maka energi plasmon dapat meningkatkan densitas optik dari kuantum dot. Persyaratan lain agar emisi kuantum dot dapat meningkat adalah terjaganya jarak antara kuantum dot dengan nanopartikel sebesar 10 hingga 20 nm [6,7]. Jarak ini sangat mempengaruhi peningkatan emisi kuantum dot. Jika jaraknya terlalu dekat, maka plasmon dari nanopartikel logam akan menyerap emisi kuantum dot, sehingga emisi kuantum dot menurun. Jika jaraknya terlalu jauh maka plasmon dari nanopartikel logam tidak akan berpengaruh pada emisi kuantum dot.

Dalam penelitian ini akan dilakukan percobaan untuk meningkatkan emisi kuantum dot yang memiliki puncak panjang gelombang emisi pada 560 nanometer (nm), dengan memanfaatkan nanopartikel emas (Au NPs). Pada penelitian ini diharapkan emisi kuantum dot dengan keberadaan Au NPs akan meningkat dibandingkan emisi kuantum dot tanpa Au NPs. Untuk menghasilkan jarak antara kuantum dot dan nanopartikel logam maka digunakan lapisan silika yang menutupi kuantum dot. Pengujian emisi kuantum dot dilakukan dengan menghitung emisi dari setiap titik emisi kuantum dot.

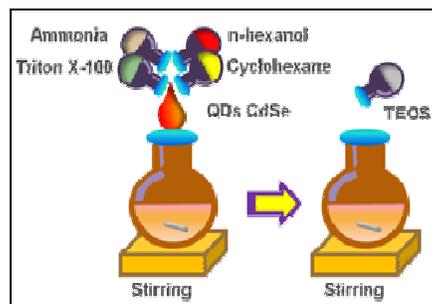
2. Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap, yaitu (1) pembuatan lapisan silika pada kuantum dot (KD@Silika) dengan cara emulsi mikro, (2) pembuatan nanopartikel Au NPs, (3) pembuatan sample paduan KD@Silika dan Au NPs, (4) pengukuran fotoluminesensi dari kuantum dot dengan menggunakan mikroskop, (5) penganalisaan data.

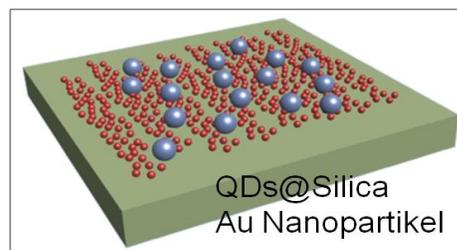
Kuantum dot yang digunakan dalam penelitian ini adalah kuantum dot koloid CdSe dengan panjang gelombang emisi 560 nm. Pembuatan KD@Silika dilakukan dengan cara emulsi mikro seperti pada Gambar 1 [8]. Larutan ammonia, n-hexanol, Triton-X100, cyclohexane pada rasio volume tertentu dipadukan dengan larutan kuantum dot CdSe. Campuran ini diaduk dengan *magnetic stirrer* selama kurang lebih 30 menit dengan kecepatan 1000 rpm.

Kemudian ditambahkan larutan TEOS ke dalam campuran tersebut dan dilakukan pengadukan hingga 18 jam sehingga didapatkan bulatan-bulatan kecil yang berisikan kuantum dot dan silika (KD@Silika).

Pembuatan nanopartikel Au NPs dilakukan dengan menggunakan campuran HAuCl₄, DI water dan trisodiumcitrate, seperti yang dilakukan pada percobaan sebelumnya [4].



Gambar 1. Proses pembuatan nanopartikel kuantum dot berlapis silika KD@Silika



Gambar 2. Skema sampel KD@Silika dan nanopartikel Au NPs yang digunakan dalam penelitian ini.

Paduan kuantum dot nanopartikel Au NPs dibuat diatas substrat gelas dengan menggunakan ikatan ionik seperti pada Gambar 2. Gugus ionik positif dideposisikan diatas gelas dengan teknik salinisasi. Setelah itu, nanopartikel Au NPs dideposisikan diatas gelas dengan cara meneteskan larutan Au NPs, membiarkannya beberapa saat (waktu deposisi), dan diakhiri dengan mencuci dengan air. Partikel KD@Silika dideposisikan di atasnya dengan teknik yang sama. Secara detail sampel yang akan dibuat dalam penelitian ini terlihat pada Tabel 1.

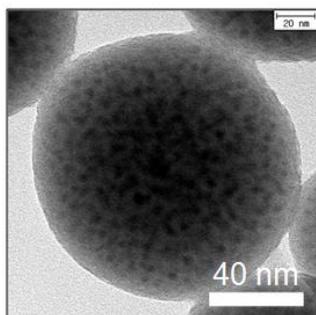
Tabel 1. Daftar sampel dan perlakuan.

No.	Kode Sampel	Waktu Deposisi Au NPs	Ukuran KD@Silika
1	A0	Tidak Ada	80 nm
2	A1-1	Au NPs (1 jam)	80 nm
3	A1-2	Au NPs (2 jam)	80 nm
4	B0	Tidak Ada	180 nm
5	B1-1	Au NPs (1 Jam)	180 nm
6	B1-2	Au NPs (2 Jam)	180 nm

Pengujian fotoluminesensi dilakukan dengan cara mengukur intensitas setiap titik emisi dari KD@Silika dengan menggunakan mikroskop dengan pembesaran 400X dan direkam dengan CCD camera beresolusi 640x480 pixel. Untuk mendapatkan emisi kuantum dot maka sample KD@Silika dieksitasi dengan menggunakan laser diode biru (panjang gelombang 442 nm, dengan power 40 mW).

3. Hasil dan Pembahasan

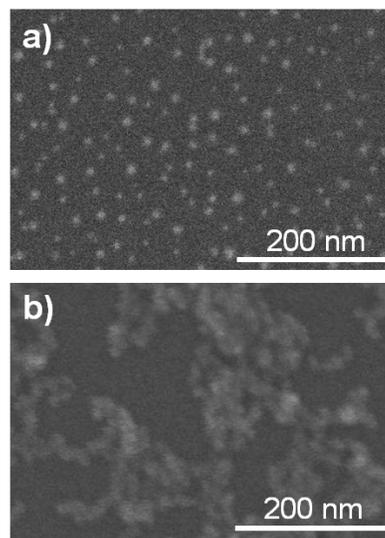
Pembuatan dan pelapisan silika pada kuantum dot (KD@Silika) telah berhasil dilakukan seperti yang terlihat pada Gambar 3. Pada gambar tersebut terlihat bulatan KD@Silika yang memiliki ukuran diameter sekitar 80 dan 180 nm, yang didalamnya terdapat puluhan hingga ratusan kuantum dot yang berupa titik-titik hitam pada gambar TEM tersebut. Posisi kuantum dot banyak terkonsentrasi pada bagian tengah bulatan silika dan hanya sebagian kecil kuantum dot berada pada bagian pinggir dan atau permukaan silika. Pada gambar tersebut juga terlihat bahwa terdapat jarak kurang lebih 10 hingga 15 nm dari permukaan silika dimana tidak terdapat kuantum dot. Jarak inilah yang diharapkan menjadi jarak antara kuantum dot dan nanopartikel Au NPs.



Gambar 3. Gambar TEM kuantum dot yang dilapisi oleh silika (KD@Silika) berukuran 80 nm yang dibuat dengan teknik emulsi mikro

Nanopartikel Au NPS telah berhasil dibuat dan distribusi ukurannya dapat dilihat pada gambar SEM seperti pada Gambar 4. Pada percobaan ini dibuat dua sampel lapisan nanopartikel Au NPs pada substrat gelas dengan kerapatan yang berbeda. Sampel pertama adalah lapisan nanopartikel Au NPs dengan waktu deposisi 1 jam untuk mendapatkan konsentrasi nanopartikel Au NPs yang rendah. Dari gambar SEM diketahui bahwa ukuran nanopartikel Au NPs sekitar 10 hingga 15 nm. Gambar 4.a menunjukkan distribusi dan ukuran nanopartikel Au NPs pada substrat gelas dengan waktu deposisi 1 jam. Dari gambar tersebut terlihat nanopartikel Au NPs tersebar secara merata dengan jarak yang hampir seragam. Sampel kedua adalah lapisan nanopartikel Au NPs dengan waktu deposisi 2 jam untuk mendapatkan nanopartikel Au

NPs dengan konsentrasi tinggi. Hasil lapisan nanopartikel Au NPs tersebut terlihat pada Gambar 4.b. Pada gambar tersebut terlihat bahwa nanopartikel Au NPs bergumpal dan membentuk gumpalan-gumpalan yang cukup besar. Pada kedua sampel tersebut diatas, akan dideposisikan kuantum dot yang telah di lapisi oleh silika, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.

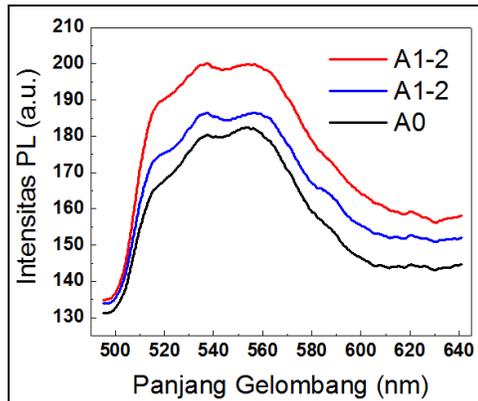


Gambar 4. Gambar SEM dari nanopartikel Au NPs dengan waktu deposisi 1 jam (a) dan waktu deposisi 2 jam (b).

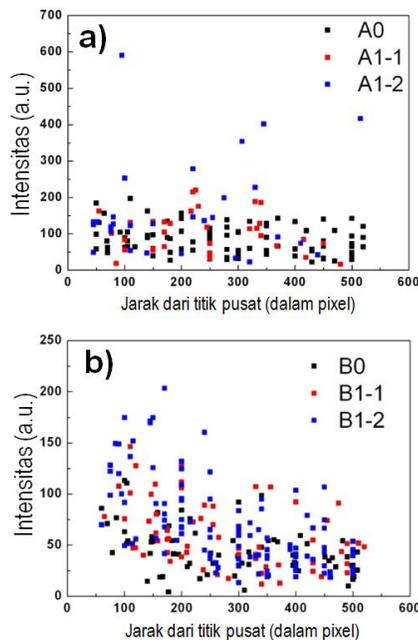
Pengujian fotoluminesensi secara makroskopik terlihat pada Gambar 5, untuk sampel yang menggunakan kuantum dot KD@Silika berukuran 80 nm (sampel A0, A1-1, dan A1-2). Dalam gambar tersebut terlihat bahwa emisi kuantum dot dengan nanopartikel Au NPs (sampel A1-1 dan A1-2) lebih tinggi daripada emisi kuantum dot tanpa nanopartikel Au NPs (sampel A0). Semakin banyak nanopartikel yang digunakan (sampel A1-2) semakin tinggi pengaruh peningkatan emisi kuantum dot. Namun hal ini tidak membuktikan bahwa penambahan nanopartikel Au NPs secara linear meningkatkan emisi kuantum dot. Jika jumlah nanopartikel Au NPs terlalu banyak, maka kehadiran nanopartikel Au NPS tidak akan mempengaruhi emisi kuantum dot, bahkan dapat menurunkan emisinya. Secara makroskopik, emisi kuantum dot dapat ditingkatkan dengan kehadiran nanopartikel Au NPs.

Untuk dapat membuktikan bahwa emisi kuantum dot dapat ditingkatkan dengan kehadiran nanopartikel Au NPs, maka dilakukan pendeteksian emisi kuantum dot dengan menggunakan mikroskop. Laser diode yang memiliki panjang gelombang 442 nm digunakan sebagai sumber eksitasi kuantum dot. Intensitas setiap titik berpendar dari KD@Silika direkam dengan CCD camera dan dianalisa dengan *home-made* program. Mengingat titik tengah dari gambar yang direkam

oleh CCD, merupakan titik fokus laser, maka pada titik tersebut memiliki eksitasi laser terbesar, maka analisa atau distribusi intensitas emisi kuantum dot dilakukan dengan menggunakan fungsi jarak dari titik pusat, dalam hal ini dinyatakan dalam jarak *pixel* yang dihitung dari gambar yang didapat dari CCD camera. Distribusi intensitas emisi kuantum dot dapat dilihat pada Gambar 6.



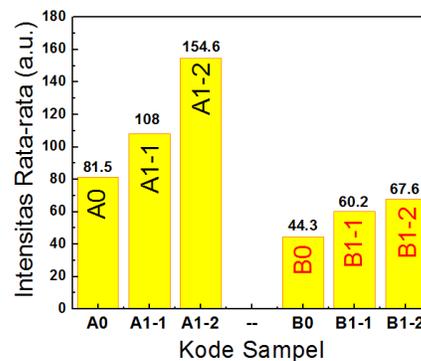
Gambar 5. Spektrogram emisi kuantum dot KD@Silika untuk sampel A0, A1-1 dan A1-2.



Gambar 6. Distribusi intensitas emisi kuantum dot yang terdeteksi berdasarkan fungsi jarak dari titik pusat untuk sampel yang menggunakan kuantum dot-silika berukuran 80 nm (a) dan berukuran 180 nm (b).

Pada gambar 6 terlihat bahwa intensitas emisi kuantum dot dengan nanopartikel Au NPs lebih tinggi daripada intensitas kuantum dot tanpa nanopartikel

Au NPs. Intensitas kuantum dot dengan ukuran 80 nm (sampel A0, A1-1 dan A1-2) lebih tinggi daripada intensitas kuantum dot dengan ukuran 180 nm (sampel B), B1-1 dan B1-2). Hal ini dikarenakan agregasi dari kuantum dot KD@Silika dengan ukuran 80 lebih tinggi dibandingkan dengan kuantum yang berukuran 180 nm, sehingga intensitasnya lebih tinggi. Pada semua sampel, terlihat dengan jelas, bahwa nanopartikel Au NPs sangat memiliki pengaruh besar dalam peningkatan emisi kuantum dot. Peningkatan ini terjadi karena dua faktor utama yaitu keselarasan emisi kuantum dot (puncak pada panjang gelombang 560 nm) dengan puncak absorpsi nanopartikel Au NPs (pada panjang gelombang 527 nm), serta kuantum dot dengan nanopartikel Au NPs sejauh kurang lebih 10 nm akibat pelapisan kuantum dot dengan lapisan silika dalam bentuk bulatan-bulatan silika.



Gambar 7. Intensitas rata-rata emisi kuantum dot untuk semua sample

Dari Gambar 7, terlihat bahwa untuk kuantum dot dengan ukuran 80 nm, terjadi peningkatan emisi sebesar 32,5% saat kuantum dot diletakkan diatas lapisan nanopartikel Au NPs dengan waktu deposisi 1 jam. Peningkatan yang cukup nyata terlihat dari emisi kuantum dot dengan nanopartikel Au NPs berkonsentrasi tinggi (sampel B1-2), sekitar 89,7%. Sedangkan untuk kuantum dot berukuran 180 nm, peningkatan emisi terjadi sebesar 35,9% untuk nanopartikel berkonsentrasi rendah, dan 52,6% untuk nanopartikel berkonsentrasi tinggi.

4. Kesimpulan

Telah dibuat kuantum dot dengan lapisan silika dengan teknik emulsi mikro dan nanopartikel Au NPs. Pengaruh plasmon dari nanopartikel Au NPs sangat membantu peningkatan emisi kuantum dot hingga hampir 90%. Konsentrasi nanopartikel kuantum dot juga sangat mempengaruhi peningkatan emisi kuantum dot. Penelitian ini membuat peluang aplikasi kuantum dot koloid CdSe untuk dapat diaplikasikan sebagai bagian dari divais fotonik. Penelitian kedepan dapat diarahkan untuk meneliti pengaruh posisi relatif antara nanopartikel Au NPs dengan kuantum dot.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Prof. Yong-Hoon Cho dari Korea Advanced Institute of Science and Technology, yang telah memberikan masukan dan kesempatan bagi penulis untuk melakukan sebagian kegiatan penelitian ini di laboratoriumnya.

Daftar Acuan

- [1] Salvador, M. R., Graham, M. W. and Scholes, G. D., Exciton-phonon coupling and disorder in the excited states of CdSe colloidal quantum dots, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 184709.
- [2] Nga, P. T., Chinh, V. D., Linh, P. T., Cuong, K. C., Hanh, V. T. H. and Nghia, N. X., The temperature effect on photoluminescence properties of CdSe/ZnS quantum dots, *Advances in Natural Sciences* 10(2), (2009) 167-174.
- [3] Silica encapsulation of toluene soluble quantum dots with high photostability, Isnaeni, Jin LH, Cho YH, *J Colloid Interface Sci.* 395 (2013) 45-49.
- [4] Li-Hua Jin, Song-Mei Li, Yong-Hoon Cho, Enhanced detection sensitivity of pegylated CdSe/ZnS quantum dots-based prostate cancer biomarkers by surface plasmon-coupled emission, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 33, Issue 1, 15 (2012) 284–287
- [5] Ling Xu, Kunji Chen, Hatim Mohamed El-Khair, Minghai Li, Xinfan Huang, Enhancement of band-edge luminescence and photo-stability in colloidal CdSe quantum dots by various surface passivation technologies, *Applied Surface Science* 172 (2001) 84-88
- [6] Koichi Okamoto, Saurabh Vyawahare, and Axel Scherer, Surface-plasmon enhanced bright emission from CdSe quantum-dot nanocrystals, *J. Opt. Soc. Am. B/Vol.* 23, No. 8/A (2006) 1674-1678
- [7] T. J. Lin, W. J. Chuang, Soofin Cheng and Y. F. Chen, Enhancement of emission from CdSe quantum dots induced by propagating surface plasmon polaritons, *Appl. Phys. Lett.* 94, (2009) 173506
- [8] Masih Darbandi, Ralf Thomann, and Thomas Nann, Single Quantum Dots in Silica Spheres by Microemulsion Synthesis, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 5720-5725